

**Chemische Gasphasenabscheidung: Ein Verfahren
zur Erzeugung heterogenkatalytisch aktiver
Oberflächen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
am Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Bernhard Unrecht
aus Passau

Hamburg 2001

Gutachter: Prof. Dr. J. Heck
Prof. Dr. H.-D. Amberger
Mündliche Prüfung: 1. August 2001

Schwester Gertrude Heilmeier

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1998 bis Dezember 2000 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Professor Heck, für die Überlassung des spannenden Themas und die Diskussionen und Anregungen, ohne die ein solches Unterfangen nicht möglich wäre.

Die Glasbläser Thorsten Roth und Jens Köster haben mir nicht nur mit der spontanen Umsetzung selbst kompliziertester Wünsche in Glas, sondern auch mit dem richtigen Werkzeug zur richtigen Zeit immer zur Seite gestanden.

Den Kollegen im Arbeitskreis Katrin, Maik, Timo, Tony, Olli, Lars, Andreas, Markus, Thomas, Björn, Gemma, Sven und Marc danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die meist reibungslose Zusammenarbeit. Meinem Vorgänger Flo gilt mein Dank für viele Einweisungen und „Online“-Hilfen.

Den vielen Mitarbeitern am Institut und am gesamten Fachbereich möchte ich für all das danken, das sie zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Nicht unerwähnt bleiben sollen all die Studenten, die mich als Assistent im Praktikum immer wieder daran erinnern haben, daß Chemie sehr viel mit Neugierde und Lust am Ausprobieren, aber auch viel mit Fluchen zu tun hat.

Meinen Eltern gebührt der Dank für die fortwährende, großzügige Unterstützung einer Sache, die ihnen nie wirklich ganz geheuer war.

Meinem Mentor, Professor Klar, sei an dieser Stelle für viele einwandfrei rezitierte Gedichte, manches Becherglas voll guter Tropfen und die rechte Portion Gelassenheit gedankt.

Und ohne Dagmar wäre es wohl nie soweit gekommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
1.1	Chemische Gasphasenabscheidung in Mikrogaskapillaren.....	8
1.2	TiO ₂ – ein universell einsetzbarer Halbleiter.....	8
1.3	Zielsetzung.....	10
2	Theoretische und apparative Grundlagen	11
2.1	Der CVD-Prozeß.....	12
2.1.1	Precursorverbindungen.....	13
2.1.2	Reaktionen in der Gasphase.....	14
2.1.3	Wachstumsprozesse.....	14
2.1.4	Desorption.....	16
2.2	CVD-Reaktoren.....	17
2.2.1	Reaktordesign.....	18
2.2.2	Strömungsverhältnisse und Reaktionsbedingungen im CVD-Prozeß.....	20
2.2.2.1	Reaktionslimitiertes Schichtwachstum.....	21
2.2.2.2	Transportlimitiertes Schichtwachstum.....	21
2.2.2.3	Diffusions- und reaktionslimitiertes Schichtwachstum.....	22
3	CVD-Anlage zur Beschichtung von Mikrokapillaren	24
3.1	Strömungs- und Abscheidebedingungen in Mikrokapillaren.....	26
3.2	Heterogene Gas-Feststoffkatalyse.....	27
3.2.1	Thermische Heterogenkatalyse.....	28
3.2.2	Photochemische Heterogenkatalyse.....	28
3.3	Präparation der Kapillaren.....	30
4	Beschichtungen mit TiO₂	33
4.1	Verfahrensweise.....	33
4.1.1	Wahl des Precursors.....	37
4.2	Beschichtung von Quarzwollfasern mit TiO ₂	38
4.2.1	Versuchsablauf.....	38
4.2.2	Ergebnisse.....	38
4.2.3	Morphologie der entstandenen Schichten.....	40

4.3	Innenbeschichtung von Glaskapillaren mit TiO ₂	46
4.3.1	Der Abscheideprozeß in Mikroglaskapillaren.....	47
4.3.2	Verlauf der Zersetzung von TTIP.....	50
4.3.3	TiO ₂ -Schichten in Mikroglaskapillaren.....	55
4.4	Vergleich mit Literaturergebnissen.....	58
5	Metalloberflächen in Mikroglaskapillaren.....	60
5.1	Erzeugung dünner Rhodiumschichten.....	60
5.2	Erzeugung dünner Palladiumschichten.....	65
5.3	Versuche zur Erzeugung von Rutheniumschichten.....	72
6	Heterogene Photokatalyse an TiO₂-Oberflächen.....	73
6.1	Die elektronische Anregung von Halbleitern.....	73
6.2	Die Lage der Bandkante in TiO ₂	74
6.3	Adsorption an TiO ₂ -Oberflächen.....	75
6.3.1	Adsorption von Wasser an TiO ₂ -Oberflächen.....	75
6.3.2	Wasserstoffadsorption.....	76
6.3.3	Photoadsorption von Sauerstoff an TiO ₂	76
6.4	Photokatalytische Ethanoloxidation an TiO ₂ -Oberflächen.....	77
6.4.1	Ethanoloxidation in TiO ₂ -beschichteten Quarzfasern.....	78
6.4.2	Ethanoloxidation an TiO ₂ -beschichteten Mikroglaskapillaren.....	83
6.5	Photochemische Oxidation von 1-Buten an TiO ₂ -Oberflächen.....	85
6.5.1	Oxidation von 1-Buten an TiO ₂ -beschichteten Quarzfasern.....	86
6.5.2	Oxidation von 1-Buten in TiO ₂ -beschichteten Glaskapillaren.....	91
6.6	Heterogene Photoreduktionen an TiO ₂ -Oberflächen.....	93
6.6.1	Photokatalytische Reduktionsreaktionen an Quarzwolle und in Glaskapillaren.....	94
7	Heterogene Katalyse an Metalloberflächen.....	96
7.1	Photokatalytische Reaktion von H ₂ und O ₂ an Rhodiumschichten.....	96
7.2	Photokatalyse versus Thermische Katalyse.....	101
7.3	Oxidation von CO an Rhodiumoberflächen.....	107
7.4	Oxidation von 1-Buten an Rhodiumoberflächen.....	111

7.5	Hydrogenierung von CO an Rhodiumoberflächen.....	115
8	Zusammenfassung.....	119
8.1	Erzeugung und Charakterisierung von TiO ₂ -Schichten.....	119
8.2	Photokatalyse an TiO ₂ -Oberflächen.....	120
8.3	Abscheidung und Charakterisierung von Rhodium und Palladium in Kapillaren.....	120
8.4	Katalyse an Metalloberflächen in Mikrokapillaren.....	121
9	Experimenteller Teil.....	126
9.1	Beschichtung mit TiO ₂	126
	9.1.1 Beschichtung der Quarzwollfasern.....	126
	9.1.2 Beschichtung von Glaskapillaren.....	127
9.2	Beschichtung mit Rhodium und Palladium.....	128
9.3	Untersuchung der erzeugten Schichten.....	128
9.4	Durchführung der Katalyseversuche.....	128
9.5	Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien.....	129
10	Literaturverzeichnis	130

Publikationsliste

Lebenslauf

1 Einleitung

1.1 Chemische Gasphasenabscheidung in Mikroglaskapillaren

Die Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) stellt ein modernes Verfahren dar, Oberflächen von Trägermaterialien mit funktionellen Schichten zu belegen ^[1]. Dabei werden Precursorverbindungen durch verschiedene Arten der Energiezufuhr am Ort ihrer Abscheidung aus der Gasphase zersetzt und bilden eine gut anhaftende, homogene Oberfläche auf dem Substrat. Im Idealfall beinhalten die Precursorverbindungen bereits die konstituierenden Elemente der gewünschten Schicht. Die Abscheidung aus der Gasphase ermöglicht die Beschichtung von Bauteilen, die auf anderen Wegen nicht oder nur sehr schwer möglich wäre. So ist es mit Hilfe von CVD-Methoden gelungen, eine Beschichtungsapparatur zu entwickeln, die die Innenbeschichtung von Glaskapillaren mit verschiedenen Metallen und Metalloxiden ermöglicht ^[2]. Mikrokapillaren können bei der Untersuchung heterogenkatalytischer Reaktionen als Mikroreaktoren verwendet werden. Sie garantieren bei einem optimalen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sehr lange Kontaktzeiten an den katalytisch aktiven Oberflächen bei gleichzeitig ressourcenschonendem geringsten Verbrauch der verwendeten Reagenzien. Das Substrat Glas ist darüber hinaus gut geeignet, neben thermisch induzierten Katalysereaktionen auch photochemisch induzierte Reaktionen in Kapillaren zu untersuchen.

1.2 TiO_2 – ein universell einsetzbarer Halbleiter

Seit Fujishima et al. 1972 die elektrochemische Wasserspaltung an TiO_2 -Elektroden entdeckt haben ^[3], reißt das Interesse der internationalen Forschergemeinde an dem Halbleitermaterial, das unser Leben bis in die Zahnpasta hinein begleitet, nicht mehr ab.

Die Vielseitigkeit der Einsatzmöglichkeiten von TiO_2 zeigt sich eindrucksvoll in der Bandbreite des Forschungsinteresses: es reicht vom Einsatz in der Mikroelektronik über die Photovoltaik bis hin zur Abwasserreinigung und der Entwicklung selbstreinigender Beschichtungen auf Glasfassaden. In allen diesen Einsatzgebieten werden die verschiedensten Anforderungen an TiO_2 gestellt.

So ist es seine hohe Dielektrizitätskonstante, die es für den Einsatz in der Halbleitertechnik interessant macht. Mit Hilfe von TiO_2 lassen sich Transistoren immer kleinerer Dimensionen

und damit immer größerer Leistungsfähigkeit produzieren. Die Anforderungen an das Dielektrikum bestehen dabei – ähnlich wie bei Siliziumdioxid – hauptsächlich in der Reinheit und strukturellen Homogenität des erzeugten Produktes ^[4-7].

Für die Selbstreinigung von Glasfassaden sind Oberflächen, deren Hydrophilie leicht steuerbar ist, von großem Wert; TiO₂ besitzt entsprechende Eigenschaften ^[8-13].

Die Anwendung von TiO₂ in der Abwasserreinigung stellt gänzlich andere Anforderungen an das Halbleitermaterial. Hier benötigt man für die photochemische Zersetzung chlorierter Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und den entsprechenden Mineralsäuren Partikel mit großer spezifischer Oberfläche und hoher Oberflächenaktivität. Es kommen daher für den Einsatz in der Abwasserreinigung TiO₂-Nanopartikel sowie rauhe Schichten in Betracht ^[14-21]. Einen weiteren Forschungsschwerpunkt bildet die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie. TiO₂-Schichten spielen dabei als lichteinfangendes Halbleitermaterial eine wesentliche Rolle. Die Erforschung und Entwicklung der für die Photovoltaik entscheidenden Eigenschaften von TiO₂ stehen hier im Vordergrund ^[22-40].

Neben der Flüssig/Fest-Photokatalyse in wässrigen Abwassersuspensionen spielt die Gas/Feststoff-Photokatalyse an TiO₂-Oberflächen eine zentrale Rolle in den Forschungsbemühungen; zum einen bei der Beseitigung von Luftschadstoffen und gasförmigen Abfallstoffen ^[41-49], zum anderen bei der Synthese wichtiger Chemikalien mit Hilfe von Lichtenergie ^[50]. Es gibt darüber hinaus Bemühungen CO₂ an TiO₂-Oberflächen zu einfachen organischen Verbindungen zu reduzieren und damit Wege zur künstlichen anorganischen Photosynthese zu eröffnen ^[51-53].

Eine Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten von TiO₂-Oberflächen stellt die gezielte Dotierung ihrer Oberfläche mit Edelmetallen wie Platin, Palladium, Rhodium oder Ruthenium dar. Diese als Strong Metal Support Interaction (SMSI) bezeichneten Wechselwirkungen zwischen Metallen der Platingruppe und reduzierbaren Halbleitern wie TiO₂ steigern unter anderem die Aktivität bei der Hydrogenierung von CO ^[54-61].

Diese Anwendungen und Forschungsgebiete stellen sehr unterschiedliche Anforderungen an die Materialeigenschaften von TiO₂. Die Zahl der verschiedenen Darstellungswege ist entsprechend groß. Sie reichen von einfachen Hydrolyseverfahren ^[62] über technisch aufwendige Hydrolyse mit anschließenden Sinterprozessen ^[63,64] bis hin zur variantenreichen Abscheidung von TiO₂ durch Verfahren der Chemischen Gasphasenabscheidung ^[2, 66-82]. Durch Variation der Prozeßbedingungen und -reaktoren im CVD-Prozeß wird in erster Linie

versucht, die Abscheidung von TiO_2 hinsichtlich der gewünschten Eigenschaften zu optimieren.

1.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, TiO_2 -Oberflächen in Mikrokapillaren zu erzeugen, sowie diesen Mikroreaktor für die Untersuchung photokatalytischer Redoxreaktionen an Gas/Festkörper-grenzflächen zu nutzen. Weiter soll der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Schichtbeschaffenheit aufgeklärt werden. Zum Vergleich werden auf ähnlichen Wegen auf Quarzwoollfasern erzeugte TiO_2 -Schichten auf ihre photokatalytischen Eigenschaften untersucht. Bei dem Mikroreaktor handelt es sich um Glaskapillaren mit einem Innendurchmesser von 50 – 200 μm , die mit Hilfe eines CVD-Verfahrens mit TiO_2 beschichtet werden. Darüber hinaus soll eine Methode gefunden werden, UV-Licht effizient in die erzeugten TiO_2 -Schichten einzukoppeln und die photokatalytische Wirksamkeit verschiedener Gas/Festkörperreaktionen zu untersuchen. Da die Charakterisierung und Untersuchung dünner Schichten in Kapillaren nicht oder nur sehr unzureichend möglich ist, soll ein Verfahren entwickelt werden, das den zerstörungsfreien Zugang zu den erzeugten Schichten ermöglicht. Desweiteren soll in dieser Arbeit versucht werden, kontrolliert geringste Mengen verschiedener Metalle auf dem Weg der chemischen Gasphasenabscheidung auf vorhandene TiO_2 -Oberflächen abzuscheiden, ihre Struktur und Zusammensetzung zu untersuchen und ihre mögliche Beeinflussung der photokatalytischen Aktivität aufzuklären. Im letzten Teil der Arbeit werden thermisch und photochemisch katalysierte Umsetzungen an Metalloberflächen in Glaskapillaren untersucht.

2 Theoretische und apparative Grundlagen

Die Chemische Gasphasenabscheidung dient dazu, aus gasförmigen, molekularen Vorstufen dünne Schichten verschiedener Festkörper definierter Zusammensetzung auf unterschiedlichen Substraten zu erzeugen ^[83]. Sie unterscheidet sich dabei von der Physikalischen Dampfabcheidung (Physical Vapour Deposition, PVD) im wesentlichen in zwei Dingen: zum einen verwendet das PVD Verfahren chemische Elemente als Vorstufen (Precursor) für die Erzeugung von Schichten. Sie werden verdampft oder zerstäubt und scheiden sich an einem anderen Ort als dünne Schicht auf einem Träger ab. Im CVD-Prozeß werden chemische Verbindungen in die Gasphase gebracht, zum Ort ihrer Abscheidung transportiert und dort durch verschiedene Arten der Energiezufuhr (*vide infra*) in der Gasphase oder auf der Substratoberfläche zersetzt. Dabei scheidet sich das schichtkonstituierende Produkt auf dem Substrat ab; die bei der Zersetzung gebildeten Nebenprodukte werden im Gasstrom abtransportiert (vgl. Abbildung 1).

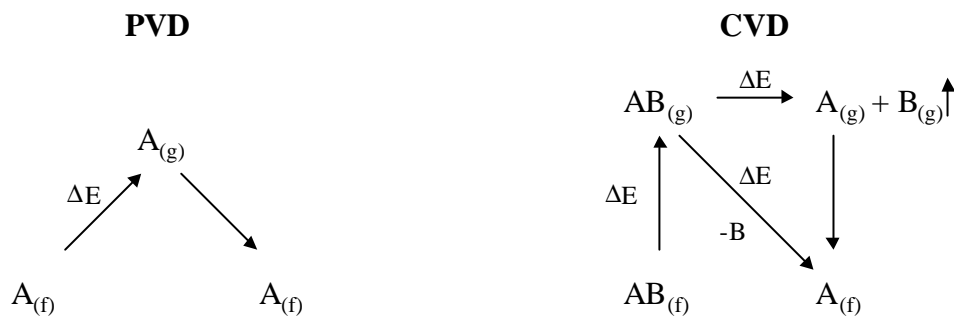


Abbildung 1: Schematische Darstellung PVD versus CVD

Zum anderen arbeitet das PVD-Verfahren zwangsläufig im thermodynamischen Gleichgewicht. Das heißt es findet beim PVD-Prozeß keine chemische Reaktion statt, die den Energieinhalt des gesamten Systems verändert. Die Energie, die notwendig ist, beispielsweise ein Metall zu verdampfen, muß beim PVD-Verfahren vollständig von Außen zugeführt werden.

Dies ist beim CVD-Prozeß zwar möglich aber nicht zwingend. Durch den Einsatz von Einkomponenten-Organometallprecursor kann auch eine kinetische Prozeßführung erreicht werden. Dabei befindet sich die Precursorverbindung in einem thermodynamisch metastabilen Zustand, der über eine - im Vergleich zur reinen Substanz – geringe Aktivierungsenergie zum Zerfall in andere metastabile Phasen oder thermodynamisch stabile Produkte führt. Es ist also nicht notwendig, die gesamte Produktbildungsenergie von außen zuzuführen.

2.1 Der CVD-Prozeß

Die chemische Gasphasenabscheidung läßt sich in mehrere Teilschritte zerlegen ^[84]. In einem ersten Schritt wird ein Precursor verdampft und im gasförmigen Zustand an eine Substratoberfläche transportiert. Die Abscheidung eines gewünschten Produkts auf dem Substrat kann auf zwei Wegen erfolgen. Auf dem ersten Weg finden beim Precursortransport Gasphasenreaktionen statt, bei denen der Precursor in reaktive Zwischenstufen zerfällt. Diese adsorbieren am Substrat und reagieren dort zum gewünschten Produkt sowie weiteren Nebenprodukten weiter.

Beim zweiten Weg adsorbiert der Precursor unzersetzt am Substrat und zerfällt erst an der Oberfläche durch Energiezufuhr vollständig in das gewünschte Produkt und etwaige Nebenprodukte. Diese desorbieren in beiden Fällen von der Oberfläche und werden abtransportiert. Die an der Substratoberfläche haftenden Produktteilchen bilden durch Diffusion an der Oberfläche auf verschiedenen Wegen im Laufe des Beschichtungsprozesses einen dichten, homogenen Film (vgl. Abbildung 2) .

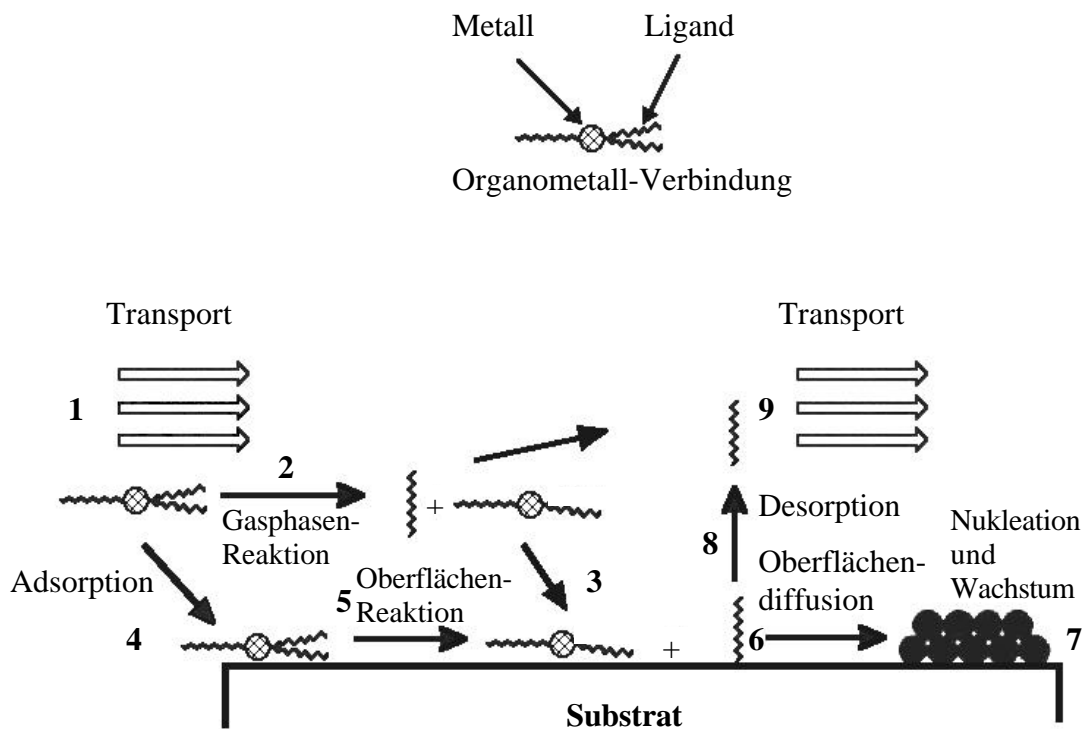


Abbildung 2: Die verschiedenen Phasen während eines CVD-Prozesses ^[84]

2.1.1 Precursorverbindungen

Das CVD-Verfahren stellt somit einige wesentliche Anforderungen an die Precursormoleküle. Sie müssen unzersetzt gut verdampfbar sein und nach Möglichkeit flüssig, um die Reproduzierbarkeit der Reaktionsbedingungen zu erleichtern. Sie sollten –besonders für technische Anwendungen - billig und in hoher Reinheit verfügbar sein. Darüber hinaus sollten sie nicht giftig und leicht handhabbar (nicht pyrophor etc.) sein. Neben hoher thermischer Stabilität sollte eine saubere Zersetzung möglich sein, ohne die Schicht zu verunreinigen.

Die klassische CVD benutzt kinetisch inerte Precursorverbindungen, die aufgrund hoher Aktivierungsenergien hohe Prozeßtemperaturen erfordern. Diese liegen meist nahe am thermodynamischen Gleichgewicht und beschränken die Produktbildung auf thermodynamisch stabile Phasen.

Als ideale Precursorsubstanzen haben sich dabei Organometallverbindungen erwiesen. Im Gegensatz zur klassischen CVD, bei der binäre Elementhalogenide im Gemisch mit anderen Reaktionsgasen einen Mehrkomponentenprecursor bilden, handelt es sich bei der Organometall-CVD (OMCVD) um organometallische Einkomponentenprecursor, die eine große strukturelle und stoffliche Vielfalt aufweisen. Ihre kinetische Labilität erlaubt niedrige Aktivierungsenergien bei der Zersetzung, das heißt, es sind substratschonende Prozeßbedingungen möglich, die fern vom thermodynamischen Gleichgewicht liegen. Daher ist die Abscheidung metastabiler Phasen möglich.

Bei der Verwendung von Organometallprecursoren kann man darüber hinaus die Stöchiometrie der zu erzeugenden Phase bereits bei der Synthese des Precursors berücksichtigen (Einkomponentenprecursor). Die bekannten Abbauwege beispielsweise von Alkylmetallverbindungen wie β -Hydrideliminierung ermöglichen eine gute Vorhersage der Produktzusammensetzung sowie möglicher Abbauprodukte (vgl. Abbildung 3).

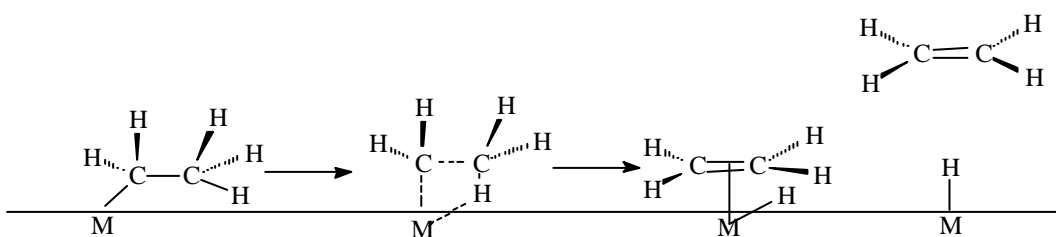


Abbildung 3: Mechanismus der β -Hydrideliminierung an einer Oberfläche ^[83].

Der Transport des Precursorgases zur Substratoberfläche soll möglichst homogen und kontinuierlich geschehen. Dazu müssen Auslegung und Art des Reaktors mit den Strömungseigenschaften gut koordiniert und kontrolliert werden (*vide infra*).

2.1.2 Reaktionen in der Gasphase

Bevor ein Precursormolekül auf die Substratoberfläche trifft, ist es möglich, daß sich bereits in der Gasphase chemische Reaktionen abspielen. Dies kann zu erhöhter Filmreinheit und -homogenität führen, wenn sich durch die Reaktion eine aktivierte Precursorverbindung bildet. Gasphasenreaktionen können aber auch zu Verunreinigungen der gebildeten Schichten führen, falls Spaltprodukte in Schichten inkorporiert werden. Die Wahrscheinlichkeit unkontrollierter und somit unerwünschter Nebenreaktionen vor der Substratoberfläche steigt mit zunehmendem Precursorpartialdruck und steigender Abscheidetemperatur durch eine erhöhte Stoßfrequenz. Durch Arbeiten im Hochvakuum läßt sich über die Erhöhung der mittleren freien Weglänge die Wahrscheinlichkeit für unerwünschte Gasphasenreaktionen minimieren. Dies geht allerdings zu Lasten der Abscheidegeschwindigkeit.

2.1.3 Wachstumsprozesse

Sobald das Precursormolekül auf der Substratoberfläche adsorbiert ist, kann es zu einer Wachstumsstelle diffundieren. Die Diffusion wird von der Art des Precursors, dem Zufluß an neuem Precursor und somit vom Partialdruck des Precursors, von der Substrattemperatur, von der Oberflächenstruktur des Substrats sowie von der Geschwindigkeit möglicher Oberflächenreaktionen bestimmt ^[84].

Die Art des Schichtwachstums hängt von der Oberflächendiffusion des adsorbierten Precursors ab. Man kann vereinfachend drei verschiedene Möglichkeiten beim Schichtwachstum unterscheiden. Oberflächendefekte und Diffusion zwischen den Schichten werden dabei vernachlässigt. Die Schichtbildung wird im wesentlichen von Wechselwirkungen zwischen Substrat und wachsender Schicht sowie von der Thermodynamik der Adsorption und der Kinetik des Kristallwachstums bestimmt ^[83].

— Beim *Schicht- oder Franck-van der Merve-Wachstum* ist die Wechselwirkung zwischen Substratoberfläche und abgeschiedenen Atomen größer als die Wechselwirkung zwischen den abgeschiedenen Atomen. Es kommt daher zuerst zur Ausbildung einer monomolekularen

Schicht auf dem Substrat, bevor auf den Schichten das Wachstum neuer Schichten beginnt (vgl. Abbildung 4a). Dabei nimmt die Größe der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schichten bis auf einen bestimmten Wert monoton ab, der vom jeweiligen Material vorgegeben ist. Allerdings ist dieser Abfall anfangs bei oberflächennahen Schichten stärker als gegen Ende, bei weiter von der Oberfläche entfernt liegenden Schichten. Es ist auch möglich, daß eine zweite Schicht auf der ersten aufwächst, noch bevor die Substratoberfläche vollständig bedeckt ist. Dieses gleichzeitige Wachstum mehrerer Schichten hängt von der Keimbildungsgeschwindigkeit und der Wachstumsgeschwindigkeit der Schichten ab.

— Das *Stranski-Krastanow* oder *Schicht- und Inselwachstum* hängt sehr stark von der Natur des Substrates und der Abscheidetemperatur ab. Zunächst scheidet sich auf dem Substrat eine Monoschicht des Produktes ab, deren Struktur von der Substratoberfläche vorgegeben ist. Diese erste Schicht ist sehr fest an das Substrat gebunden. Im weiteren Verlauf ist der weitere Aufbau „gespannter“ Schichten aber energetisch ungünstiger, als das Wachsen von Inseln, bei denen die Bindungsverhältnisse denen des Bulkmaterials entsprechen. Die Folge ist ein Aufbau von Inseln auf schon abgeschiedenen Schichten (vgl. Abbildung 4b).

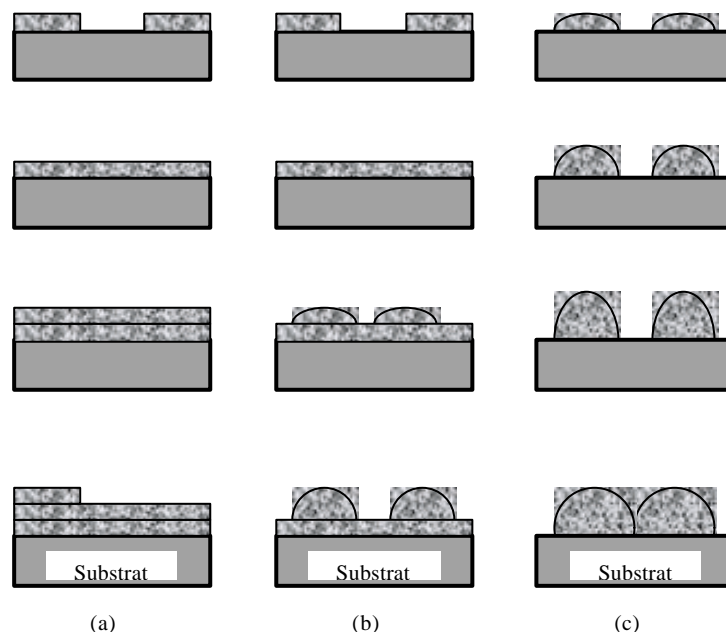


Abbildung 4: Verschiedene Schichtwachstumsarten ^[83]

— Beim *Insel- oder Volmer-Weber Wachstum* ist die Wechselwirkung der Schichtmoleküle von vorneherein stärker als diejenige zwischen Substrat und Schichtmolekülen. Es bilden sich

von Anfang an Inseln von Schichtmolekülen, die als Keime für das weitere Wachstum der Schicht dienen (vgl. Abbildung 4c).

2.1.4 Desorption

Die Desorption der Folgeprodukte aus der Zersetzung der Ligandhülle und ihr Abtransport aus dem Reaktionsraum stellen die letzten Schritte des CVD-Prozesses dar. Die Sauberkeit der erzeugten Schicht hängt dabei entscheidend von den Zersetzungsreaktionen der Precursormoleküle und der Größe der Wechselwirkungen zwischen Substratoberfläche bzw. wachsender Schicht und den beim Precursorzerfall gebildeten Nebenprodukten ab. Je größer diese Wechselwirkungen sind, um so schwerer werden Nebenprodukte desorbieren und um so größer sind die Schichtverunreinigungen.

2.2 CVD-Reaktoren

CVD-Reaktoren unterscheiden sich neben ihrer Größe und Auslegung wesentlich in der Art der Energiezufuhr für den Zersetzungsprozeß. Er kann thermisch (pyrolytisch), photoinduziert oder plasmainduziert durchgeführt werden.

Thermische Reaktionsführung bedeutet, daß ein Substrat so stark erhitzt wird, bis sich auf seiner Oberfläche Precursorzersetzungsreaktionen abspielen. Der Temperaturbereich variiert dabei von Raumtemperatur bis zu Temperaturen von 1000°C. Die Vorteile dieser Methode liegen in den großen Wachstumsgeschwindigkeiten, die sich erreichen lassen, den großen Flächen, die sich auf diese Weise beschichten lassen, sowie in der Möglichkeit epitaktischen Schichtwachstums. Dies ergibt sich aus der hohen Oberflächenbeweglichkeit der gebildeten Schichtbausteine bei den vorherrschenden Temperaturen. Die hohen Temperaturen können allerdings auch dazu führen, daß Precursormoleküle mit Substratmolekülen reagieren oder interdiffundieren, was zu undefinierten Schichtgrenzen und damit zu veränderten elektronischen und physikalischen Eigenschaften führen kann. Darüber hinaus erleichtern hohe Prozeßtemperaturen die Zersetzung des Precursors schon vor dem Adsorbieren. Die daraus resultierende Vielfalt an reaktiven Zwischenstufen kann die Schichtbildung negativ beeinflussen.

Von photolytischer oder photounterstützter Abscheidung spricht man, wenn Licht zur Zersetzung des Precursors und damit zum Aufbau der Schicht verwendet wird. Als Lichtquellen werden in erster Linie Laser verwendet. Sie bieten die Möglichkeit, definierte Strukturen auf Substraten abzuscheiden. Dies stellt auch den größten Vorteil gegenüber der pyrolytischen Abscheidung dar. Die Unterscheidung zwischen Pyrolyse und Photolyse fällt bei der Verwendung von Laserlicht nicht leicht, da die Lichtenergie des Lasers auf der Substratoberfläche in Wärme umgewandelt werden kann, um dann adsorbierte Precursormoleküle quasipyrolytisch zu spalten. Man spricht bei diesem Verhalten von photounterstützter Gasphasenabscheidung.

Die Photolyse der Precursormoleküle meint Vorgänge, bei denen Precursorkomplexe Licht absorbieren und im Anschluß ein Bindungsbruch einer Metall-Ligandbindung stattfindet. Das derart angeregte Molekül kann dann in weiteren Zerfallsprozessen zur Schichtbildung auf dem Substrat beitragen.

Schwierigkeiten bei der Prozeßführung können dadurch auftreten, daß durch die Anregung unterschiedlicher elektronischer Übergänge im Precursormolekül durch verschiedene Wellenlängen des eingestrahlt Lichts unterschiedliche Zerfallsprozesse auftreten, die unterschiedliche Produkte zur Folge haben. Das gleiche Problem kann entstehen, wenn Precursormole-

küle in der Gasphase oder im adsorbierten Zustand angeregt werden. Der letzte Aspekt kann auch die Haftung der Schicht erheblich beeinflussen.

Plasmaunterstützte Abscheidung oder Elektronenstrahlabscheidung nutzt als Energiequelle Elektronen, die in einem elektrischen Feld beschleunigt werden und durch Stöße mit Precursormolekülen diese anregen. Dabei kommt es zu einer Glimmentladung. Das Substrat liegt nahe der Elektrode oder stellt sogar selbst die Elektrode dar. Die plasmagestützte Abscheidung benötigt einerseits ein so gutes Vakuum, daß eine stabile Glimmentladung möglich wird; andererseits muß der Druck groß genug sein, um eine zur Abscheidung hinreichend große Stoßwahrscheinlichkeit mit den Precursormolekülen zu garantieren. Bei den Stößen der Elektronen mit Gasmolekülen werden vor allem Radikale erzeugt, da Dissoziationsenergien der Precursormoleküle geringer sind als ihre Ionisierungsenergien. Der Anteil an Radikalen und Ionen verglichen zur Gesamtgasmenge ist sehr klein. Die Schichten werden allerdings von Radikalen gebildet, die auf die Oberfläche treffen. Damit wird das Schichtwachstum entscheidend von der Radikalbildungsgeschwindigkeit bestimmt. Der entscheidende Vorteil dieser Abscheidemethode liegt in den relativ zur Pyrolyse geringen Abscheidetemperaturen von ca. 300°C.

Dagegen stehen aber einige Nachteile: So ist es beinahe unmöglich, Vorhersagen über das chemische Verhalten einer Precursorsubstanz im Plasma zu machen, selbst wenn das thermodynamische Verhalten bekannt ist. Es finden bei der Glimmentladung zu viele Reaktionen, wie Dissoziation, Anregung oder Ionisierung statt, um einen bestimmten Zersetzungsweg aufklären zu können. Ein weiterer Nachteil ist die ineffiziente Zersetzung des Precursorgases. Nur ein kleiner Teil der eingesetzten Menge wird zu einer Schicht umgesetzt, der weitaus größere Teil verläßt den Reaktionsraum ungenutzt.

2.2.1 Reaktordesign

Dem Reaktordesign gebührt bei der Durchführung von Beschichtungsversuchen besondere Aufmerksamkeit, da der Aufbau und die Betriebsweise eines CVD-Reaktors entscheidenden Einfluß auf die Qualität der erzeugten Schichten haben ^[83].

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Typen von thermischen CVD-Reaktoren: den Heißwandreaktor und den Kaltwandreaktor.

Beim Heißwandreaktor werden nahezu der gesamte Reaktor und das in ihm befindliche Substrat von außen über einen Ofen auf die Abscheidetemperatur erhitzt. Das Precursorgas

strömt durch den Reaktor und wird zersetzt. Die Zersetzungsprodukte verlassen den Reaktor hinter der Reaktionszone (vgl. Abbildung 5).

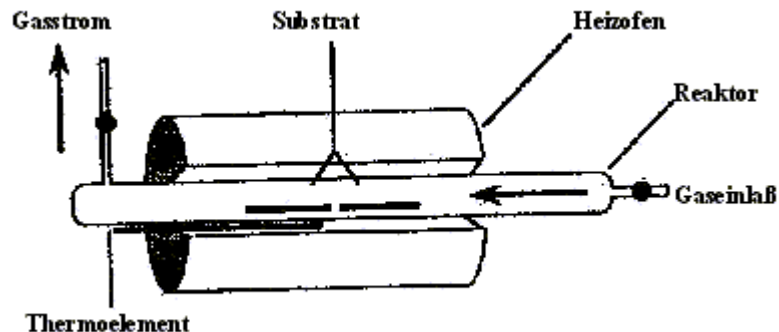


Abbildung 5: Schemazeichnung eines Heißwandreaktors ^[83]

Die Vorteile dieses Reaktortyps liegen in seiner einfachen Handhabbarkeit, der großen Variationsmöglichkeiten bezüglich Druck und Temperatur sowie der großen Vielfalt der verwendbaren Substrate.

Seine einfache Bauweise macht den Heißwandreaktor für die Anwendung im Labormaßstab sehr beliebt, bringt allerdings auch eine Reihe von Nachteilen mit sich. Durch die gleichmäßige Erwärmung von Reaktor und Substrat findet nicht nur auf dem Substrat die gewünschte Abscheidung statt, sondern auch an den Reaktorwänden. Diese Abscheidungen können von den Wänden fallen und die Substratoberfläche kontaminieren. Die Abscheidebedingungen können sich durch Oberflächenreaktionen oder Gasphasenreaktionen während einer Beschichtung so verändern, daß Versuche nicht mehr reproduzierbar sind. Darüber hinaus lassen sich in Heißwandreaktoren für gewöhnlich keine kinetischen Untersuchungen durchführen, da die Reaktionsbedingungen nicht exakt determiniert werden können.

Heißwandreaktoren finden daher überwiegend in der Precursortestung Anwendung, wo es darum geht, schnell und billig festzustellen, ob sich eine Verbindung als Precursorsubstanz eignet. Man kann Heißwandreaktoren auch zur Untersuchung von Zersetzungsprodukten verwenden: Aufgrund ihrer großen Oberfläche werden Precursorverbindungen oftmals vollständig zersetzt. Dies erleichtert ihre Untersuchung.

Kaltwandreaktoren ermöglichen die Abscheidung von Schichten auf einer beheizten Substratoberfläche. Die gesamte restliche Anlage bleibt auf Umgebungstemperatur. Dies führt dazu,

daß Stofftransportvorgänge einen wesentlich größeren Einfluß auf die Schichtstruktur bzw. die Abscheidecharakteristika bekommen und damit der Reaktorgestaltung ein ungleich größeres Gewicht zufällt, als das bei Heißwandreaktoren der Fall ist. Es gibt dementsprechend eine große Vielfalt an Kaltwandreaktorvarianten, die zu beschreiben im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit nicht möglich ist. Es soll hier nur festgehalten werden, daß sich Kaltwandreaktoren besser für kinetische Untersuchungen eignen.

2.2.2 Strömungsverhältnisse und Reaktionsbedingungen im CVD-Prozeß

Um das Zusammenspiel von (Precursor-) Chemie und (Strömungs-) Mechanik beim CVD-Prozeß besser verstehen zu können, ist es notwendig, beide Teilgebiete möglichst genau zu trennen und ihre Abhängigkeiten voneinander herauszufinden. So ist es zwar möglich, gleiche Schichten mit unterschiedlichen Precursorsubstanzen zu erzeugen, indem man die Abscheidebedingungen variiert; man kann aber mit ein und demselben Precursor durch Variation der Reaktorgeometrie, des Precursoreinlasses und anderer Faktoren auch unterschiedliche Schichten erzeugen. Im folgenden sollen dazu die Strömungsverhältnisse sowie die Reaktionsbedingungen auf ihren Einfluß auf die Schichtstrukturen hin untersucht werden.

Eine wichtige Größe in der Reaktionskinetik ist die Reaktionsgeschwindigkeit und die sie beeinflussenden bzw. bestimmenden Faktoren. Beim CVD-Prozeß entspricht die Wachstumsgeschwindigkeit einer Schicht der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion. Das Schichtwachstum wird dabei in Schichtdickenveränderung pro Zeiteinheit gemessen.

Wie oben bereits erläutert, läßt sich der CVD-Prozeß in einzelne Teilschritte zerlegen. Für das Schichtwachstum kommen im wesentlichen drei Schritte in Betracht: der Eintritt von Precursorgas in den Reaktionsraum, der Transport des Gases zum Reaktionsort (Substratoberfläche) sowie die Oberflächenreaktionen der Precursormoleküle. Da diese Schritte nacheinander erfolgen, ist der langsamste zugleich der wachstumsbestimmende Schritt. Entsprechend spricht man von transportlimitiertem Wachstum, wenn der Precursorzufuß den langsamsten Schritt darstellt. Diffusionslimitiertes Wachstum bedeutet, daß der Weg des Precursormoleküls aus der Diffusionsgrenzschicht an die Substratoberfläche am langsamsten vonstattengeht. Beim reaktionslimitierten Schichtwachstum stellt der Zerfall des Precursors an der Substratoberfläche den langsamsten Schritt dar.

2.2.2.1 Reaktionslimitiertes Schichtwachstum

Bestimmen die Oberflächenreaktionen die Schichtwachstumsgeschwindigkeit, so spricht man von reaktionslimitiertem Schichtwachstum. Die maximale Wachstumsgeschwindigkeit v einer Schicht ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie:

$$v = \frac{\alpha P_s V_m}{\sqrt{2 p m_r k_b T}} = \frac{\alpha_0 P_s V_m e^{\frac{-E_a}{RT}}}{\sqrt{2 p m_r k_b T}} \quad (\text{Gl. 1})$$

v ist direkt proportional zum Precursorpartialdruck P_s , der über der Substratoberfläche herrscht, sowie zum Volumen V_m , das ein abgeschiedenes Precursormolekül einnimmt. α stellt eine dimensionslose Größe dar, die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge zusammenfaßt und deren Wert Aufschluß über den reaktiven Anteil von Stößen mit der Oberfläche gibt. α setzt sich aus dem Produkt einer Stoffkonstante α_0 und einem exponentiellen Term zusammen, der die Abhängigkeit von der Temperatur T an der Oberfläche und der Aktivierungsenergie E_a beschreibt. In der Regel ist α sehr viel kleiner als 1, das heißt nur sehr wenige Stöße der Precursormoleküle mit der Substratoberfläche führen zu Reaktionen. Die Größe von α läßt sich über das Precursordesign steuern. α stellt zugleich ein Maß für die zu erwartende Güte einer Schicht dar; je näher der Wert von α an 1 liegt, umso größer sind in der Regel die Verunreinigungen der abgeschiedenen Schichten. Herrscht über der Substratoberfläche ein geringerer Druck als der Partialdruck des Precursors im Verdampfersystem, so liegt transport- oder diffusionslimitiertes Schichtwachstum vor.

2.2.2.2 Transportlimitiertes Schichtwachstum

Transportlimitiertes Schichtwachstum findet man häufig bei Precursorverbindungen mit geringem Partialdruck, hohen Substrattemperaturen und geringem Gesamtdruck. Die hohen Reaktionstemperaturen führen zu einem großen Precursorumsatz; der geringe Gesamtdruck sorgt für eine schnelle Diffusion der Precursormoleküle an die Substratoberfläche. Außerdem spielt die Art des Reaktors eine große Rolle. Bei Heißwandreaktoren ist die Abscheidefläche in der Regel so groß, daß alle in den Reaktionsraum gelangenden Teilchen schnell an einer Wand zersetzt werden. Damit stellt der Precursorzufluß den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

Für die Schichtwachstumsgeschwindigkeit gilt:

$$v = \frac{FM}{A\mathbf{r}} \quad (\text{Gl. 2})$$

F = Precursorzufluß [mol/s]

M = Molgewicht der abgeschiedenen Substanz [g/mol]

A = beheizte Fläche [cm²]

\mathbf{r} = Dichte der erzeugten Schicht [g/cm³].

Aus obiger Gleichung geht hervor, daß die Abscheiderate unabhängig vom Gesamtdruck in der Anlage und der Substrattemperatur ist.

2.2.2.3 Diffusions- und reaktionslimitiertes Schichtwachstum

Die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion begrenzt dann das Schichtwachstum, wenn der Precursorzufluß ausreichend groß und die Diffusion der Teilchen an die Substratoberfläche schnell genug ist. Diese Situation liegt bei großem Precursorpartialdruck, großen Precursordurchflußraten, niedriger Substrattemperatur, geringem Gesamtdruck und kleiner Substratoberfläche (Kaltwandreaktor) vor. Für das Schichtwachstum v gilt bei Annahme einer Oberflächenreaktion erster Ordnung entsprechend:

$$v = kC_rV_m \quad (\text{Gl. 3})$$

k = Reaktionskonstante

C_r = Konzentration der Reaktanden an der Substratoberfläche

V_m = Volumen eines Schichtmoleküls

Da die Reaktionskonstante exponentiell mit der Temperatur wächst, führt beim reaktionslimitierten Schichtwachstum eine Temperaturerhöhung zu einem exponentiellen Anstieg in der Wachstumsgeschwindigkeit der erzeugten Schicht. Ein solcher Zusammenhang kann also zur Überprüfung der Art der Wachstumsbeschränkung dienen. Über die Precursorkonzentration C_r besteht eine lineare Abhängigkeit des Schichtwachstums vom Precursorpartialdruck.

Nahezu temperaturunabhängig ist das diffusionskontrollierte Schichtwachstum. Gemäß Gleichung 4a führt Temperaturerhöhung über eine erhöhte thermische Bewegung nur zu einem geringen Anstieg des Diffusionskoeffizienten D und entsprechend zu einer geringen Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit. Ihre Abhängigkeit vom Precursorpartialdruck ist hingegen die gleiche wie beim reaktionslimitierten Schichtwachstum. Zur Unterscheidung kann eine Erhöhung des Gesamtdruckes dienen. Während diese auf das reaktionslimitierte Schichtwachstum keinen Einfluß hat, bewirkt sie beim diffusionskontrollierten Wachstum eine Vergrößerung der Diffusionsgrenzschicht und damit eine Verlangsamung der Wachstumsgeschwindigkeit.

$$v = \frac{V_m DC_r}{L} \quad (\text{Gl. 4})$$

D = Diffusionskoeffizient

L = Diffusionsgrenzschicht

$$D = D_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (\text{Gl. 4a})$$

D_0 = Diffusionskoeffizient bei Standardbedingungen

P_0 = Gesamtdruck bei Standardbedingungen

T_0 = Temperatur bei Standardbedingungen

Die OMCVD-Technik ermöglicht es also, dünne Festkörperfilme in reproduzierbare Weise mit hohen Wachstumsgeschwindigkeiten zu erzeugen. Hohe Reinheit, konstante Zusammensetzung und uniforme Filmdicke über beliebige Flächen (komplexe dreidimensionale Strukturen) sind genauso hervorzuheben wie die gute Haftung und gute Steuerbarkeit der erzeugten Mikrostrukturen in Korngrößenverteilung, Korngrenzen und Kristallinität. Die Oberflächenmorphologie, insbesondere die Rauheit spielen dabei eine besondere Rolle. Neben der ausgezeichneten Beschichtungskonformität und der Möglichkeit, ortsselektiv zu beschichten, bietet die OMCVD-Technik die Möglichkeit, Materialien zu gewinnen, die mit keiner anderen Methode zu realisieren ist; als Beispiel seien neue, metastabile Phasen oder Legierungen genannt.

3 CVD-Anlage zur Beschichtung von Mikrokapillaren

Bei der im Arbeitskreis Heck entwickelten Anlage zur Innenbeschichtung von Mikroglaskapillaren ^[2] handelt es sich um einen Heißwand CVD-Reaktor, dessen Reaktor gleichzeitig als Substrat dient. Die Anlage besteht aus drei Teilen: einem Feinvakuumteil, einer Reaktorzone und einem Hochvakuumteil (vgl. Abbildung 6). Im Feinvakuumteil werden Precursorsubstanzen verdampft, im Reaktor thermisch zersetzt und im Hochvakuumteil werden die Zersetzungsprodukte analysiert. Die Druckdifferenz zwischen Feinvakuum und Hochvakuum erzeugt den Precursorgasstrom.

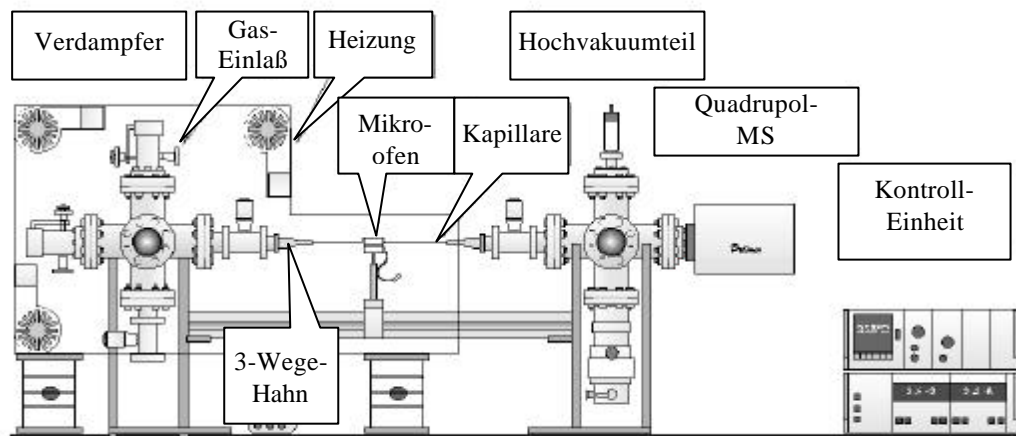


Abbildung 6: CVD-Anlage zur Beschichtung von Mikrokapillaren

Der Feinvakuumteil setzt sich aus einem Edelstahldoppelkreuzrohr mit sechs Anschlüssen zusammen. Je zwei dieser Anschlüsse sind mit fein justierbaren Gasdosierventilen versehen, an einer Seite ist eine Drehschiebervakuumpumpe über ein Ventil angeschlossen, an einem Ausgang befindet sich eine Piranidruckmeßeinrichtung und ein Anschluß führt über ein Ventil zur Reaktionszone. Diese besteht aus einem Drei-Wege-Hahn, einem Keramikofen, der auf einem elektronisch gesteuerten Verfahrtschiff periodisch bewegt werden kann, einer Glaskapillare und einem Glaszylinder, der in ein weiteres Ventil zum Hochvakuumteil mündet. Auch dieser besteht aus einem Edelstahldoppelkreuz, an das eine Turbomolekularpumpe, ein Quadrupolmassenspektrometer, eine Piranidruckmeßröhre, ein Kaltkathodendruckmeßkopf und ebenfalls ein Gasdosierventil angebaut sind.

Zur Beschichtung von Glaskapillaren mit einem Innendurchmesser von 50 bis 200µm werden Kapillarstücke von durchschnittlich 180mm Länge zwischen dem Drei-Wege-Hahn und einem Glaszylinder eingeklebt. Bei dem Kleber handelt es sich um einen Zweikomponentenkleber

auf Epoxidharzbasis, der innerhalb weniger Stunden aushärtet, vakuumdicht und bis 200°C temperaturstabil ist.

Über das dritte, noch offene Ende des Drei-Wege-Hahnes kann die Precursorsubstanz an das Vakuumsystem angeschlossen werden und befindet sich in unmittelbarer Nähe zur Kapillare. Um den Dampfdruck des Precursors entsprechend verändern zu können, können der Feinvakuumteil sowie die Reaktionszone mit Radialventilatoren bis zu 100°C erwärmt werden. Die Precursorsubstanz wird im Feinvakuum verdampft und gelangt über den Drei-Wege-Hahn in die Kapillare. Diese wird auf einer Strecke von 60 bis 80mm von einem 25mm langen zylindrischen Keramikofen zyklisch auf Temperaturen bis zu 580°C beheizt (vgl. Abbildung 7). Der Ofen besteht aus einem Keramikzylinder mit einem Durchmesser von 30mm und einer Bohrung von 5mm. Er ist nach einer Seite hin geöffnet, so daß er leicht seitlich über die zu beheizenden Kapillaren geschoben werden kann. Beheizt wird der Ofen über einen Konstantan-Heizdraht, der den gesamten Keramikkörper durchzieht. Dadurch wird eine gleichmäßige Erwärmung des Substrates gewährleistet. Die Temperatursteuerung erfolgt über ein Thermoelement.

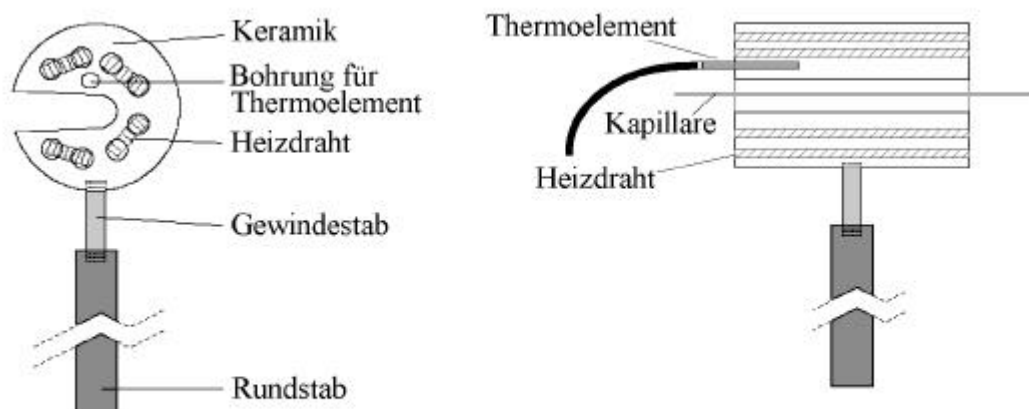


Abbildung 7: Keramikofen für die Beschichtung von Mikrokapillaren

Die Vorschubgeschwindigkeit sowie die Temperatur des Ofens richtet sich nach der Art des Precursors. An der Wand der Kapillare wird der Precursor zersetzt. Die Zersetzungsprodukte gelangen in den Hochvakuumteil und werden dort mit einem Quadrupolmassenspektrometer analysiert. So ist es möglich, den Zersetzungsprozeß permanent zu verfolgen.

3.1 Strömungs- und Abscheidebedingungen in Mikrokapillaren

Die als Heißwandreaktoren eingesetzten Mikrokapillaren zeigen im Vergleich zu konventionellen Heißwandreaktoren einige Unterschiede: Aufgrund ihres geringen Durchmessers (50 – 200 μm) besitzen sie einen erheblichen Strömungswiderstand, was dazu führt, daß bei den benutzten Randbedingungen (Feinvakuum auf der einen und Hochvakuum auf der anderen Seite) molekulare Strömungsbedingungen herrschen. Die Mittlere freie Weglänge L der Precursormoleküle ist wesentlich größer als die Abmessungen einer Kapillare ^[85]:

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} n d^2} \quad (\text{Gl. 5})$$

L = Mittlere freie Weglänge

n = Teilchendichte

d = Moleküldurchmesser

Die Stoßhäufigkeit der Moleküle untereinander ist sehr klein gegenüber der Stoßhäufigkeit der Moleküle mit der Reaktorwand. Die physikalischen Eigenschaften der Wände (Form, Rauigkeit etc.) bestimmen den Strömungswiderstand. Für den Teilchenstrom Q gilt ^[86,87]:

$$Q = c v_a \frac{a^3}{l} (P_2 - P_1) \quad (\text{Gl. 6})$$

Q = Teilchenstrom

v_a = mittlere Teilchengeschwindigkeit; $v_a = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}}$

a = Durchmesser der Kapillare

l = Länge der Kapillare

P = Druck an den Enden der Kapillare

Da innerhalb der Kapillare keine Diffusion der Precursormoleküle an die Reaktorwände stattfindet und die Precursorzersetzung hinreichend schnell abläuft, gelten für das Schichtwachstum transportlimitierte Wachstumsbedingungen. Daher ist es nötig, den Heizofen während der Beschichtung periodisch an der Kapillarwand entlang zu fahren, da bei Verwendung eines stationären, aber längeren Ofens nur an der Precursoreinlaßseite Abscheidung

stattfinden würde. Eine weitere Besonderheit des Kapillarreaktors ist die große Druckdifferenz entlang der Hauptachse. Während an der Kapillareinlaßseite ein Druck von wenigen Millibar herrscht, beträgt er an der Auslaßseite weniger als 10^{-5} mbar. Für die Beschichtung muß man dabei allerdings berücksichtigen, daß die Beschichtung aus technischen Gründen nicht über die gesamte Kapillarlänge erfolgt, sondern nur in einem „Kernbereich“ von bis zu 80mm; die Gesamtlänge der Kapillare beträgt dabei bis zu 180mm, so daß durchschnittlich 50mm an beiden Enden subtrahiert werden müssen. Die Druckdifferenz innerhalb der Beschichtungszone ist also wesentlich geringer als die oben angegebene. Da der Abscheidereaktor gleichzeitig als Mikroreaktor für die Heterogenkatalyse eingesetzt wird, ist es günstig, ihn in seiner gesamten Fläche zu beschichten. Der gesamte Reaktor stellt also zugleich das Substrat dar.

3.2 Heterogene Gas-Feststoffkatalyse

Zur Heterogenkatalyse wird die oben beschriebene Beschichtungsanlage als kontinuierlich arbeitender Rohrreaktor verwendet. Im Feinvakuumrezipienten werden die Edukte (meistens zwei Komponenten) in beliebigen Verhältnissen gemischt. Dabei ist es wichtig, den Gesamtdruck im Feinvakuumteil nicht über 10mbar ansteigen zu lassen, da sonst die Druckdifferenz zum Hochvakuumteil so groß würde, daß ein Betreiben des Massenspektrometers nicht mehr möglich wäre. Zugleich bleibt das Massenspektrometer die einzige Analysemethode, da es nicht möglich ist, Reaktionsprodukte in Substanz in verwertbarem Umfang zu gewinnen. Durch die hochempfindliche massenspektrometrische Analyse der Reaktionsprodukte wird die ressourcenschonende Verwendung kleinster Mengen im nmol-Bereich möglich. Darin liegt einer der großen Vorteile dieses Mikroreaktorsystems. Darüber hinaus ermöglicht das Arbeiten bei geringem Druck, Substanzen, die bei Normalbedingungen flüssig sind, als Gase zu nutzen. Weiter besitzen Mikrokapillaren ein sehr günstiges Verhältnis von Volumen zu Oberfläche, das die Kontaktzeiten der einzelnen Reaktanden mit der reaktiven Oberfläche erheblich vergrößert.

Zum anderen zwingt der apparative Aufbau dazu, bei geringem Druck zu arbeiten, was zu Umsatz- und Ausbeuteverlusten führt. Dennoch ist es prinzipiell möglich, den Kapillarreaktor auch bei Normaldruck oder sogar im Überdruckbereich zu betreiben. Lediglich die technische Ausführung der Produktanalyse müßte geändert werden. Reaktionen bei erhöhtem Druck lägen zudem näher an Realbedingungen für technische Anwendungen aller Art und es wäre wahrscheinlich möglich, Reaktionspartner in Substanz zu isolieren.

Vom Feinvakuumrezipienten gelangen die Edukte über ein Ventil in den Reaktionsraum. Dort können sie sowohl thermisch als auch photochemisch an den verschiedenen Schichten angeregt werden. Die Reaktionsprodukte werden im Hochvakuumteil massenspektrometrisch analysiert.

3.2.1 Thermische Heterogenkatalyse

Zur thermischen Anregung von Reaktionen in beschichteten Glaskapillaren wird der oben beschriebene Keramikofen verwendet. Er kann bis zu Temperaturen von 580°C eingesetzt werden. Darüber hinaus steht ein Ofen von 100mm Länge zur Verfügung, der den gesamten beschichteten Bereich einer Kapillare permanent beheizen kann.

3.2.2 Photochemische Heterogenkatalyse

Zur photochemischen Gas-Festkörperkatalyse wird Licht aus einer Quecksilberhochdruckdampflampe über einen Lichtwellenleiter gebündelt auf die entsprechenden Oberflächen geleitet. Bei der photochemischen Anregung besteht die Hauptschwierigkeit darin, das verwendete UV-Licht möglichst verlustarm auf die Oberflächen zu bringen. Für die Bestrahlung von Quarzwollfasern werden diese in ein Quarzglasröhrchen eingebracht. Sie können dann von außen bestrahlt werden (vgl. Abbildung 8).

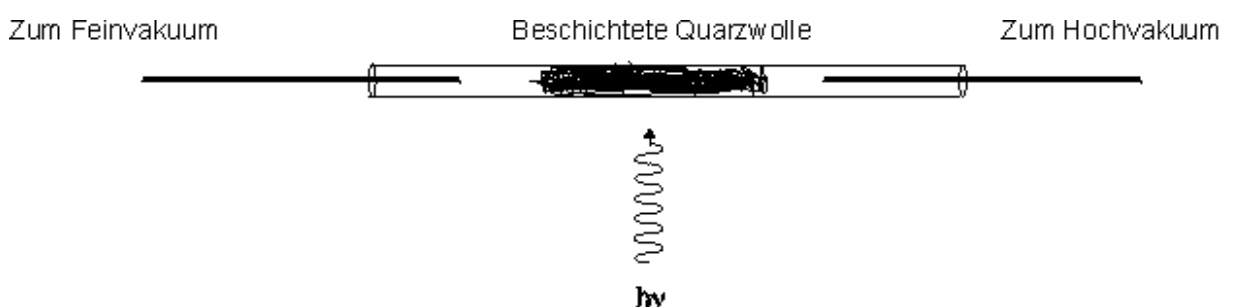


Abbildung 8: Bestrahlung von beschichteter Quarzwolle mit UV-Licht

Die Bestrahlung von Oberflächen in Glaskapillaren stellt andere Anforderungen an die Bestrahlungsgeometrie.

Zur optimalen Ausbeutung des eingestrahnten Lichts macht man sich die Unterschiede in den optischen Dichten des Substrats und der aufgetragenen Schichten zunutze. Strahlt man UV-Licht auf die Stirnfläche der bis zu 2,5mm starken Kapillaren, so wird es vom optisch „dünnere“ Medium Glas in die optisch dichtere Beschichtung gebrochen und dort geführt. Das heißt die Stirnfläche der Kapillare wirkt als Fokussierlinse, die Licht einfängt und in das Innere der Kapillare leitet. (vgl. Abbildung 9 und Abbildung 10)

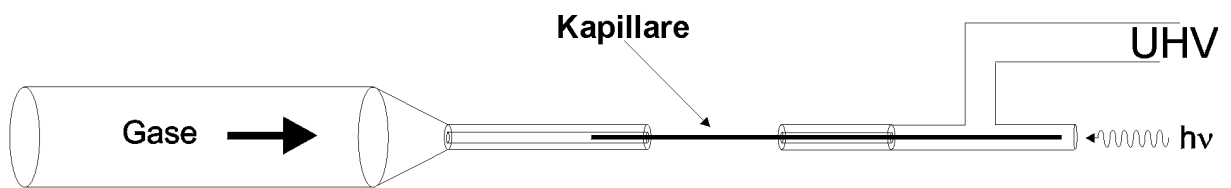


Abbildung 9: Bestrahlung einer Kapillare mit UV Licht

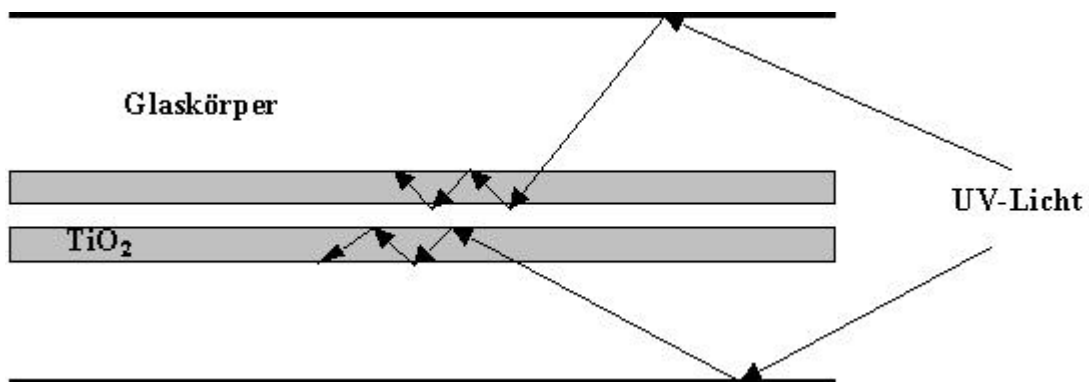


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Lichtweges innerhalb einer TiO₂-beschichteten Kapillare. Zur Veranschaulichung werden die Proportionen von Schichtdicke und Wandstärke der Kapillare nicht korrekt wiedergegeben

3.3 Präparation der Kapillaren

Zur Untersuchung der erzeugten Schichten in den Mikrokapillaren, ist es nötig, diese Oberflächen von Außen zugänglich zu machen. Dazu werden die Kapillaren entlang ihrer Längsachse geteilt. Aufgrund ihres – im Verhältnis zum Gesamtdurchmesser – sehr kleinen Innendurchmessers von nur 50 bis 200 μm (vgl. Abbildung 11), verhalten sich die Kapillaren nicht wie Glasrohre, sondern wie massive Glasstangen.

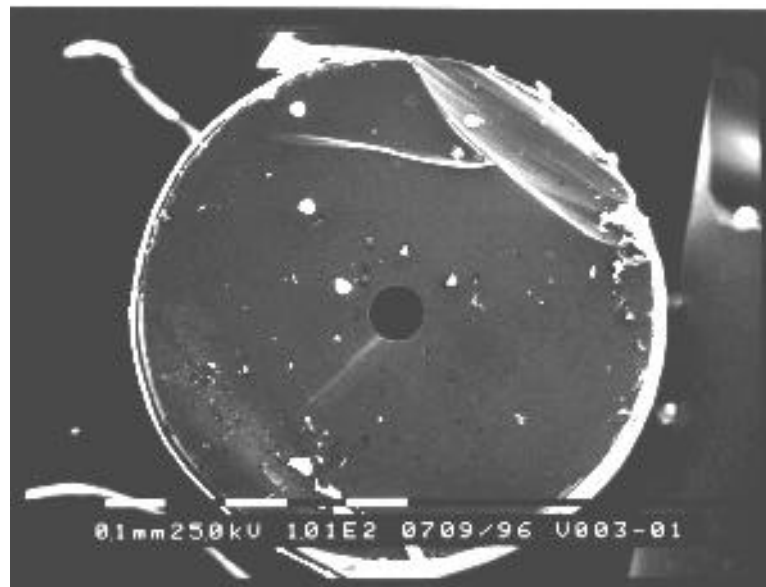


Abbildung 11: Stirnfläche einer unbehandelten Kapillare

Ein kontrolliertes Aufbrechen entlang ihrer Hauptachse ist deshalb unmöglich. Man muß den Glaskörper vor dem Zerschlagen soweit verkleinern, daß ein Aufbrechen ohne großen Kraftaufwand zu bewerkstelligen ist. Dazu werden die Kapillaren von zwei gegenüberliegenden Seiten bis auf 30 – 50 μm an ihre Höhlung hin abgeschliffen und dann mit Hilfe einer Klinge gespalten. Die beschichteten Kapillaren werden dazu zunächst in Stücke von 40 – 60mm Länge gebrochen. Um sie für den späteren Schleifvorgang abzudichten, werden sie an den Enden verklebt. Im Anschluß daran befestigt man die Kapillarstückchen mit Hilfe von Siegelack auf einem Glasplättchen. Auf einer 20x20cm großen Glasplatte werden sie dann mit Glasschleifmittel abgeschliffen. Die einseitig beschliffene Kapillare wird durch Erhitzen des Siegelacks von ihrer Unterlage gelöst, um die Längsachse gedreht, und wieder auf dem Glasplättchen festgeklebt. Nach der Wiederholung des Abschleifvorganges erhält man ein Glasstäbchen von nahezu rechteckigem Profil, dessen Breite bei 300 bis 400 μm liegt (vgl. Abbildung 12).

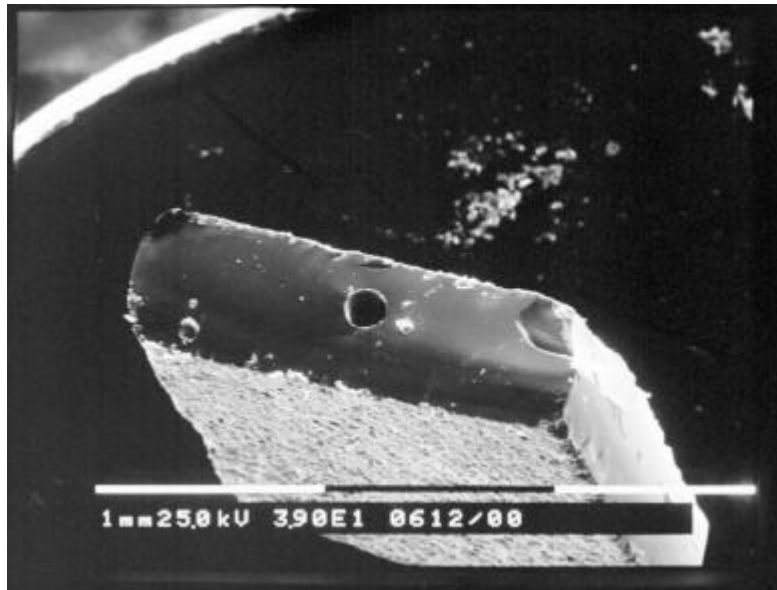


Abbildung 12: Stirnfläche einer beschliffenen Kapillare

Zum Spalten dieses Rechteckprofils reicht nun eine einfache Stahlklinge aus, zumal die Oberfläche des Glases vom Schleifmehl aufgeraut ist. Zum Zerteilen wird die Kapillare nochmals in Stücke von etwa 10mm Länge zerkleinert und auf einer Metallplatte über einer Einkerbung gespalten (vgl. Abbildung 13).

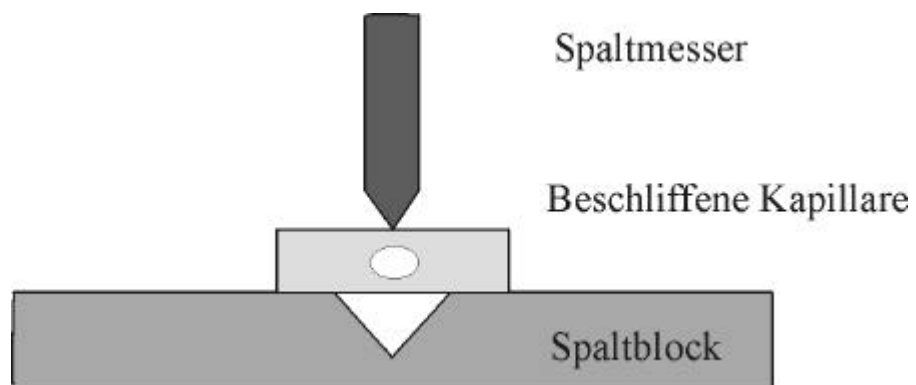


Abbildung 13: Schemazeichnung der Kapillarspaltvorrichtung

Als Ergebnis erhält man Kapillarahälften, deren innere Oberflächen für elektronenmikroskopische Untersuchungen und EDX-Analysen zur Verfügung stehen (vgl. Abbildung 14).

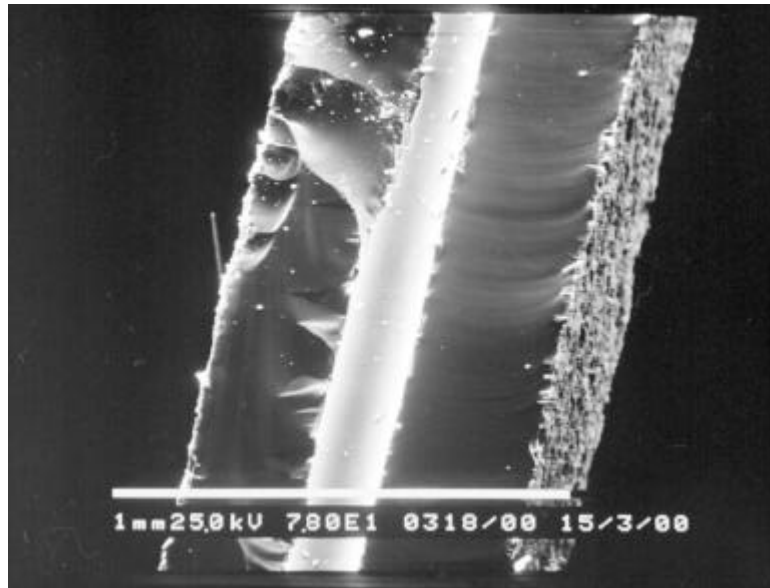


Abbildung 14: Blick auf eine gespaltene Kapillare mit Beschichtung aus TiO_2

4 Beschichtungen mit TiO₂

4.1 Verfahrensweise

Je nach beabsichtigter Verwendung von TiO₂-Oberflächen, bieten sich verschiedene Methoden zur Erzeugung dieser Oberflächen an. Zur Untersuchung heterogenkatalytischer Prozesse an TiO₂-Nanopartikeln in wässrigen Lösungen wie dem Abbau von halogenierten Kohlenwasserstoffen, werden TiO₂-Nanopartikel eingesetzt ^[14,15]. Als Referenzsubstanz hat sich dabei in der Literatur TiO₂-Pulver „Degussa P-25“ etabliert ^[62]. Es besteht zu 70% aus Anatas, der Modifikation, der die besten katalytischen Eigenschaften zugeschrieben werden und zu 30% aus Rutil, der thermodynamisch stabileren TiO₂-Modifikation, der allerdings schwächere Katalyseeigenschaften nachgesagt werden ^[51]. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt bei Degussa P-25 30nm. Die mittlere Oberfläche liegt bei 50m²/g.

Im Labor lassen sich TiO₂-Partikel vergleichbarer Größe und Zusammensetzung durch die Hydrolyse verschiedener Titanverbindungen (TiCl₄, Ti(OiPr)₄, Ti(OEt)₄) herstellen (Sol/Gel Verfahren). Je nach technischer Umsetzung erhält man Teilchen unterschiedlicher Größe und Modifikation ^[62].

TiO₂-Nanopartikel, die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, können entweder in Suspension oder als fester Film auf verschiedene Substrate wie Objekträger, Quarzwolle oder Metallplättchen aufgetragen werden. In fixierter Form werden sie in der heterogenen Gas-Festphasenkatalyse eingesetzt. Der größte Vorteil dieser Darstellungsmethode liegt in der Möglichkeit, Nanopartikel und damit deren veränderte physikalischen Eigenschaften zu nutzen. Daneben bedarf es keines großen apparativen Aufwands, diese Nanoteilchen darzustellen.

Im Gegensatz dazu ermöglichen die CVD-Methoden zur Abscheidung von TiO₂ eine große Bandbreite unterschiedlicher Morphologien und durch die Wahl entsprechender Substrate auch die Möglichkeit von epitaxial aufwachsenden Schichten ^[88].

Aufgrund der Vielzahl der bekannten CVD-Verfahren zur Darstellung von TiO₂-Oberflächen ist es nicht möglich, im Rahmen dieser Arbeit einen kompletten Überblick zu geben. Es soll aber versucht werden, die wichtigsten Methoden und ihre Auswirkungen auf die Schichtbeschaffenheit zu erläutern.

Die Variationsmöglichkeiten, die sich bei der Erzeugung dünner TiO₂-Schichten bieten, erstrecken sich auf die Wahl des Precursorsystems (Ein- oder Mehrkomponentenprecursor),

der Substrate, des Reaktors und der Reaktionsbedingungen. Letztere bestehen in erster Linie in der Variation des Precursortransports, der Abscheidetemperatur sowie des Reaktionsdruckes. Darüber hinaus spielt die Dicke der abgeschiedenen Schichten eine große Rolle bei der gefundenen Morphologie und Modifikation.

Die in der Literatur beschriebenen CVD-Verfahren zur Erzeugung von TiO_2 -Schichten sind keinen Klassifizierungen oder Strukturierungen zugänglich. Jede Methode arbeitet mit einer speziellen Versuchsanordnung und einer singulären Abstimmung von Substrat, Beschichtungstemperatur, Beschichtungsdauer, Precursor und Reaktionsbedingungen. Die einzige Gemeinsamkeit besteht in der thermischen Induktion der Abscheidung sowie der nahezu einheitlichen Verwendung von Tetraisopropylorthotitanat (TTIP) als Einkomponentenprecursor.

Goossens et al. arbeiten bei Normaldruck; zum Precursortransport wird Stickstoff eingesetzt. Als Reaktionsgemisch fungiert eine Mischung aus TTIP, TiCl_4 , Wasser und Sauerstoff, die in verschiedenen Verhältnissen auf SnO_2 -Substraten zur Reaktion gebracht werden. Die Abscheidetemperaturen liegen bei 300°C bis 400°C . Die Dicke der abgeschiedenen Schichten erreicht 15 bis $150\mu\text{m}$. Als Besonderheit fällt auf, daß als Precursor eine Mischung aus TTIP und TiCl_4 verwendet wird. Diese Maßnahme erhöht die Rauigkeit der erzeugten Oberflächen ^[65].

In Abbildung 15 sind einige dieser TiO_2 -Oberflächen als REM-Aufnahmen zu sehen. Die Formen der gebildeten TiO_2 -Oberflächen reichen je nach Abscheidebedingungen von einer „Rasenfläche“ (Bild A) über das Aufwachsen von „Blättern“ (Bild B) bis hinzu fraktalen Formen wie sie in Bild C zu sehen sind.

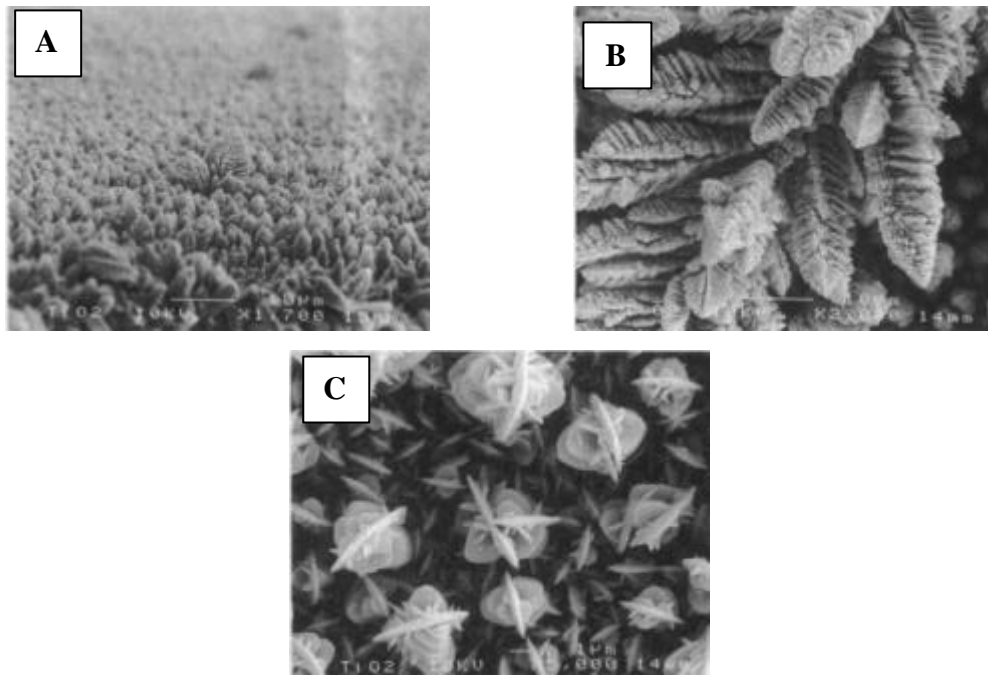


Abbildung 15: TiO₂-Oberflächen aus TTIP, TiCl₄, H₂O und O₂: Bild A: TTIP und TiCl₄ im Verhältnis 2:3, H₂O-Partialdruck 50mbar, Substrattemperatur 300°C, Beschichtungsdauer: 2 Stunden. Bild B: Beschichtungsdauer 3 Stunden, sonst gleiche Bedingungen wie in Bild A. Bild C: Substrat-temperatur 400°C, Beschichtungsdauer 1 Stunde, sonst gleiche Bedingungen wie in Bild A ^[65].

Auch Takahashi et al. ^[79,80] verwenden für ihre Versuche Stickstoff als Trägergas. Als Reaktanden werden allerdings nur TTIP und Sauerstoff benutzt. Die Abscheidetemperaturen liegen bei 400 bis 500°C; der Reaktionsdruck beträgt 6mbar. Als Substrat wird Glas benutzt. Die Schichtdicken erreichen Werte zwischen 10 und 20µm. Die erzeugten Schichten ähneln den „Rasenbildern“ von Goossens, die Kristallmodifikation an den Spitzen ist allerdings Rutil.

Lee et al. ^[67] erzeugen bei ihren Versuchen ausschließlich Anatasoberflächen. Auch hier wird TTIP mit Stickstoff als Trägergas bei 400 bis 500°C und 1,3mbar auf Glassubstraten thermisch zersetzt. Die Schichtdicken liegen wegen der kürzeren Beschichtungszeiten bei wenigen Mikrometern. Die REM- und AFM-Aufnahmen zeigen klar voneinander getrennte Kristallite, die aus einem kompakten Untergrund herauswachsen (vgl. Abbildung 16).

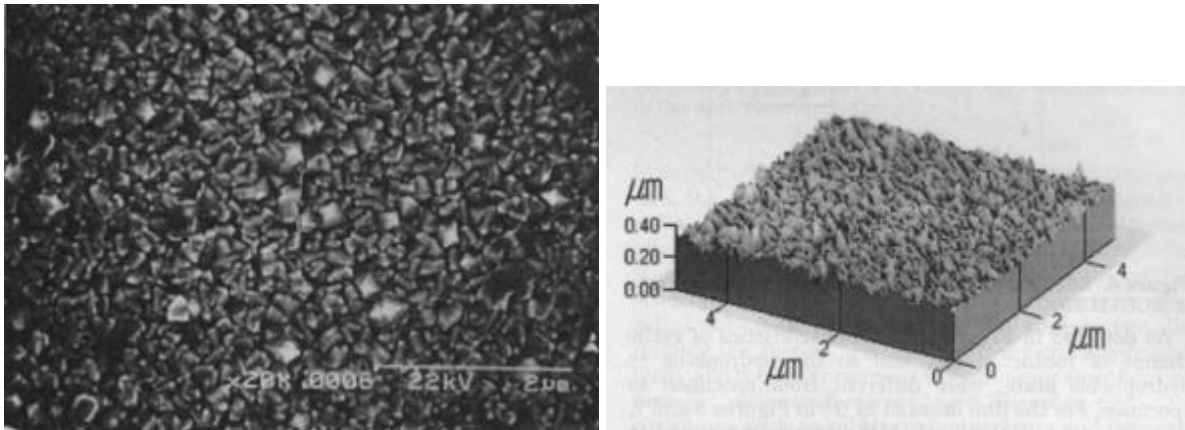


Abbildung 16: REM-Aufnahme einer TiO₂-Schicht bei 400°C abgeschieden (links); AFM-Aufnahme der gleichen Schicht (rechts) ^[67].

Die Abscheidung von TiO₂ im Hochvakuum bei unter 10⁻⁴ mbar ohne weitere Chemikalien oder Trägergase, aber mit zwei verschiedenen Precursorverbindungen wie sie Taylor et al. durchführen ^[5], führt zu Oberflächenmorphologien ähnlich denjenigen von Lee.

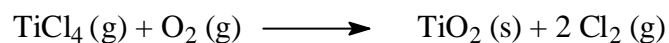
Als Precursor werden TTIP und Tetranitratotitan eingesetzt. Die Art des Precursors verändert zwar die Abscheideraten und die Temperaturbedingungen der Beschichtung; die Schichtmorphologien werden allerdings nicht berührt. Die Dicke der erzeugten Schichten liegt bei etwa einem Mikrometer. Als Kristallmodifikation erhält man ausschließlich Anatas.

Bisher wurde die Erzeugung funktionaler TiO₂-Oberflächen für die Anwendung in der Mikroelektronik (Sperrschicht in Transistoren mit hoher Dielektrizitätskonstante) und in der heterogenen Gas/Feststoffkatalyse auf Substrate beschränkt, bei denen man die Eigenschaften und die Abscheidebedingungen, die zur Erzeugung von TiO₂-Schichten notwendig waren, untersuchen konnte. In dieser Arbeit sollen die in der Literatur bekannten CVD-Methoden zur Erzeugung heterogenkatalytisch aktiver TiO₂-Oberflächen auf ein Mikroreaktorsystem übertragen werden und seine Anwendbarkeit in der heterogenen Gas-Feststoffkatalyse untersucht werden.

4.1.1 Wahl des Precursors

Für die Erzeugung von TiO₂-Schichten kommen prinzipiell mehrere Precursorsysteme in Betracht ^[5, 65, 90]. Man muß dabei grundsätzlich zwischen Ein- und Mehrkomponentensystemen unterscheiden. Als Mehrkomponentensysteme stehen Verbindungen zur Verfügung, die Titan in einer Komponente und Sauerstoff in einer anderen beinhalten. Die beiden Komponenten werden an verschiedenen Stellen einer CVD-Apparatur verdampft, in der Gasphase gemischt und reagieren idealerweise auf der Substratoberfläche zum gewünschten Endprodukt.

In der frühen Literatur zur Erzeugung von TiO₂-Schichten werden TiCl₄ und Sauerstoff als Komponenten benutzt, die sich in einer Redoxreaktion zu TiO₂ der Modifikation Rutil umsetzen ^[90]:



Neben dem unerwünschten Auftreten von Rutil, das sich durch eine Veränderung der Reaktionsbedingungen vermeiden läßt, ist vor allem die sehr schlechte Handhabbarkeit von Titanatetrachlorid ein erheblicher Nachteil dieser Methode. Darüber hinaus ist die Justierbarkeit der Reaktionsbedingungen mit einem Mehrkomponentenprecursor schlechter als mit einem Einkomponentensystem. Diese enthalten die schichtkonstituierenden Elemente bereits in einem Molekül. Als TiO₂-Precursor kommen dabei vor allem Titanalkoholate in Betracht.

Für den CVD-Prozeß hat sich Tetraisopropylorthotitanat etabliert. Es ist flüssig, abgesehen von seiner Hydrolyseempfindlichkeit chemisch stabil, schon bei Raumtemperatur hinreichend flüchtig, nicht aggressiv und zersetzt sich, ohne Verunreinigungen in der erzeugten Schicht zu hinterlassen. Tetraisopropylorthotitanat der Firma MERCK-Schuchardt wird aufgrund dieser Eigenschaften als Precursor für die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten TiO₂-Schichten verwendet.

4.2 Beschichtung von Quarzwoollfasern mit TiO_2

4.2.1 Versuchsablauf

Die Beschichtung von Quarzwoollfasern wird mit Hilfe des in Kapitel 9.1.1 beschriebenen Aufbaus durchgeführt.

Dazu wird ein Duranglasröhrchen mit Quarzwoollfasern beschickt. An einem Ende des Glasröhrchens befindet sich der Precursor am anderen Ende eine Ölpumpe, die das Precursorgas über die Quarzwolle saugt. Die Zersetzung des Precursors geschieht thermisch mit Hilfe eines stationären Keramikofens, der auch für die Beschichtung von Mikrokapillaren benutzt wird (vgl. Abbildung 7). Die Temperaturen liegen bei den Beschichtungsversuchen zwischen 350 und 420°C. Während der verschiedenen Beschichtungsversuche können die Beschichtungsdauer sowie die Beschichtungstemperatur variiert werden. Die Messung der Temperatur findet dabei nicht innerhalb der Reaktionszone, sondern an der Keramik des Heizofens statt. Der Precursorpartialdruck kann bei diesen Beschichtungsversuchen nicht durch Änderungen der Umgebungstemperatur verändert werden, da die Beschichtungsanlage nicht beheizbar oder kühlbar ist. Der Reaktionsdruck liegt in allen Fällen in einem Bereich zwischen 0,01 und 0,02mbar.

4.2.2 Ergebnisse

Die Beschichtung der Quarzwoollfasern verläuft in allen Fällen gleichmäßig, sowohl innerhalb des Querschnitts eines Faserbündels, als auch entlang der Strömungsrichtung des Precursors. Dies läßt den Schluß zu, daß die Abscheidung bei allen Temperaturen reaktionskontrolliert abläuft. Ein weiteres Indiz für die Reaktionskontrolle bei der Abscheidung ist die Tatsache, daß die Beschichtung mit einem kontinuierlich bewegten Heizofen auch bei Ofentemperaturen von 550°C zu keiner nennenswerten Abscheidung führt. Bei den vorherrschenden Druckverhältnissen ist der Wärmeübertrag von der Glaswand auf das Faserbündel und in das Innere des Quarzwoollbündels so schlecht, daß für eine kontinuierliche Abscheidung ein permanentes Beheizen der gesamten Reaktionszone vonnöten ist. Schon eine kurze Unterbrechung der Wärmezufuhr von außen führt zu einer so starken Abkühlung, daß keine Abscheidung mehr stattfindet.

Makroskopisch zeigen die Faserbündel nach der Beschichtung eine leichte Graufärbung.

EDX-spektroskopische Untersuchungen der beschichteten Fasern zeigen keinen Einbau von

Fremdatomen. Allerdings lassen sich mit dieser Methode Kohlenstoffverunreinigungen – und um solche muß es sich in diesem Fall handeln – nicht detektieren. XPS-Untersuchungen, die eine genauere Analyse der Schichtzusammensetzung ermöglichen würden, scheitern an der Probenart; es ist nicht möglich, Faserbündel routinemäßig zu untersuchen. Es ist dennoch davon auszugehen, daß es sich bei den Verfärbungen um eingelagerte Ligandenfragmente handelt. Eine Nachbehandlung mit Sauerstoff bei 500°C über drei Stunden zeigt keine Veränderung der makroskopischen Schichtbeschaffenheit. Die Verunreinigungen werden also während des gesamten Abscheideprozesses kontinuierlich in die Schichten miteingebaut und lassen sich nachträglich nicht mehr entfernen. Die Einlagerung von Verunreinigungen beeinträchtigen aber die Kristallinität der abgeschiedenen Schichten keineswegs.

XRD-Untersuchungen der beschichteten Faserbündel zeigen, daß es sich bei den abgeschiedenen Schichten um TiO_2 in der Modifikation Anatas handelt (vgl. Abbildung 17). Dies entspricht den Erwartungen, da in einem Temperaturbereich bis ca. 900°C die Bildung dieser Modifikation thermodynamisch begünstigt ist ^[5].

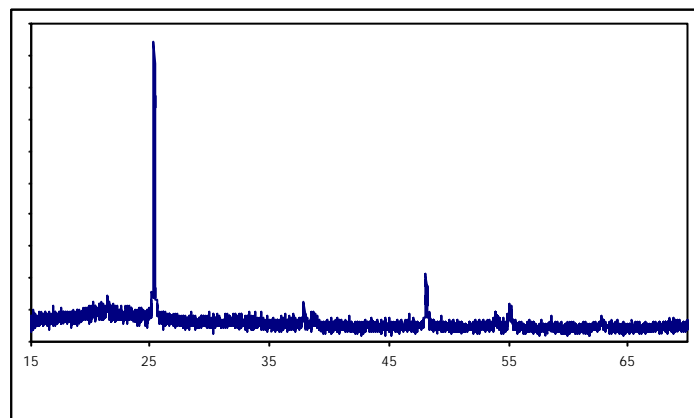


Abbildung 17: XRD-Pulverdiagramm einer TiO_2 -Oberfläche auf Quarzwollfasern in der Modifikation Anatas

Die Abscheidetemperaturen liegen in einem Bereich von 350°C bis 420°C. Unterschreitet man diese Spanne, ist das Schichtwachstum so gering, daß keine Abscheidung mehr zu beobachten ist. Oberhalb 420°C nimmt der Grad der Verunreinigungen stark zu; außerdem verläßt man den Bereich des reaktionskontrollierten Wachstums, so daß die Homogenität der Beschichtung gefährdet ist. Die beschichteten Quarzwollfaserbündel zeigen auch innerhalb des untersuchten Temperatur- und Schichtdickenintervalls eine große Bandbreite der erzeugten Morphologien.

4.2.3 Morphologie der entstandenen Schichten

Die TiO_2 -Oberflächen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Sekundärelektronenanalyse (EDX) auf ihre Oberflächenbeschaffenheit und ihre Zusammensetzung hin untersucht.

Die einzelnen Quarzwollfasern mit einem mittleren Durchmesser von $15\mu\text{m}$ werden gleichmäßig von einer gut anhaftenden Anatasschicht umgeben (vgl. Abbildung 19). An zahlreichen Stellen bilden sich sphärische Knötchen, die sich in ihrer Struktur nicht von der übrigen Beschichtung unterscheiden (vgl. Abbildung 18).

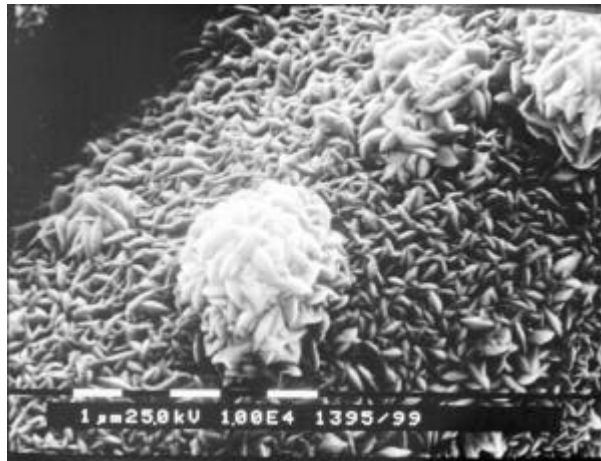


Abbildung 18: REM-Aufnahme einer beschichteten Quarzfaseroberfläche; Abscheidebedingungen: 350°C , 23,5h

Die Schichtbeschaffenheit ist in einem Schichtdickbereich bis $1\mu\text{m}$ von der Beschichtungs-temperatur unabhängig.

Abbildung 19 zeigt eine TiO_2 -Oberfläche, die durch thermische Zersetzung von TTIP bei 350°C über 26h erzeugt wurde. Sie besteht aus einzelnen, stark ineinander verwachsenen Kristalliten mit einer nahezu einheitlichen Größe von etwa 500nm in der Längsausdehnung. Die Form der Kristallite gleicht scharfkantigem Straßensplitt; die gesamte Oberfläche erinnert an die Oberfläche einer Metallfeile. In Bild B sieht man ein nahezu gleiches Bild, obwohl sich die Abscheidebedingungen drastisch von denen von Bild A unterscheiden: Oberfläche B ist bei 400°C in nur 5h entstanden.

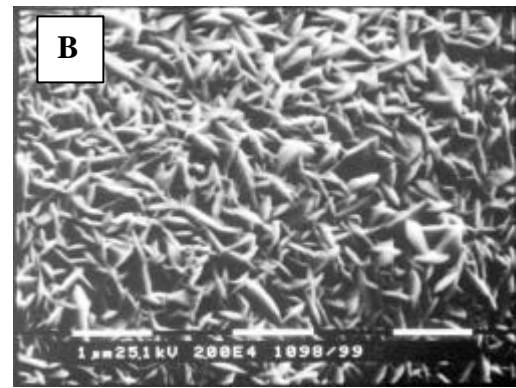
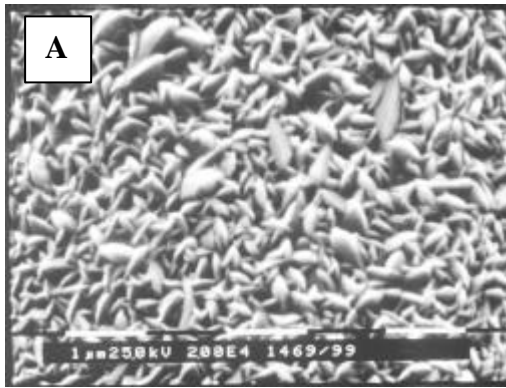


Abbildung 19: REM-Aufnahmen von beschichteten Quarzfasern (Abscheidebedingungen: A: 350°C, 26h; B: 400°C, 5h).

Die Gemeinsamkeit der beiden Schichten besteht in ihrer Schichtdicke. Sie liegt in beiden Fällen deutlich unter $1\mu\text{m}$. Bestimmt wurden die Schichtdicken auf zwei unterschiedlichen Wegen: Zum einen durch elektronenmikroskopische Aufnahmen senkrecht zu einer Oberfläche an Bruchkanten von Quarzfasern, zum anderen durch EDX-Messungen. Ersteres Verfahren ermöglicht eine direkte Schichtdickebestimmung. Als Unsicherheitsfaktoren sind der Betrachtungswinkel und kleinere, aus der Rauigkeit der Schichten herrührende Schwankungen der Schichtdicke zu nennen. Die Schwankungen aufgrund der Schichtrauhigkeit lassen sich durch Mehrfachmessungen an verschiedenen Stellen ausgleichen. Das Problem des Betrachtungswinkels ist prinzipiell nicht auszuschalten und muß daher als Fehlerquelle mit in Betracht gezogen werden. Meist ist der Abkipswinkel, unter dem die elektronenmikroskopischen Aufnahmen gemacht werden, jedoch so klein, daß der daraus resultierende Meßfehler vernachlässigt werden kann.

Eine indirekte Methode zur Schichtdickebestimmung stellt die energiedispersive Sekundärelektronenanalyse EDX dar. Sie wird in erster Linie dazu benutzt, die Schichtbeschaffenheit der erzeugten Oberflächen zu untersuchen. Es werden die Elemente Titan, Silizium sowie Gold aus der Probenpräparation nachgewiesen. Die unterschiedlichen Intensitäten beziehungsweise Intensitätsverhältnisse können zur Abschätzung der Dicke der erzeugten Schichten herangezogen werden. Nimmt man elektronenmikroskopisch bestimmte Schichtdicken und kalibriert damit das Peakhöhenverhältnis von Silizium und Titan, so läßt sich damit eine erste Abschätzung der Dicke einer Schicht vornehmen, von der keine mikroskopisch bestimmte Schichtdicke vorliegt. Da die Eindringtiefe dieser Meßmethode auf etwa $1\mu\text{m}$ beschränkt ist, können Schichten, die dicker als $1\mu\text{m}$ sind, nicht mehr bestimmt werden. In Abbildung 20 und Abbildung 21 sind den elektronenmikroskopischen Aufnahmen die jeweils zugehörigen EDX-Spektren gegenübergestellt:

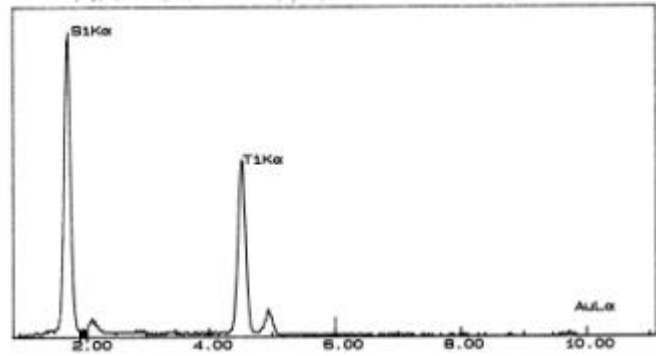
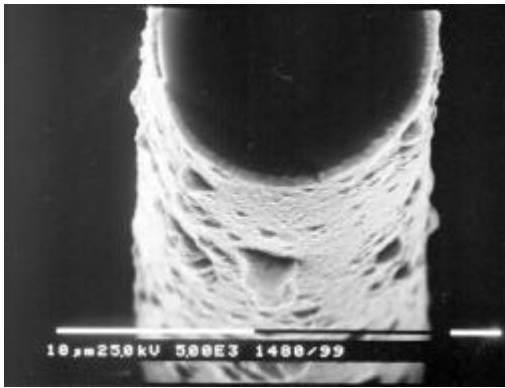


Abbildung 20: REM-Aufnahme einer beschichteten Quarzfaseroberfläche; Abscheidungsbedingungen 360°C, 4h (links). Zugehöriges EDX-Spektrum (rechts)

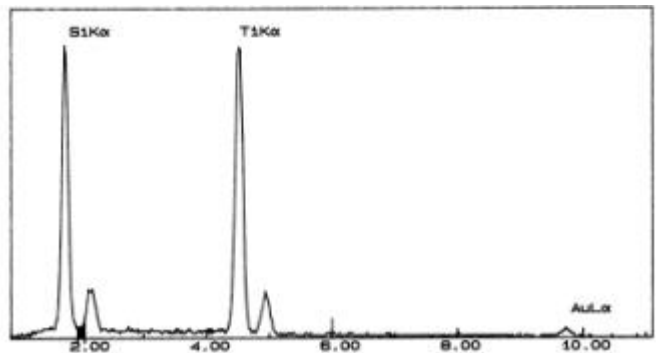


Abbildung 21: REM-Aufnahme einer beschichteten Quarzfaseroberfläche; Abscheidungsbedingungen 360°C, 7h (links) und zugehöriges EDX-Spektrum (rechts)

Die Schicht in Abbildung 20 ist 0,57µm dick, diejenige in Abbildung 21 0,71µm. Ein Vergleich der zugehörigen EDX-Spektren zeigt einen deutlichen Unterschied im Peakhöhenverhältnis von Ti- zum Si-Peak. Geht man davon aus, daß ein Peakhöhenverhältnis von 1:1,7 einer Schichtdicke von 0,57µm entspricht (EDX-Spektrum aus Abbildung 20), so bewirkt eine Zunahme der Schichtdicke um 0,14µm eine Veränderung des Peakhöhenverhältnisses auf 1:1. Die EDX-Methode ist demnach zur relativen Schichtdickenbestimmung von Schichten auf Quarzfasern geeignet. Verlässliche quantitative Aussagen können aber wegen der geringen Anzahl von Messungen nicht gemacht werden.

Von besonderem Interesse sind EDX-Spektren dann, wenn keine elektronenmikroskopischen Aufnahmen vorliegen und eine Schichtdickenabschätzung erfolgen muß. Sie ermöglichen dann eine gesicherte Aussage darüber, ob eine Schicht dicker als 1µm ist oder nicht. Dies ist deswegen von Interesse, da ab einer Schichtdicke von 1µm die Morphologie der TiO₂-Oberflächen stark von der Abscheidetemperatur beeinflusst wird.

Generell führen Temperaturen zwischen 350°C und 380°C zu einer Glättung der Schichten, sobald sie deutlich dicker als 1µm werden. In diesem Temperaturbereich steigt die Wachstumsgeschwindigkeit der TiO₂-Schichten an, die einzelnen Kristallite sind aber stärker miteinander verwachsen, so daß die Gesamtoberfläche abnimmt. Abbildung 22 zeigt eine TiO₂-Schicht die bei 380°C über 6 Stunden erzeugt worden ist. Man erkennt, daß die Oberfläche im Vergleich zu den bei 350°C über 26 Stunden erzeugten Schichten glatter ist. Besonders deutlich wird dies bei der Betrachtung der kugeligen Aufwachsung.

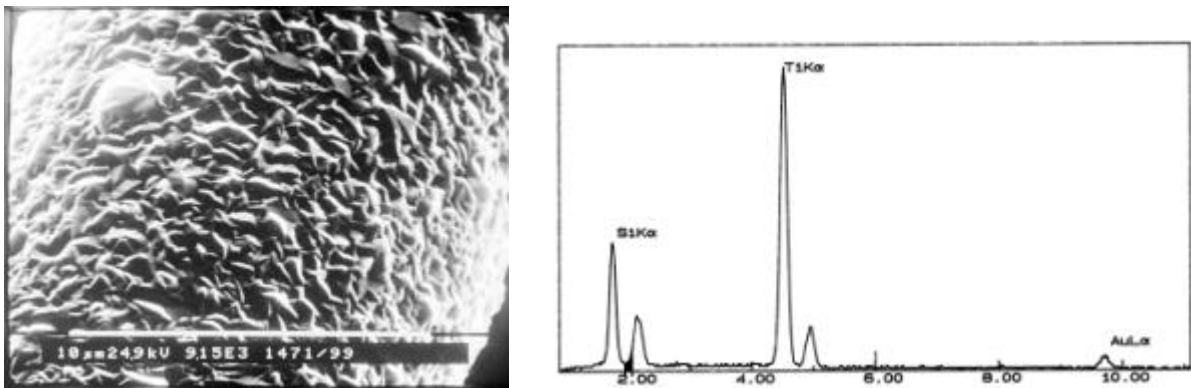


Abbildung 22: REM-Aufnahme einer beschichteten Quarzfaser; Abscheidebedingungen 380°C, 6h (links) und zugehöriges EDX-Spektrum (rechts)

Das EDX-Spektrum dieser Schicht deutet auf eine über 1µm liegende Schichtdicke hin. Läßt man die Schicht bei gleicher Abscheidetemperatur weiterwachsen, so wird der Glättungseffekt noch deutlicher. Die Rauigkeit der Oberfläche geht weiter zurück und es entstehen kompakte TiO₂-Oberflächen, wie die REM-Aufnahmen in Abbildung 23 zeigen. Hier ist eine Schicht von ca. 3,5µm Dicke im Querschnitt wie als Aufsicht abgebildet.

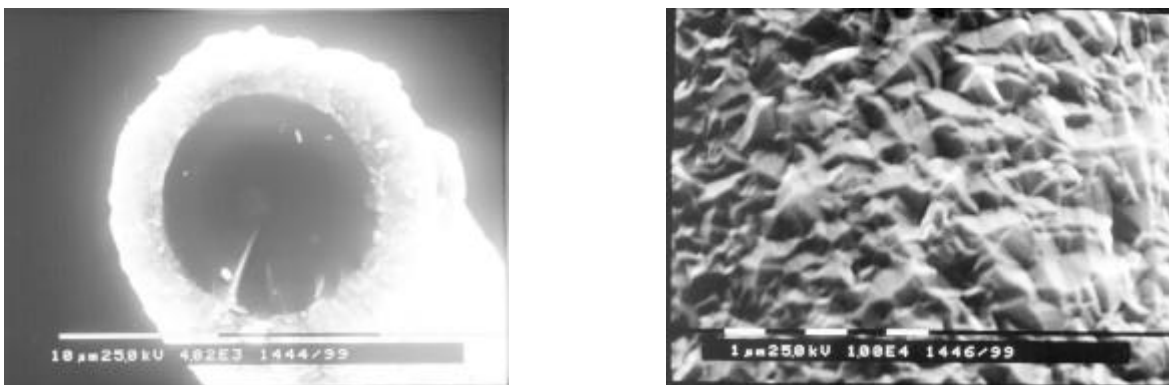


Abbildung 23: REM-Aufnahmen einer TiO₂-beschichteten Quarzfaser; Abscheidebedingungen 375°C, 24,5h. Querschnittsaufnahme (links), Schichtaufsicht (rechts)

Ein Schichtwachstum bei einer nur wenig erhöhten Temperatur von 420°C führt zu einer völlig veränderten Morphologie der erzeugten Oberflächen. Die einzelnen Kristallite wachsen nicht mehr ineinander, sondern werden jeder für sich größer und erzeugen dadurch in ihrer Gesamtheit eine zerklüftete Oberfläche. Dieser Effekt tritt bereits bei einer Schichtdicke von 2µm auf und verstärkt sich bis zu Schichtdicken von 8µm. Eine Steigerung über diesen Wert hinaus ist in weiteren Versuchen nicht unternommen worden, da es mit zunehmender Schichtdicke zum Zusammenwachsen der einzelnen Fasern kommt, die Faserbündel verklumpen und nicht mehr untersucht werden können.

Die Abbildung 24 A bis E zeigt REM-Aufnahmen von Quarzfasern, die bei 420°C über 4 Stunden (Bild A bis C) beziehungsweise bei 420°C über 17,5 Stunden mit TiO₂ beschichtet wurden (Bild D und E). Die Dicke der Schicht in den Bildern A bis C beträgt ca. 2,3µm; diejenige der Bilder D und E ca. 8,2µm.

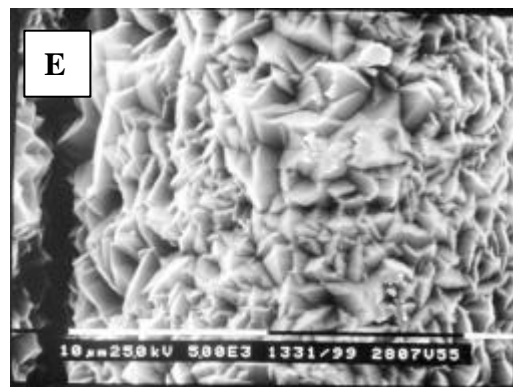
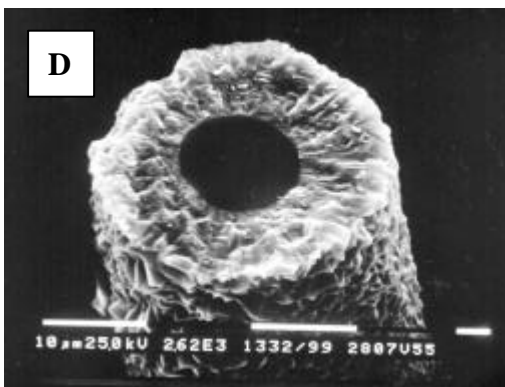
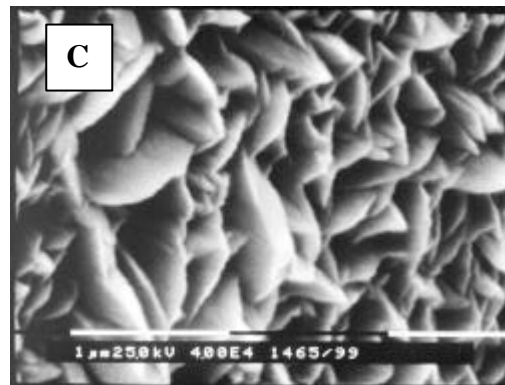
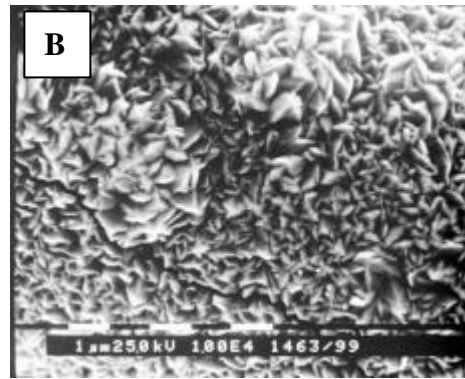
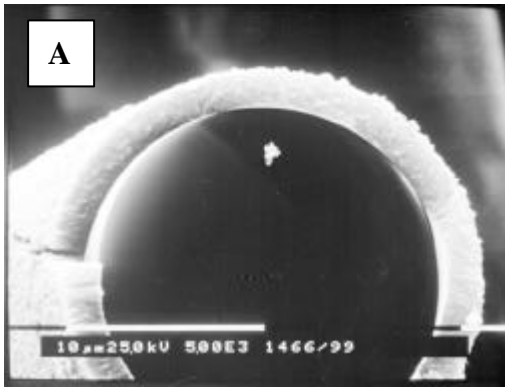


Abbildung 24: TiO₂-Oberflächen auf Quarzwolle. Abscheidebedingungen: 420°C, 4h (Bild A bis C); 420°C, 17,5h (Bild D und E)

Die stark vergrößerte Aufnahme in Bild C verdeutlicht das unabhängige Wachstum der einzelnen Kristallite besonders gut. Der Vergleich mit Bild E zeigt ein nahezu identisches Bild, nur daß in diesem Fall die Vergrößerung um den Faktor 8 geringer ist. Die einzelnen Kristallite in Bild E sind somit entsprechend ca. 8mal größer als in Bild C. Dennoch hat sich die Morphologie der beiden Schichten nur unwesentlich verändert.

In einem Schichtdickbereich bis $1\mu\text{m}$ spielt die Abscheidetemperatur also nur insofern eine Rolle, als sie die Wachstumsgeschwindigkeit regelt; die Schichtmorphologie bleibt indessen unverändert und zeigt das Aufwachsen kleiner Anataskristallite, die die Quarzwoollfasern homogen und gut anhaftend umschließen. Vergrößert man die Schichtdicke bei Temperaturen zwischen 350°C und 380°C durch längere Beschichtungszeiten, verändert sich die Oberflächenmorphologie zugunsten einer glatteren Schicht. Bei Abscheidetemperaturen von 400°C bis 420°C setzt sich das Wachstum der TiO_2 -Schicht in einer ähnlichen Weise fort wie es bis zu Schichtdicken von $1\mu\text{m}$ beobachtbar ist. Es bilden sich scharfkantige, gut voneinander getrennte Kristallite, die mit zunehmender Beschichtungsdauer, das heißt Schichtdicke, an Volumen zunehmen, ohne zusätzlich ineinander zu verwachsen. Ein Übergangsbereich bei dem möglicherweise eine Zwischenform der Abscheidung zu beobachten wäre, wird bei den Versuchen nicht festgestellt.

Erklärt werden kann dieses Verhalten durch einen Wechsel der Schichtwachstumskontrolle bei einer Schichtdicke von etwa $1\mu\text{m}$. Bis zu dieser Schichtdicke wächst die TiO_2 -Oberfläche unabhängig von der Abscheidetemperatur entsprechend dem Inselwachstumsmechanismus in einzelnen Kristalliten. Diese beginnen etwa ab einer Schichtdicke von $1\mu\text{m}$ abhängig von der Beschichtungstemperatur reaktions- oder diffusionskontrolliert weiterzuwachsen. Im Temperaturbereich bis 380°C herrschen reaktionskontrollierte Wachstumsbedingungen vor und das Schichtwachstum verläuft in Richtung glatter, einheitlicher Oberflächen, mit geringer spezifischer Oberfläche, da bevorzugt Spalten und Übergänge zwischen den Kristalliten ausgefüllt werden. Eine Temperatursteigerung über 400°C führt dagegen zu diffusionskontrolliertem Schichtwachstum. Hier wächst jede Struktur so weiter, wie sie in der Schichtmorphologie bis $1\mu\text{m}$ vorgezeichnet ist. Entsprechend vergrößert sich die spezifische Oberfläche während des Schichtwachstums und die Morphologie der Oberfläche bleibt erhalten.

4.3 Innenbeschichtung von Glaskapillaren mit TiO_2

Zur Innenbeschichtung von Mikrogaskapillaren wird die in Kapitel 3 beschriebene CVD-Anlage verwendet. Veränderliche Parameter sind die Beschichtungsdauer, die Ofentemperatur, sowie der Precursorpartialdruck. Letzterer wird über die Precursortemperatur beeinflusst (*vide supra*). Die Abscheidetemperaturen liegen zwischen 420 und 475°C . Sie sind also um etwa 50°C gegenüber den Quarzwoollfasern nach oben verschoben. Unterschreitet man 400°C sinkt die Abscheiderate so stark, daß innerhalb von 24 Stunden makroskopisch

sowie lichtmikroskopisch keine Abscheidung zu beobachten ist. Oberhalb 475°C nimmt der Verunreinigungsgrad stark zu und die Haftung der Schicht am Substrat verschlechtert sich drastisch. Die Zunahme der Verunreinigungen in den TiO_2 -Schichten kann dadurch erkannt werden, daß die abgeschiedene Schicht eine deutlich dunklere Farbe aufweist. Sie ist nicht mehr grau, sondern dunkelbraun bis schwarz eingefärbt. Nach dem Aufbrechen einer Kapillare, die bei 500°C beschichtet worden ist, zeigt die gebildete Schicht unter dem Lichtmikroskop Risse und ist an einigen Stellen abgeplatzt.

4.3.1 Der Abscheideprozeß in Mikrogaskapillaren

Der Abscheideprozeß von TiO_2 in Mikrogaskapillaren ist durch spezielle physikalische Randbedingungen innerhalb der Beschichtungsstrecke gekennzeichnet. Während auf der Feinvakuumseite ein Durchschnittsprecursordruck von $2,0 \cdot 10^{-2}$ bis $5,0 \cdot 10^{-2}$ mbar vorherrscht, fällt dieser innerhalb der Kapillare linear auf einen Wert zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ und $1,5 \cdot 10^{-5}$ mbar an deren Ende ab (vgl. Kap. 3.1). Dieser Druckabfall findet über die gesamte Länge der Kapillare von ca. 180mm statt. Da sich die Beschichtungszone aber nur auf durchschnittlich 60 bis 80mm im Zentrum der Kapillare beschränkt, ist die Druckdifferenz innerhalb des Beschichtungsbereiches deutlich geringer: Geht man von einem mittleren einlaßseitigen Druck von $3,5 \cdot 10^{-2}$ mbar und einem mittleren auslaßseitigen Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar aus, so ergibt sich innerhalb der Kapillare eine Druckdifferenz von $1,4 \cdot 10^{-2}$ mbar am Beschichtungsbeginn und von $5,5 \cdot 10^{-3}$ mbar am Beschichtungsende. Dies ist eine im Vergleich zu den Druckbedingungen an der Ein- und Auslaßseite der Kapillare nur moderate Druckabnahme innerhalb der Beschichtungszone. Die Abscheidung von TiO_2 wird außerdem von den Strömungsverhältnissen innerhalb der Kapillare beeinflusst. Für die vorherrschenden Druckbedingungen kann bei den einzelnen Precursormolekülen von einer mittleren freien Weglänge von einigen Zentimetern ausgegangen werden (vgl. Gl.5). Da dies im Verhältnis zu den Abmessungen der Kapillare einen großen Wert darstellt, kann man von molekularen Strömungsbedingungen ausgehen, das heißt, die Precursormoleküle stoßen wesentlich häufiger mit der Wand als mit ihregleichen. Für den Beschichtungsablauf ergeben sich daraus folgende Konsequenzen:

Es ist keine Unterscheidung zwischen reaktionskontrolliertem und diffusionskontrolliertem Schichtwachstum möglich, da keine Diffusion der Precursormoleküle an die Reaktorwand mehr stattfindet. Die Zerfallswahrscheinlichkeit der Precursormoleküle wird zum wachstums-

bestimmenden Schritt. Als Folge davon ist es notwendig, die Kapillare zyklisch entlang der Abscheidezone zu beheizen, da sonst der gesamte Precursor schon am Beginn der Reaktionszone vollständig zerfallen würde. Die erzeugte Schicht hätte nur eine Ausdehnung von wenigen Millimetern entlang der Kapillare. Der Wärmeübertrag im Reaktor stellt keine Schwierigkeit dar, da Reaktorwand und Substratoberfläche identisch sind.

Dennoch findet die Abscheidung von TiO_2 nicht über die gesamte Länge statt, die der Keramikofen bei einem Zyklus überstreicht. Legt man einen Verfahrbereich von 80mm zugrunde, so entspricht der Kapillarbereich, den der Heizofen erreicht, dieser Strecke zuzüglich der Ofenlänge von 25mm. Der gesamte beheizte Bereich ist also in diesem Beispiel 105mm lang (vgl. Abbildung 25). Er muß allerdings noch einmal in zwei bzw. drei Teile unterteilt werden. Bei jedem Beschichtungszyklus befindet sich der Ofen unterschiedlich lange über den verschiedenen Bereichen der Kapillare. Vom linken Umkehrpunkt (0mm in Abbildung 25) bis zu einer Strecke von 25mm (der Ofenlänge) steigt das Zeitintervall in dem die entsprechende Stelle beheizt wird von 0 linear bis zu einem Grenzwert an, der von der Ofengeschwindigkeit vorgegeben ist. Dieser Wert gilt bis 25mm vor dem rechten Umkehrpunkt (105mm). Danach fällt das Zeitintervall wieder auf 0 ab (vgl. Abbildung 25).

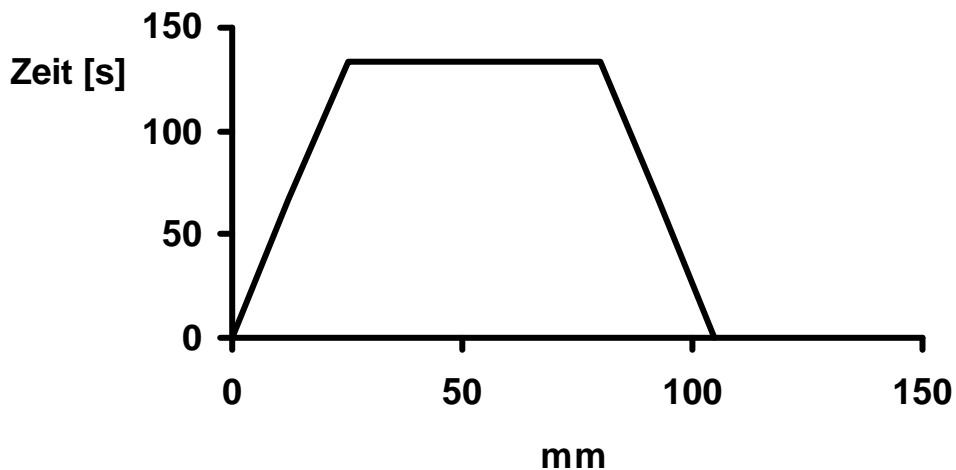


Abbildung 25: Verweildauer des Heizofens an den verschiedenen Positionen der Kapillare

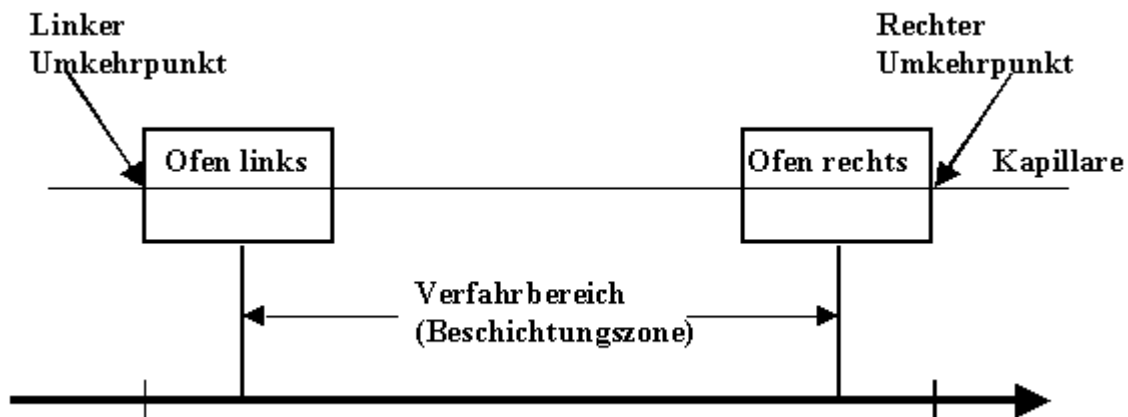


Abbildung 26: Schemazeichnung des Ablaufs einer Kapillarbeschichtung

Ist die Beschichtungszone kürzer als 50mm gibt es entsprechend Bereiche, die ständig vom Ofen beheizt werden. Die Geschwindigkeit des Heizofens spielt bei der Beschichtung von Glaskapillaren eine wichtige Rolle. Ist diese zu hoch, findet keine Abscheidung statt, da der Wärmeübertrag langsamer ist als die Ofengeschwindigkeit. Die Kapillare wird nie heiß genug, um die Precursorersetzung zu initiieren. Wird die Ofengeschwindigkeit zu gering, scheidet sich aufgrund der Strömungsverhältnisse (*vide supra*) schon am Anfang der Beschichtungszone der Hauptteil des TiO_2 ab. Es bestehen also neben den Einschränkungen, die der Druckverlauf innerhalb der Kapillare bewirkt, zusätzliche Beschränkungen durch die Größe des BeschichtungsOfens, der Ofengeschwindigkeit sowie der Länge der Beschichtungszone. Optimale Beschichtungsergebnisse bezüglich Homogenität und Aufbau der Schichten werden empirisch bei einem Verfahrbereich zwischen 60 und 80mm und einer Ofengeschwindigkeit von 12mm/min bei der gegebenen Ofenlänge von 25mm gefunden. Bei diesen Bedingungen ist der beschichtete Bereich etwa genau so lang wie der Verfahrbereich des Ofens. Die Beschichtungszone beginnt und endet in der Ofenmitte. Sie reicht also von 12,5mm bis 72,5mm beziehungsweise 92,5mm vom linken Umkehrpunkt aus gerechnet. An den Enden der Beschichtungszone gibt es jeweils einen Übergangsbereich von etwa 1mm.

4.3.2 Verlauf der Zersetzung von TTIP

Da die Zersetzungsreaktionen bei der Beschichtung von Glaskapillaren mit TiO_2 bei geringem Druck und mit sehr geringen Mengen durchgeführt werden, ist es möglich die Zersetzungsprodukte unmittelbar massenspektrometrisch zu verfolgen. Legt man die für TTIP angenommenen Zersetzungswege zugrunde ^[65], so stellen Propen, Isopropanol und Wasser die detektierbaren Zersetzungsprodukte dar (vgl. Reaktionen (1) bis (3) Abbildung 27).

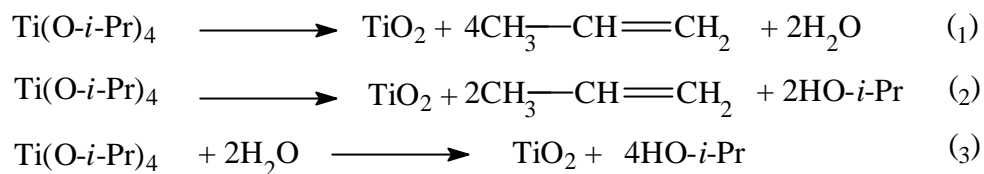


Abbildung 27: Zersetzungsreaktionen bei der TTIP CVD ^[5]

Die Reaktionswege (1) und (2) sind Thermolysereaktionen. Bei Reaktion (3) handelt es sich um eine Hydrolysereaktion. Da bei der Thermolyse auch Wasser entsteht (Reaktionsweg 1), liegen beide Reaktionstypen bei der thermischen Zersetzung von TTIP nebeneinander vor. Aufgrund der Homogenität der Substratoberfläche und der homogenen Beschichtungsergebnisse (*vide infra*) erwartet man bei der CVD von TTIP zur Bildung von TiO_2 in Glaskapillaren eine von der jeweiligen Ofenposition unabhängige Zersetzungscharakteristik. Es sollten alle möglichen Reaktionswege beschriftet werden; mit der Einschränkung, daß Reaktionsweg (3) erst nach einer gewissen Retentionszeit einsetzt, nachdem aus Reaktionsweg (1) genügend Wasser gebildet wurde.

Der tatsächliche Verlauf zeigt aber sowohl eine zeitliche als auch räumliche Abhängigkeit der Zersetzungscharakteristik von TTIP. Betrachtet man den Verlauf der repräsentativen Massenpeaks von Isopropanol ($m/z=45$), Propen ($m/z=41$), Wasser ($m/z=18$) sowie des Massenpeaks $m/z=28$, der im wesentlichen Stickstoff als mögliches Restgas und C_2H_4 -Fragmente repräsentiert, so stellt man fest, daß sich das Massenspektrum der Beschichtung zunächst grob in zwei Teile zerlegen läßt. In einer „Einschwingphase“ von etwa einer Stunde nach Beginn der Beschichtung fällt zunächst der Wasserpeak stark ab; alle anderen Komponenten zeigen einen Anstieg. Der Isopropanolpeak wächst am stärksten, zeigt jedoch schon nach etwa 30 Minuten zyklische Schwankungen. Diese werden nach etwa einer Stunde Beschichtungszeit immer ausgeprägter und verstetigen sich anschließend, so daß nur an einem Punkt eines Beschichtungszyklus (rechter Umkehrpunkt des Heizofens, Abbildung 26) noch

ein Isopropanolsignal zu sehen ist (vgl. Abbildung 28). Der Abstand zwischen den Peaks des Isopropanolsignals stellt die Zeit dar, die der Beschichtungssofen benötigt, um einen kompletten Zyklus zu durchfahren.

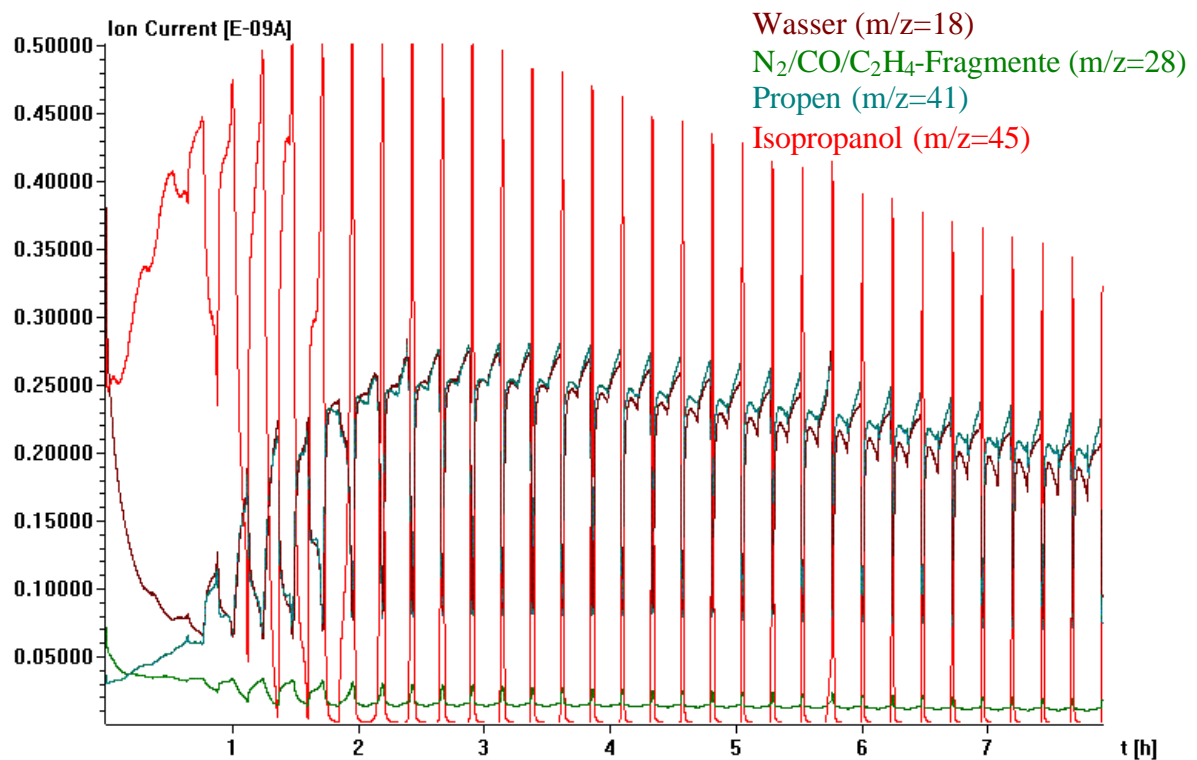


Abbildung 28: MID-Massenspektrum der Beschichtung einer Glaskapillare mit TiO_2 .
Beschichtungsbedingungen: $T=475^\circ\text{C}$; $p \approx 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$.

Das heißt, die starke Zunahme des Isopropanolsignals findet nicht an beiden, sondern nur an einem Umkehrpunkt des Beschichtungszyklus statt. Es handelt sich dabei um den der Hochvakuumseite zugewandten, rechten Umkehrpunkt. Dieser unterscheidet sich nur in der Position relativ zur Strömung des Precursors sowie zum beschichteten Bereich der Kapillare vom zweiten, linken Umkehrpunkt.

Das Massenspektrum des Precursors ohne vorherige Zersetzungsreaktion beinhaltet seinerseits einen Massenanteil von $m/z=45$. Dieser steigt mit Öffnung des Hahnes zum Precursorvorratsgefäß ebenfalls mit der Zeit an, bis ein Sättigungswert erreicht ist (vgl. Abbildung 29). Andererseits ist in diesem Massenspektrum der Propenmassenpeak $m/z=41$ nur sehr schwach ausgeprägt.

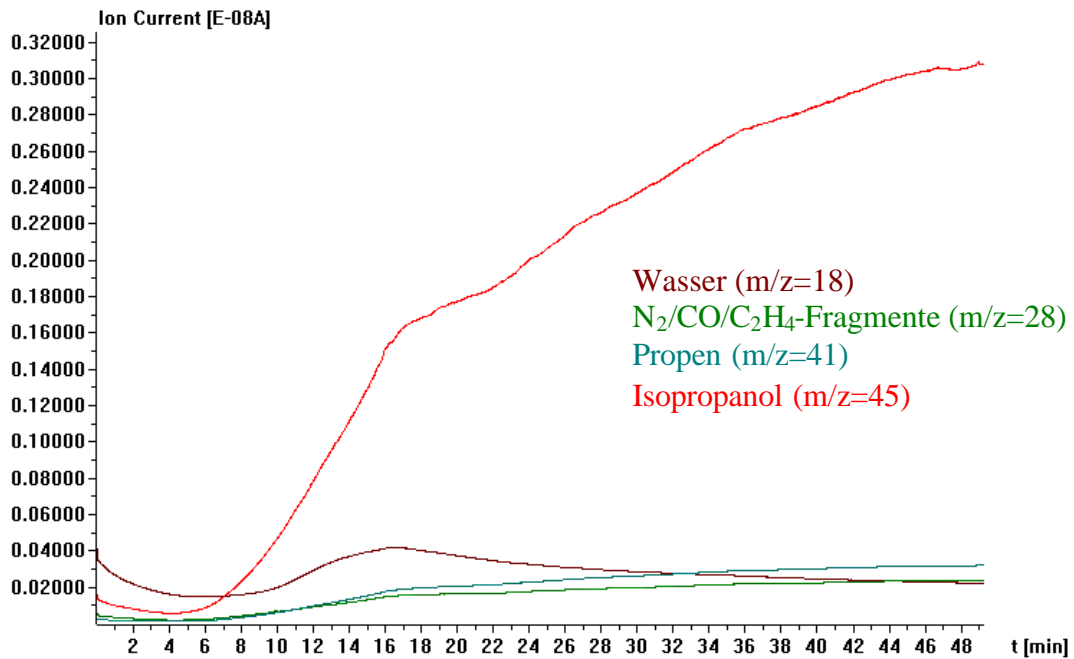


Abbildung 29: MID-Massenspektrum zur Zersetzung von TTIP in einer Mikrokapillare bei Raumtemperatur (Blindversuch)

Dies ist in voller Übereinstimmung mit der Erwartung, daß die Precursormoleküle in der CVD-Anlage nach Passieren der Kapillare hauptsächlich in Isopropanol und seine Fragmente zerfallen. Es können zu keinem Zeitpunkt, weder während einer Beschichtung noch bei den Blindversuchen, Titanfragmente im Massenspektrum nachgewiesen werden. Dies liegt vermutlich daran, daß innerhalb der Apparatur immer genügend Restwasser beziehungsweise Oberflächen OH-Gruppen vorhanden sind, mit denen der Precursor eine Hydrolysereaktion eingehen kann. Auch die „Einschwingphase“ von etwa einer Stunde, wonach zu Beginn jeder Beschichtung zunächst fast ausschließlich die Hydrolyseprodukte im Massenspektrum auftreten, ist damit erklärbar. Wegen der sehr kleinen Precursormengen, die bei jedem Versuch eingesetzt werden, kann auch nach über hundert Beschichtungsversuchen keine sichtbare Kontamination der CVD-Anlage festgestellt werden, zumal alle Glasteile der Anlage nach jeder Beschichtung ausgewechselt und gereinigt werden. Sobald sich eine erste Schicht TiO₂ auf der Kapillarwand gebildet hat und in der Kapillare keine Oberflächen OH-Gruppen mehr vorhanden sind, tritt die Thermolysereaktion in den Vordergrund. Dies erklärt das nahezu vollständige Verschwinden des Massesignals m/z=45 sowie den Anstieg der Massen m/z=41 und m/z=18, solange sich der Heizofen im Beschichtungsbereich befindet. Am rückwärtigen, rechten Umkehrpunkt steigt das Isopropanolsignal sprunghaft an und fällt nach dem Umkehren des Ofens ebenso rasch wieder ab (vgl. Abbildung 30). Dieses Verhalten legt den Schluß nahe, daß am rechten Umkehrpunkt wieder die Hydrolysereaktion die

Oberhand gewinnt und der Precursor möglicherweise die Kapillare unzersetzt verläßt, da die Kontaktzeit des Precursors für die Thermolyse zu kurz ist, oder die Temperatur an der Kapillarinnenwand nicht ausreicht, den Precursor zu zersetzen. Für den gesamten Abscheidvorgang bedeutet dies, daß in erster Linie die Precursorthermolyse zum Schichtaufbau beiträgt, diese aber erst nach Aufbau einer ersten Schicht TiO_2 zum Tragen kommt. In einem autokatalytischen Prozeß begünstigt eine bereits vorhandene TiO_2 -Oberfläche die thermolytische Zersetzung von TTIP und beschleunigt das Schichtwachstum an der beheizten Zone der Kapillare.

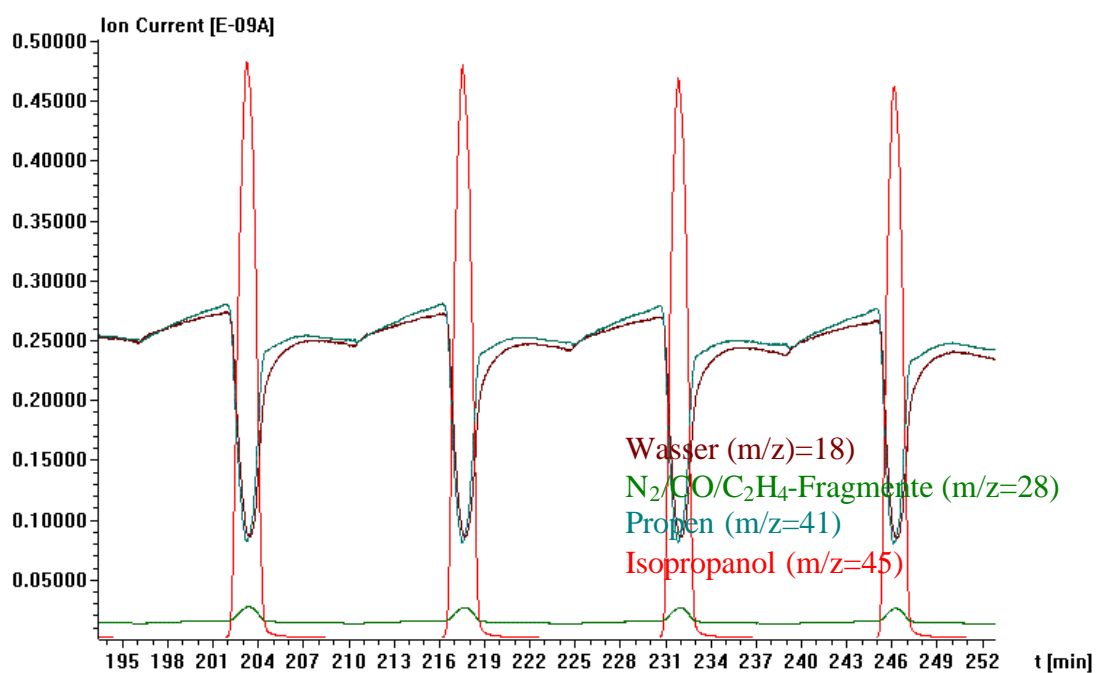


Abbildung 30: MID-Massenspektrum der Beschichtung einer Glaskapillare mit TiO_2 . Beschichtungsbedingungen: $T=475^\circ\text{C}$; $p \approx 1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (Ausschnitt). Die Einhüllende der Gesamtkurve repräsentiert den Druckverlauf in der Kapillare während eines Beschichtungszyklus. Der Druck ist am rechten Umkehrpunkt des Ofens in etwa doppelt so groß wie an den anderen Stellen.

Die Ursache für dieses Verhalten liegt vermutlich in einem geänderten Adsorptionsverhalten der Precursormoleküle an der TiO_2 -Oberfläche im Vergleich zur Substratoberfläche. Nimmt man an, daß TTIP an TiO_2 besser adsorbiert als an Glas, so ist die Kontaktzeit der einzelnen Moleküle erhöht, der Wärmeübertrag verbessert und somit die Thermolyse die bevorzugte Reaktion. Damit ist auch erklärt, warum der Anstieg des Isopropanolsignals nur an einem Umkehrpunkt des Heizofens auftritt: Am precursorseitigen, linken Umkehrpunkt liegt die Beschichtungszone vor dem Ofen, so daß die Precursormoleküle die Adsorptionsplätze noch passieren müssen. Am rechten Umkehrpunkt des Ofens ist dies nicht der Fall, die

Beschichtungszone liegt hinter ihm; die Precursorsubstanz verläßt die Kapillare unzersetzt und wird an den Wänden der Apparatur hydrolytisch gespalten.

Die starke Abnahme des Wassersignals, die in den ersten 30 Minuten zu beobachten ist, kann auf die hydrolytische Spaltung des Precursors zurückgeführt werden. Dabei wird an den Kapillarwänden und in der gesamten CVD-Anlage befindliches Wasser verbraucht. Erst mit zunehmender Dauer der Beschichtung und entsprechender Verlagerung zur Thermolyse-reaktion wird entsprechend der zyklischen Bewegungen auch wieder Wasser bei der Abscheidung freigesetzt (vgl. Abbildung 30).

Insgesamt spiegelt das Massenspektrum bei der Beschichtung auch den Druckverlauf während einer Beschichtungsreaktion wieder. Während der ersten Stunde der Beschichtung ist ein stetiger Anstieg des Drucks zu beobachten, der im weiteren Verlauf dann wieder stetig abnimmt. Diese Druckabnahme wird durch das Hochvakuum verursacht, das über die Kapillare am Precursurvorratsgefäß anliegt und dort mehr Precursorgas absaugt, als aus dem Vorratsgefäß wieder in die Dampfphase gelangt. Innerhalb eines Ofenzyklus bleibt der Druck aber relativ konstant, abgesehen vom rechten Umkehrpunkt, wo er entsprechend dem Isopropanolsignal abhängig vom Ausgangsdruck zunimmt.

Der Steuerung der Reaktionsbedingungen sind außer der Temperaturkontrolle, die sehr genau erfolgt, enge Grenzen gesetzt. Durch die baulichen Voraussetzungen der CVD-Anlage kann die Länge der Kapillaren nur in geringem Umfang zwischen 150 und 210mm variiert werden. Der Innendurchmesser der Kapillaren ist durch den Maximaldruck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar, den die Meßanalytik vorgibt beschränkt. Schwierigkeiten bereitet aber vor allem das Precursoreinlaßverfahren. Der Precursoreinlaß wird im wesentlichen über einen Dreiwegehahn gesteuert. Dessen Durchflüsseigenschaften verändern sich durch Hahnfett bei jedem Einsatz unvorhersagbar, so daß bei sonst gleichen Bedingungen unterschiedliche Druckverhältnisse herrschen. Dies verhindert aber nur eine genauere quantitative Analyse des Beschichtungsprozesses; auf die Qualität der TiO_2 -Schichten hat es keinen Einfluß (*vide infra*).

4.3.3 TiO₂-Schichten in Mikroglaskapillaren

Die thermische Abscheidung von TiO₂ in Mikroglaskapillaren führt zu gleichmäßigen, gut anhaftenden Schichten, die nach einer entsprechenden Vorbehandlung (vgl. Kapitel 3.3) elektronenmikroskopisch und EDX-analytisch untersucht werden können.

XRD-Untersuchungen scheitern an den extrem kleinen Mengen, die für eine Untersuchung zur Verfügung stehen. Aufgrund von Analogiebetrachtungen mit den Beschichtungsergebnissen auf Quarzwoollfasern (vgl. Kapitel 4.2) ist aber davon auszugehen, daß es sich bei den TiO₂-Schichten in Glaskapillaren ebenfalls um die Anatasmodifikation von TiO₂ handelt.

Die Schichtmorphologie zeigt bei der Abscheidung in den Kapillaren große Parallelen zu derjenigen auf Quarzfasern; die Abhängigkeit von den Versuchsparametern ist jedoch eine andere. So spielt bei den Kapillaren die Beschichtungsdauer, i.e. die Schichtdicke eine grundsätzlich andere Rolle als bei Quarzwoolle. Eine kontinuierliche Steigerung der Beschichtungsdauer vergrößert bereits bestehende Strukturen unabhängig von der Schichtdicke. Bei Temperaturen von 420°C wächst eine Oberflächenstruktur, die aus einem kompakten Untergrund in nahezu sphärische, kieselartige Formen mündet. Ein Charakteristikum ist dabei die glatte Oberfläche der Kristallite (vgl. Abbildung 31, Bild A,C,E). Ihre Größe nimmt mit steigender Schichtdicke zu. Je länger die Beschichtungsdauer, umso dicker die TiO₂-Schicht und umso ausgeprägter die Kugelform und -größe der Kristallite an der Schichtoberfläche. Eine grundsätzliche Veränderung der Morphologie der erzeugten Oberflächen findet mit zunehmender Schichtdicke aber nicht statt.

Die Bilder B, D und F in Abbildung 31 zeigen das Anwachsen der Schichtdicke von 0,5µm nach dreistündiger Beschichtungsdauer, über 2,3µm nach fünfständiger und 3,7µm nach siebenständiger Beschichtungsdauer. Die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten haben dabei verschiedene Ursachen: Während bei allen Abscheidungen zwar Beschichtungs-temperatur und Beschichtungsstrecke identisch sind, sind die Precursorpartialdrücke - anlagetechnisch bedingt - unterschiedlich groß. Eine direkte Folge davon sind unterschiedliche Schichtwachstumsgeschwindigkeiten. Bei der Schicht aus Bild A und B kommt noch die Auswirkung des oben beschriebenen autokatalytischen Wachstumseffektes hinzu. Sein Fehlen bewirkt ein verlangsamtes Schichtwachstum in der ersten Stunde der Beschichtung. Je kürzer die Gesamtdauer der Beschichtung ist, umso stärker wirkt sich diese Verzögerung im Schichtwachstum auf die Schichtdicke der erzeugten Oberfläche aus.

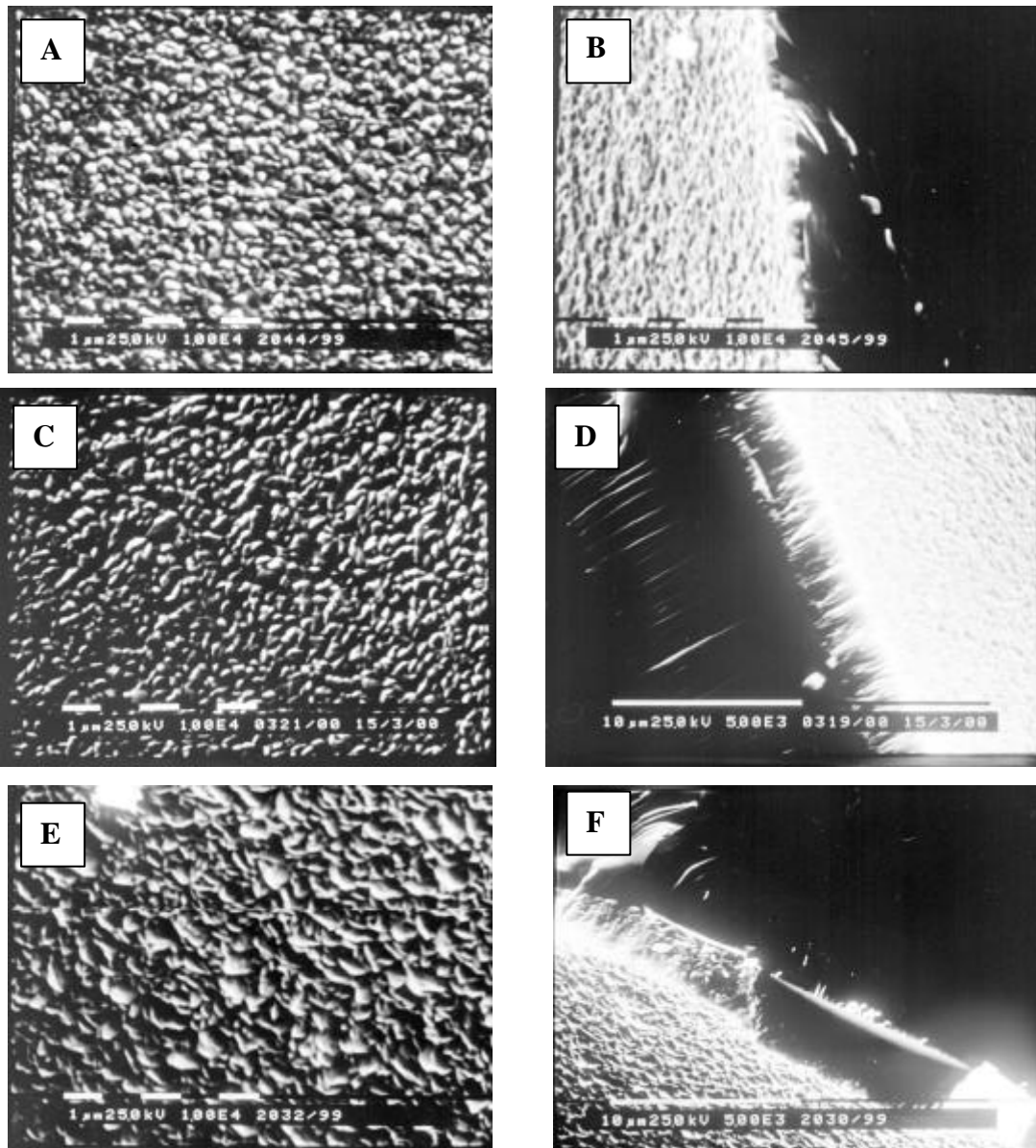


Abbildung 31: Abhängigkeit der Schichtmorphologien von der Schichtdicke; Abscheidebedingungen: 420°C, 3h (A,B), 5h (C,D) und 7h (E,F). Bilder A,C,E: Aufsicht auf TiO₂-Schichten. Bilder B,D,F: Querschnittsaufnahme der entsprechenden Schichten

Die Erhöhung der Abscheidetemperatur auf 475°C führt zu einer Änderung der Kristallmorphologie hin zu dem Bild wie es sich bei den Quarzfasern, die bei 420°C beschichtet wurden, zeigt (vgl. Abbildung 24); nämlich scharfkantige, nur wenig ineinander verwachsene Kristallite. Die Abhängigkeit der Morphologie von der Schichtdicke ist dabei ebenfalls derjenigen bei den Quarzwollfasern vergleichbar. Eine Erhöhung der Schichtdicke führt nicht zu einer Änderung der Morphologie der einzelnen Kristallite, aber zu ihrer Vergrößerung. Vergleicht man die Schichtstruktur einer 4,0µm dicken TiO₂-Schicht mit derjenigen einer etwa 1,0µm dicken Schicht, die beide bei 475°C abgeschieden wurden, so stellt man die oben

beschriebene Morphologie lediglich mit unterschiedlicher Rauigkeit fest (vgl. Abbildung 32, Bild A und C).

Zur Dickebestimmung der Schicht in Bild A wurde das Peakhöhenverhältnis von Silicium und Titan im EDX-Spektrum herangezogen, wie in Kapitel 4.2 beschrieben. Bild D in Abbildung 32 zeigt die Querschnittsaufnahme der Schicht aus Bild C.

Die Schichtmorphologie von TiO_2 -Oberflächen in Glaskapillaren wird wesentlich von der Abscheidetemperatur bestimmt. Die Schichtdicke beeinflusst die Morphologie nur insofern, als sie eine Vergrößerung der die Schicht konstituierenden Bausteine bewirkt. Ihre Form bleibt unverändert. Die aus anlagentechnischen Gründen nicht zu vermeidenden Schwankungen des Precursorpartialdrucks zeigen keine Auswirkungen auf die Oberflächenbeschaffenheit der erzeugten Schichten.

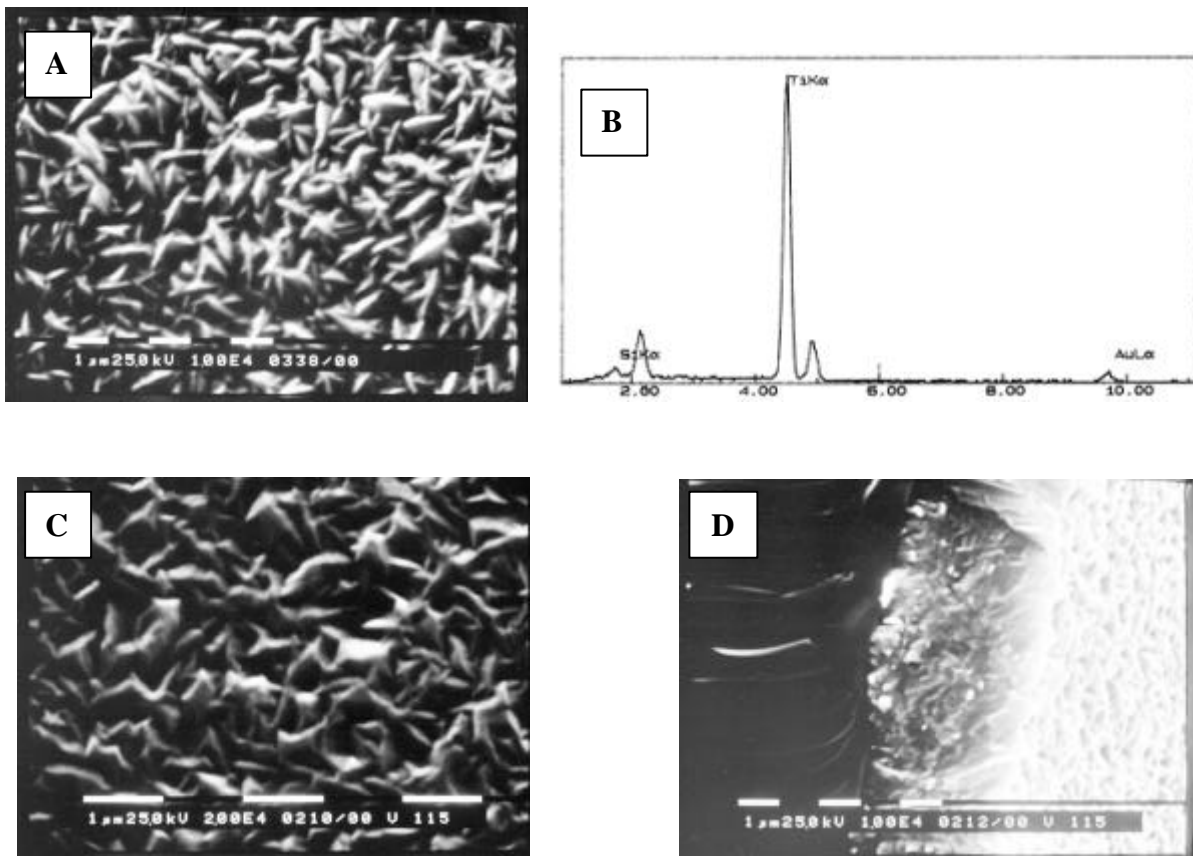


Abbildung 32: Abhängigkeit der Schichtmorphologien von der Schichtdicke; Abscheidetemperatur 475°C, 3h (Bild A), 6h (Bild C). Bild B: EDX-Spektrum der Schicht aus Bild A. Bild D: Querschnittsaufnahme der Schicht aus Bild C

Aufgrund des gegenüber den Versuchen an Quarzwollfasern um den Faktor 10 bis 20 geringeren Druckes bei der Abscheidung von TiO_2 und des kleineren Strömungsquerschnitts herrscht in Mikrokapillaren bei der Abscheidung molekulare Strömung. Dies hat

reaktionskontrolliertes Schichtwachstum bei jeder Beschichtungstemperatur zur Folge. Bei sonst gleichen oder ähnlichen Bedingungen (gleicher Precursor, nur leicht erhöhte Temperatur) führt dies, wie bei Quarzwolle, zu anfänglichem Inselwachstum von TiO_2 ; danach findet aber bei jeder gewählten Temperatur reaktionskontrolliertes Wachstum statt. Das heißt, die Schichten wachsen in ihrer anfänglichen Morphologie fort und werden nicht wie beim diffusionskontrollierten Schichtwachstum im Verlauf der Abscheidung eingeebnet. Die unterschiedlichen Morphologien der TiO_2 -Oberflächen in den Kapillaren bei verschiedenen Abscheidetemperaturen sind daher ausschließlich auf Temperatureffekte zurückzuführen. Wie diese im einzelnen aussehen, ist jedoch unklar. Man kann annehmen, daß auf den wachsenden Oberflächen Stellen unterschiedlichster Energie für die Adsorption und Zersetzung von Precursormolekülen vorhanden sind. Da das Aussehen einer Oberfläche maßgeblich von der Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Kristallregionen bestimmt wird, können schon geringe Temperaturveränderungen die Morphologie einer Oberfläche verändern. Dies ist hier vermutlich der Fall.

4.4 Vergleich mit Literaturergebnissen

Faßt man die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse zur Erzeugung von TiO_2 -Schichten mit CVD-Methoden unter besonderer Beachtung der erhaltenen Morphologien zusammen, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Schichtmorphologien erstaunlich unempfindlich auf die verschiedensten Abscheidebedingungen reagieren ^[4,6, 66-82]. Darüber hinaus ist die Art des Precursors innerhalb der verwendeten Bandbreite offensichtlich für die Ausprägung der Schichtmorphologie nur von untergeordneter Bedeutung ^[4,5]. Auch der Druck der bei der Abscheidung herrscht, der immerhin innerhalb eines Intervalls von mehreren Größenordnungen variiert, hat auf das Aussehen der erhaltenen Schichten keinen nennenswerten Einfluß ^[6, 66, 68]. Die Abscheidetemperaturen verändern im Wesentlichen die Wachstumsgeschwindigkeit der erhaltenen TiO_2 -Schichten. Eine Betrachtung der Verunreinigungen in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter findet in der Literatur nicht explizit statt; wohl in erster Linie deswegen, weil der Einbau von leichten Fremdatomen wie Kohlenstoff oder Stickstoff nicht mittels EDX-Messungen nachweisbar sind. Es ist aber in erster Näherung davon auszugehen, daß der Grad an Verunreinigungen unabhängig von den Beschichtungsbedingungen ist. Einzig die Schichtdicke erweist sich als nachhaltige Einflußgröße auf die Morphologie. Übersteigt sie einen bestimmten Grenzwert, der mit etwa 10 bis 20 μm angegeben werden kann, so beginnen die übrigen Randbedingungen die Schichtmorphologie

zu beeinflussen. Es wachsen „Wiesen“ und „Wälder“, oder „Fraktale“^[6], oder es findet sogar ein Modifikationswechsel während des Schichtwachstums statt^[79,80]. Da sich das Hauptforschungsinteresse aber auf TiO₂-Schichten im Submikrometerbereich richtet, sind die Kenntnisse über dickere Schichten lückenhaft. Außerdem erschwert die Vielzahl von möglichen und tatsächlichen Einflußfaktoren eine systematische Analyse.

Die in dieser Arbeit dokumentierte Beschichtung von Quarzwoollfasern und Glaskapillaren bestätigt die bekannten Ergebnisse. Bei den mit TiO₂-beschichteten Quarzfasern ist der Aufbau der TiO₂-Oberflächen und ihre Struktur in einem Bereich bis einen Mikrometer Schichtdicke unempfindlich gegenüber einer Variation der Abscheidetemperaturen und erst ab einer Schichtdicke über einem Mikrometer beginnen sie die Schichtmorphologie zu beeinflussen. Dieser Einfluß liegt am Übergang von reaktionskontrolliertem Schichtwachstum bei Temperaturen bis 400°C hin zu diffusionskontrolliertem Wachstum bei Abscheidetemperaturen über 400°C. Aufgrund des um bis zu vier Größenordnungen geringeren Drucks gilt dies bei der Beschichtung von Kapillaren nicht.

Die Struktur von TiO₂-Oberflächen in Mikrokapillaren wird ausschließlich von der Abscheidetemperatur und der Schichtdicke, das heißt der Beschichtungsdauer bestimmt. Bis zu einer Schichtdicke von etwa 1µm lassen sich an Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden werden, keine merklichen Unterschiede in der Schichtstruktur feststellen. Erst ab 1µm Schichtdicke machen sich die Unterschiede in der Oberflächenmorphologie bemerkbar. Sie sind jedoch verglichen mit den Ergebnissen von Goossens^[6] vernachlässigbar gering. Die Schichtmorphologie zeigt sich demnach relativ unempfindlich gegenüber der Variation der Beschichtungsbedingungen in dem hier möglichen Rahmen.

5 Metalloberflächen in Mikroglaskapillaren

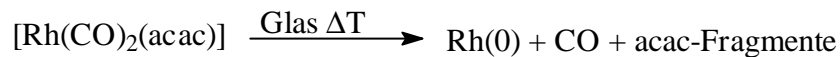
5.1 Erzeugung dünner Rhodiumschichten

Für die Chemische Gasphasenabscheidung von Rhodium werden eine ganze Reihe von Organorhodiumverbindungen eingesetzt.

Die Zersetzung von $[\text{Rh}_2\text{C}_2(\text{CO})_4]$ gelingt bei geringen Sublimationstemperaturen des Precursors von nur 50°C und einer Zersetzungstemperatur von 100°C in einem SiO_2 Fließbettreaktor bei 130mbar. Ein wesentlicher Nachteil dieses Precursors ist die starke Verunreinigung der erzeugten Rhodiumpartikel mit Chloratomen. Dies läßt sich nur durch die Verwendung von Wasserstoff als reaktivem Trägergas umgehen ^[90]. Dabei reagiert das beigemischte Wasserstoffgas mit den in die Oberfläche eingebauten Chloratomen zu HCl , das als Gas von der Oberfläche abtransportiert werden kann. Dieses Vorgehen erhöht die Reinheit der erzeugten Rhodiumoberflächen erheblich. Bei der Verwendung anderer Precursorverbindungen wie $[\text{RhCp}(\text{CO})_2]$, $[\text{RhCp}(\text{cod})]$ $\text{Cp} = \mu\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{cod} = 1,5\text{-cyclooctadien}$, $[\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ und $[\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ treten Verunreinigungen der gebildeten Schichten oder Partikel mit Atomen oder Fragmenten aus der Ligandhülle auf ^[91]. Auch hier läßt sich das Maß an Verunreinigungen durch die Beimischung von Wasserstoff drastisch vermindern. Die oben beschriebenen Precursorverbindungen werden in Druckbereichen von 10^{-2} bis 10^{-3} mbar für die Beschichtung von Siliciumwafern mit Rhodium benutzt. Die entstandenen Schichten sind glatt und zeigen Kristallite mit einem durchschnittlichen Querschnitt von $0,2\mu\text{m}$.

Als weniger anfällig für den Einbau von Verunreinigungen in die erzeugte Schicht hat sich die Verwendung von Dicarboxylrhodiumacetylacetonat und seiner Derivate erwiesen. So zersetzten sich $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ $\text{acac} = \text{H}_3\text{CCOCHCOCH}_3$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{thd}]$ $\text{thd} = (\text{H}_3\text{C})_3\text{CCOCHCOCC}(\text{CH}_3)_3$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{hfac}]$ $\text{hfac} = \text{F}_3\text{CCOCHCOCF}_3$ unter milden Bedingungen (100°C Zersetzungstemperatur) auch ohne die Anwesenheit von Wasserstoff zu Rhodiumpartikeln mit geringen Verunreinigungen. Die Zugabe von Wasserstoff erhöht die Reinheit der Schichten zwar, aber nicht in dem Maße wie bei den anderen Precursorverbindungen ^[92,93]. In SiO_2 Fließbettreaktoren lassen sich mit diesen Verbindungen Rhodiumpartikel mit einer Größe von 1 bis 3 nm erzeugen. Für die Erzeugung dünner Rhodiumschichten in Mikrokapillaren wird deshalb $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ als Precursorverbindung eingesetzt.

Die Zersetzung findet unter Ausschluß von Luft in einem Druckbereich von $1 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ mbar am Kapillarausgang und bei Ofentemperaturen von 400°C statt. Da die Ofengeschwindigkeit mit $40\text{mm}/\text{min}$ im Vergleich zu den Beschichtungen mit TiO_2 um den Faktor 10 erhöht ist, muß man davon ausgehen, daß die tatsächlich an der Kapillarinne wand vorherrschende Temperatur deutlich geringer ist. Die gewählte Kombination aus Ofentemperatur und Vorschubgeschwindigkeit gewährleistet die bestmögliche Homogenität der Schicht innerhalb des gewählten Beschichtungsbereiches von 60 bis 80mm in der Mitte der Kapillare. Die durchschnittliche Beschichtungsdauer liegt mit etwa einer Stunde ebenfalls deutlich unter der bei TiO_2 -Oberflächen üblichen. Die Bildung von Rhodiumschichten wird durch die Schwarzfärbung der Kapillarinne wand angezeigt. Die massenspektrometrische Verfolgung der Zersetzungsreaktion kann vereinfacht in folgender Bruttoreaktionsgleichung dargestellt werden:



Das zugehörige Massenspektrum zeigt neben dem CO-Peak bei $m/z=28$ einige Signale bei $m/z=43$, $m/z=85$ und $m/z=100$, die auf verschiedene Fragmente des Acetylacetonatliganden zurückgeführt werden können (vgl. Abbildung 33).

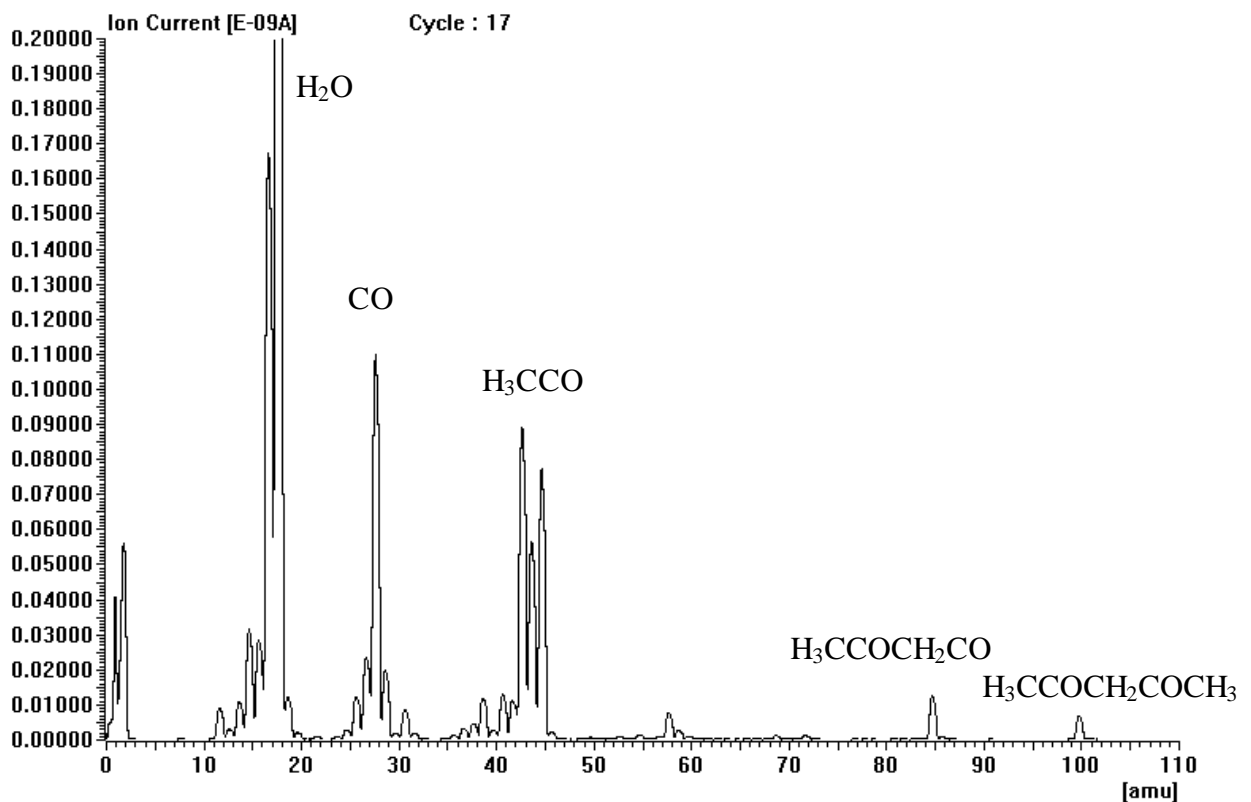


Abbildung 33: Massenspektrum der Zersetzung von $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ beim CVD-Prozeß.
Ofentemperatur: 400°C . Ofengeschwindigkeit $40\text{mm}/\text{min}$.

Das Wassersignal bei $m/z=18$ stammt von Restwasser, das sich immer in der CVD-Anlage befindet, bei den Beschichtungsversuchen freigesetzt und im Massenspektrometer detektiert wird. Sein Vorhandensein hat nichts mit den Reaktionen in der Kapillare zu tun und beeinflusst diese auch nicht, da es sich größtenteils in den Teilen der CVD-Anlage befindet, die hinter der Kapillare liegen.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Zersetzung des Rhodiumprecursors, so fällt auf, daß bei gleichbleibendem Gesamtdruck innerhalb der CVD-Anlage der Anteil der Acetylacetonatzersetzungsprodukte nach etwa 30 Minuten stetig zunimmt (vgl. Abbildung 34). Dies kann auf die Einflußnahme der bereits vorhandenen Rhodiumschicht auf die Zersetzungsreaktionen zurückgeführt werden.

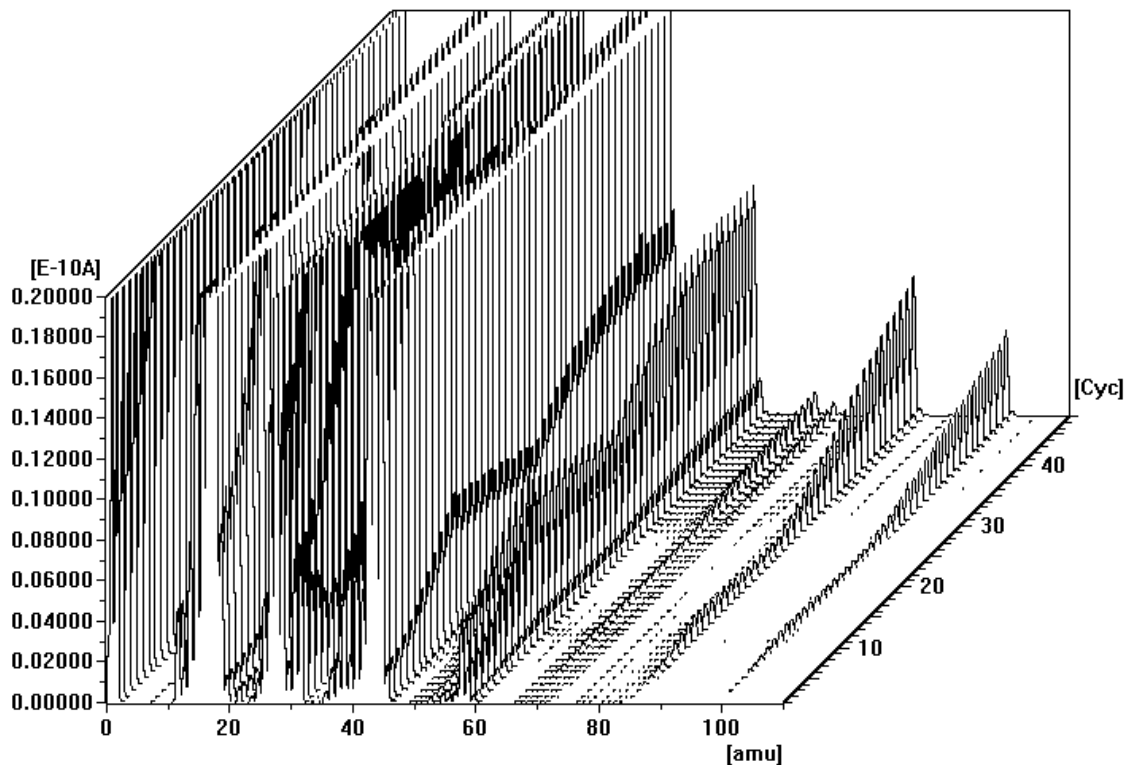


Abbildung 34: Zersetzungsmassenspektrum von $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ zeitaufgelöst. Ofentemperatur: 400°C . Ofengeschwindigkeit: 40mm/min

Nach der Präparation der Kapillaren für die SEM und EDX-Untersuchungen zeigen die Rhodiumschichten eine gute Anhaftung an das Substrat, sowie einen metallischen Glanz im direkten Sonnenlicht. Im Rasterelektronenmikroskop zeigen die unter Zersetzung von $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ erzeugten Rhodiumschichten eine netz- bis schwammartige Struktur. Dies führt zu einer stark vergrößerten Oberfläche, wie sie für katalytische Anwendungen wünschenswert ist (vgl. Abbildung 35).

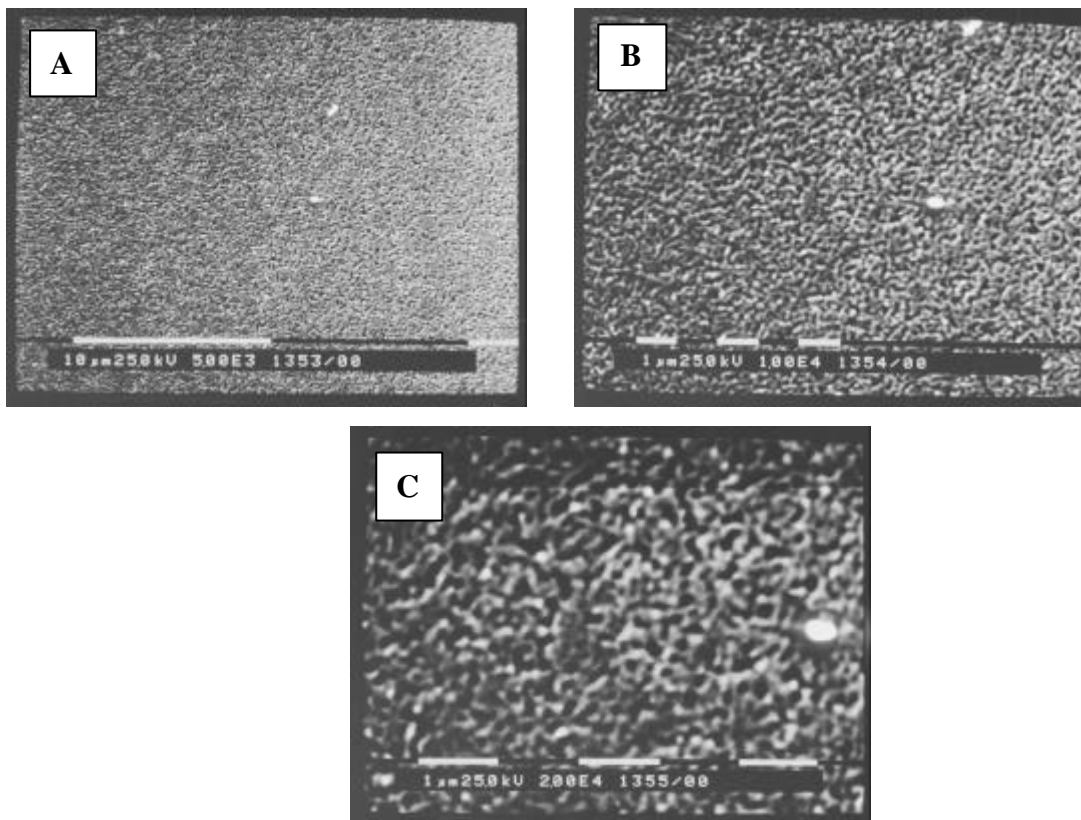


Abbildung 35: Rhodiumschicht in einer Glaskapillare (gleiche Stelle in verschiedenen Vergrößerungen): Bild A: 5000-fach; Bild B: 10000-fach; Bild C: 20000-fach

Durch verlängerte Abscheidezeiten oder veränderte Abscheidebedingungen wie Vorschubgeschwindigkeit und Temperatur des Zersetzungsofens kann auf die Schichtstruktur kein nachweisbarer Einfluß genommen werden. Auch der Versuch, Rhodium auf eine TiO_2 -Oberfläche aufzubringen um damit die Strukturmerkmale der TiO_2 -Schicht auf die Rhodiumoberfläche zu übertragen, zeigt keinerlei Effekt auf die Schichtstruktur einer geschlossenen Rhodiumschicht in einer Glaskapillare.

Das Aufbringen nanokristalliner Rhodiumpartikeln auf eine vorhandene TiO_2 -Oberfläche, um mögliche elektronische Wechselwirkungen zwischen dem Halbleiter TiO_2 und dem metallischen Rhodium zu erlangen (SMSI), scheidet an der vorhandenen Beschichtungsapparatur, sowie den beschränkten analytischen Methoden. Die CVD-Anlage macht es leider unmöglich, kontrolliert Precursordampf in geringsten, aber definierten Mengen in die Kapillare zu leiten und dort zu zersetzen. Versuche durch nur zehnmünütige Abscheidungen und eine entsprechend hohe Vorschubgeschwindigkeit bei 400°C Ofentemperatur, führen zu keiner nachweisbaren (EDX, REM) Abscheidung von Rhodium. Empfindlichere Unter-

suchungsmethoden wie Tunnelmikroskopie sind an den stark gekrümmten Kapillaroberflächen momentan nicht anwendbar.

Die Vielzahl möglicher Einflußfaktoren auf die Beschaffenheit von Rhodiumoberflächen auf einer TiO_2 -Schicht, die mit den vorhandenen Mitteln nicht alle exakt beherrschbar sind, machen eine systematische Untersuchung der verschiedenen Wechselwirkungen einzelner Faktoren nahezu unmöglich. Es sollte dennoch prinzipiell möglich sein, einzelne Rhodiumpartikel auf TiO_2 -Schichten abzuscheiden. Als Teilaufgabe in dieser Arbeit ist dies aufgrund des erheblichen Umfangs wie der notwendigen Umbauarbeiten an der CVD-Anlage und der Entwicklung einer geeigneten Analytik leider nicht zu verwirklichen gewesen.

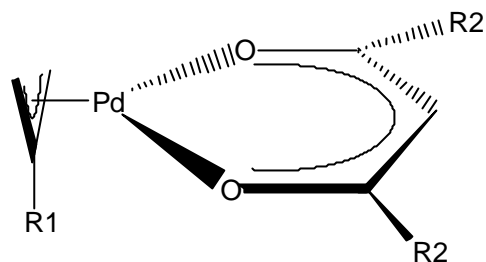
5.2 Erzeugung dünner Palladiumschichten

Die Erzeugung dünner Palladiumfilme auf unterschiedlichen Substraten mittels Zersetzung geeigneter Precursorverbindungen ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen ^[94-103]. Ihnen gemeinsam ist die Suche nach Verbindungen, die leicht zugänglich, billig, hinreichend chemisch stabil, verdampfbar und bei möglichst geringen Temperaturen zersetzbar sind. Gleichzeitig sollen die erzeugten Schichten möglichst ohne Verunreinigungen sein. Je nach gewünschter Anwendung sollen sie darüber hinaus einmal möglichst glatt und ein anderes Mal möglichst rauh sein.

Die Verwendung von $\text{cis-[PdMe}_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R}=\text{Me}$ und Et) und $[\text{PdMe}_2(\text{tmeda})]$ ($\text{tmeda}=\text{N,N,N',N'}$ -tetramethylethylendiamin) führt in einem Temperaturbereich von 130 bis 300°C bei reduziertem Druck von etwa 10^{-3} mbar zu Palladiumfilmen, die eine hohe Kontamination mit Kohlenstoff von 10% aufweisen. Die Zugabe von Wasserstoff bei erhöhtem Gesamtdruck von 1mbar reduziert zwar die Kohlenstoffkontamination auf Null, dafür findet sich ein hoher Anteil Phosphor in den Schichten wieder. Die Abscheidetemperaturen lassen sich um 20 bis 50°C senken. $[\text{PdMe}_2(\text{tmeda})]$ kann nicht oder nur sehr schwer mit Wasserstoff als reaktivem Trägergas eingesetzt werden, da es bereits bei Raumtemperatur mit Wasserstoff reagiert ^[94].

Palladiumfilme mit großer Reinheit von über 99% werden über die thermische Zersetzung von Bisallylpalladiumkomplexen ($[\text{Pd}(\text{H}_2\text{CCRCH}_2)]$ mit $\text{R}=\text{H}$ und CH_3) bei Temperaturen von 250°C und einem Druck von 10^{-4} mbar ohne die Beimischung von Wasserstoff erhalten. Der Nachteil dieser Precursorverbindungen liegt in ihrer Luftempfindlichkeit und ihrer thermischen Instabilität ^[98, 101]. Einen besseren Zugang zu reinen Palladiumfilmen über thermische Gasphasenabscheidung bieten verschieden substituierte Allyl(β -diketonato)-palladium(II)-komplexe ^[95, 96, 98]. Die Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CRCH}_2)(\text{R}'\text{COCHCOR}')]$ mit $\text{R}=\text{H}$ oder Me und $\text{R}'=\text{Me}$ oder CF_3 (vgl. Abbildung 36) sind bis auf eine Ausnahme ($[\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)]$) thermisch stabil und im Feinvakuum gut verdampfbar. Ohne die Beimischung von Wasserstoff liegen die Zersetzungstemperaturen bei über 400°C; die Verunreinigungen mit Kohlenstoff erreichen bis zu 40%. Die Beimischung von feuchtem Wasserstoff senkt die Abscheidetemperaturen auf 160 bis 230°C, die Verunreinigungen gehen auf 4-6% zurück. Der Reinheitsgrad der erzeugten Palladiumschichten kann mit diesen Precursorverbindungen

auf über 99% gesteigert werden, wenn als Trägergas Sauerstoff eingesetzt wird. Die Zersetzungstemperaturen liegen dann bei 330 bis 370°C ^[98].



- 1a, R1 = H, R2 = Me
- 1b, R1 = H, R2 = CF₃
- 1c, R1 = Me, R2 = Me
- 1d, R1 = Me, R2 = CF₃

Abbildung 36: Allyl(β-diketonato)palladium(II)-komplexe ^[98]

Von besonderem Interesse ist der Einfluß der Abscheidebedingungen auf die Morphologie der erzeugten Schichten. $[\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)]$ erzeugt bei der Zersetzung im trockenen Wasserstoffstrom eine uneinheitliche, brüchige Schicht mit Partikelgrößen zwischen 50 und 300nm (vgl. Abbildung 37 a). Der gleiche Precursor zerfällt bei 160°C im feuchten Wasserstoffstrom zu einer wesentlich einheitlicheren Schicht mit Teilchengrößen zwischen 50 und 70nm (Abbildung 37 b,c). Die Abscheidung bei 330°C im Sauerstoffstrom zeigt für $[\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)]$ ein der Zersetzung im Wasserstoffstrom vergleichbares Bild (vgl. Abbildung 37 d,e). Bei der thermischen Zersetzung von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)]$ bei 350°C in Gegenwart von Sauerstoff bildet sich ein sehr glatter Palladiumfilm (vgl. Abbildung 37 f). Diese Ergebnisse zeigen, daß neben der Wahl des Precursors vor allem die chemischen wie physikalischen Randbedingungen die Morphologie und Zusammensetzung der erzeugten Oberflächen bestimmen.

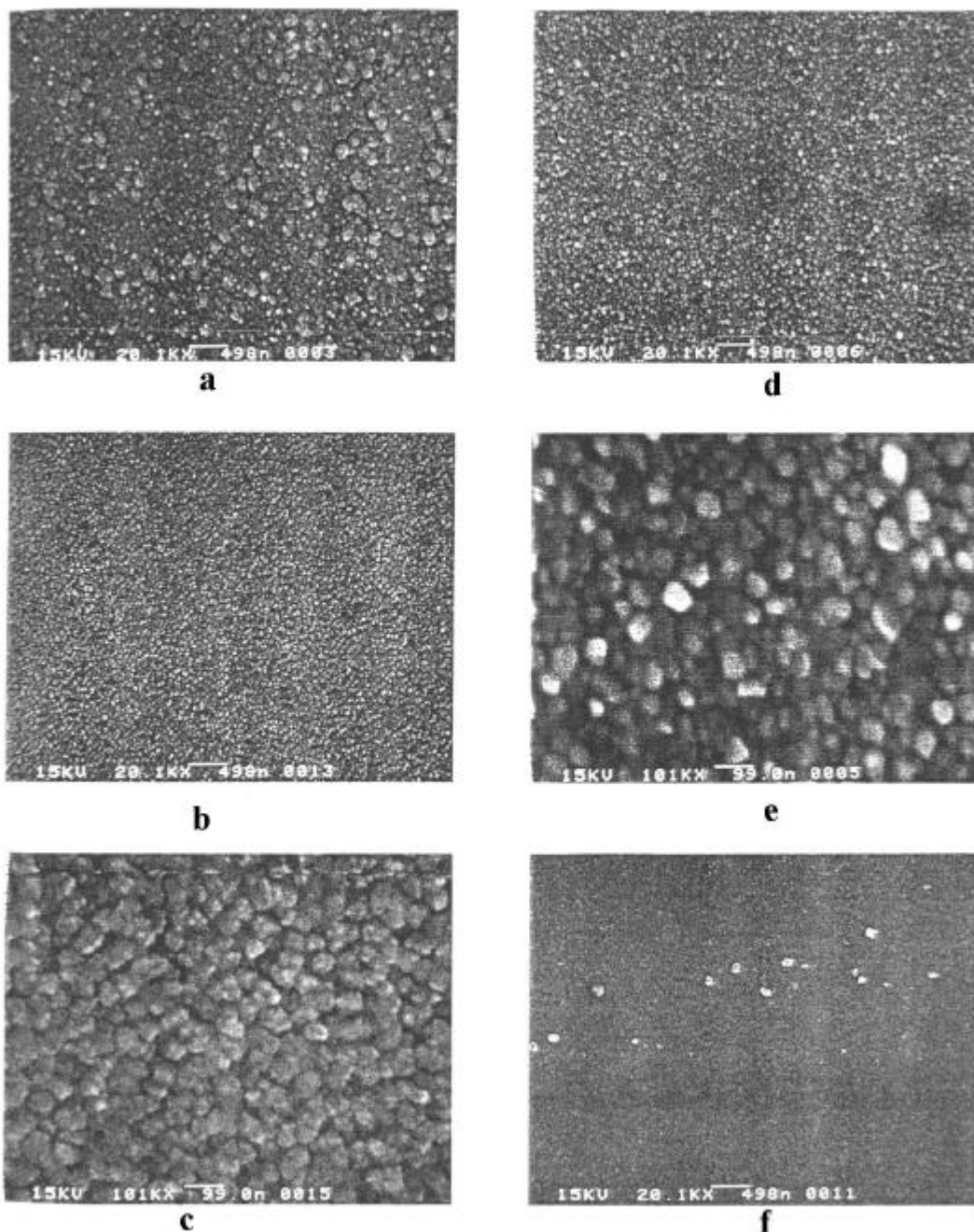


Abbildung 37: Palladiumfilme aus verschiedenen Allyl(β -diketonato)palladium(II)-komplexen^[98]. a) Komplex 1b zersetzt bei 140°C in H₂. b,c) Komplex 1b zersetzt bei 160°C in H₂. d,e) Komplex 1b zersetzt bei 330°C in O₂. f) Komplex 1c zersetzt bei 350°C in O₂.

Ein weiterer Palladiumprecursor ist Bis(1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentadienato)Palladium(II) (Pd(hfac)₂). Mit diesem Precursor lassen sich bei 90 bis 200°C und reduziertem Druck Palladiumfilme mit recht hohen Abscheideraten von 100 bis 400nm pro Minute erzeugen. Zur Erhöhung der Reinheit ist es auch hier notwendig, Wasserstoff als Reaktivgas bei der Thermolyse beizumischen. Allerdings reagiert Pd(hfac)₂ schon bei Raumtemperatur mit Wasserstoff, so daß die Beimengung erst kurz vor dem Substrat erfolgen darf^[99]. Auch

hier wird die Beschaffenheit der Palladiumfilme stark von den Reaktionsbedingungen beeinflusst. Die Abscheidung bei 85°C führt gegenüber derjenigen bei 140°C zu einer wesentlich feinkristallineren Oberfläche (vgl. Abbildung 38 a und b).

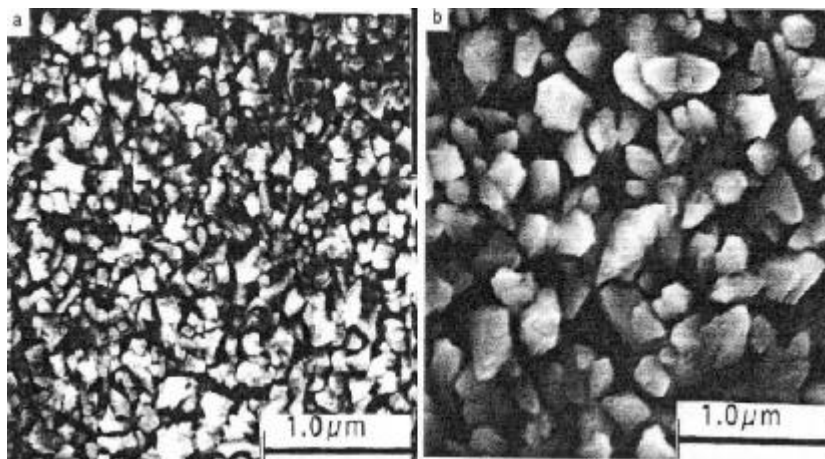


Abbildung 38: Palladiumfilme aus Pd(hfac)₂ bei 85°C (links) und 140°C (rechts) ^[99]

Die Abscheidung von Palladium in Mikrogaskapillaren ist in der Arbeitsgruppe Heck von Moritz durchgeführt worden. Er benutzt Pd(η^3 -allyl)(hfac) und Pd(hfac)₂ als Precursor. Die dabei erzeugten Palladiumfilme werden bei Temperaturen von 400°C im Hochvakuum erhalten. Sowohl Pd(η^3 -allyl)(hfac) als auch Pd(hfac)₂ ergeben nanokristalline Palladiumoberflächen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 50nm (vgl. Abbildung 39). Die Durchführung von Reaktionen in den Kapillaren führt dann zu einer Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit. Aus den Nanokristalliten werden kleine Kügelchen mit einem Durchmesser von 100 bis 200nm. (vgl. Abbildung 40) ^[104].

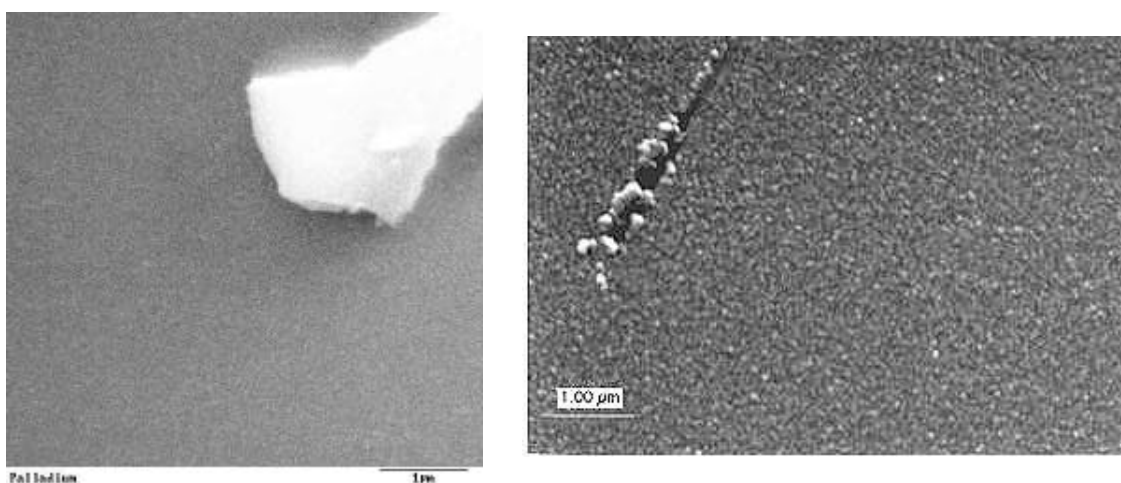


Abbildung 39: Palladiumoberflächen in Kapillaren aus Pd(η^3 -allyl)(hfac) (links) und Pd(hfac)₂ (rechts) ^[104]

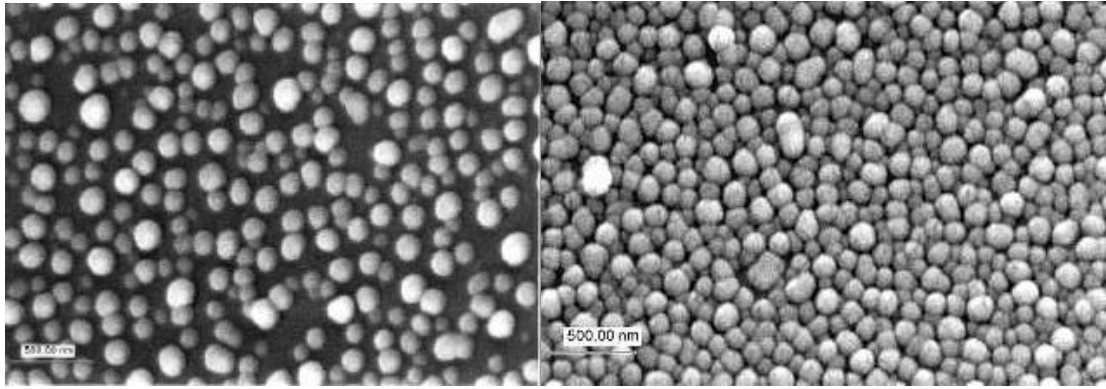


Abbildung 40: Palladiumoberflächen in Kapillaren nach Oxidationsreaktionen (Precursor: Pd(η^3 -allyl)(hfac)); rechts: erhöhte Beschichtungsdauer ^[104]

Verlängert man die Beschichtungsdauer, so erhöht sich nach vorangehenden Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff nicht der Durchmesser der einzelnen Palladiumkügelchen, sondern lediglich ihre Anzahl (vgl. Abbildung 40).

In dieser Arbeit wurden Mikroglasskapillaren mit Palladium aus Pd(hfac)₂ beschichtet. Die Abscheidebedingungen entsprechen denjenigen von Moritz. Die Zersetzung des Precursors kann massenspektrometrisch anhand des Massenpeaks $m/z=69$, der dem CF₃-Fragment entspricht, gut verfolgt werden. Abbildung 41 zeigt ein typisches Massenspektrum der Zersetzung von Pd(hfac)₂. Auch hier ist bei $m/z=18$ im Massenspektrum das in der CVD-Anlage vorhandene Restwasser zu sehen. Ähnlich wie bei den Beschichtungsversuchen mit Rhodium, beschleunigt sich die Zersetzung des Palladiumprecursors, sobald sich erste Palladiumzentren auf der Glasoberfläche gebildet haben. Ein Blick auf ein zeitaufgelöstes Massenspektrum zeigt die stetige Zunahme des Leitpeaks $m/z=69$ im Verlauf der Beschichtung, obwohl der Gesamtdruck in der Anlage und damit der Precursorpartialdruck konstant bleiben. (vgl. Abbildung 42). Diese Beobachtung legt den Schluß nahe, daß bereits vorhandene Palladiumspezies die Zersetzung des Precursors katalysieren.

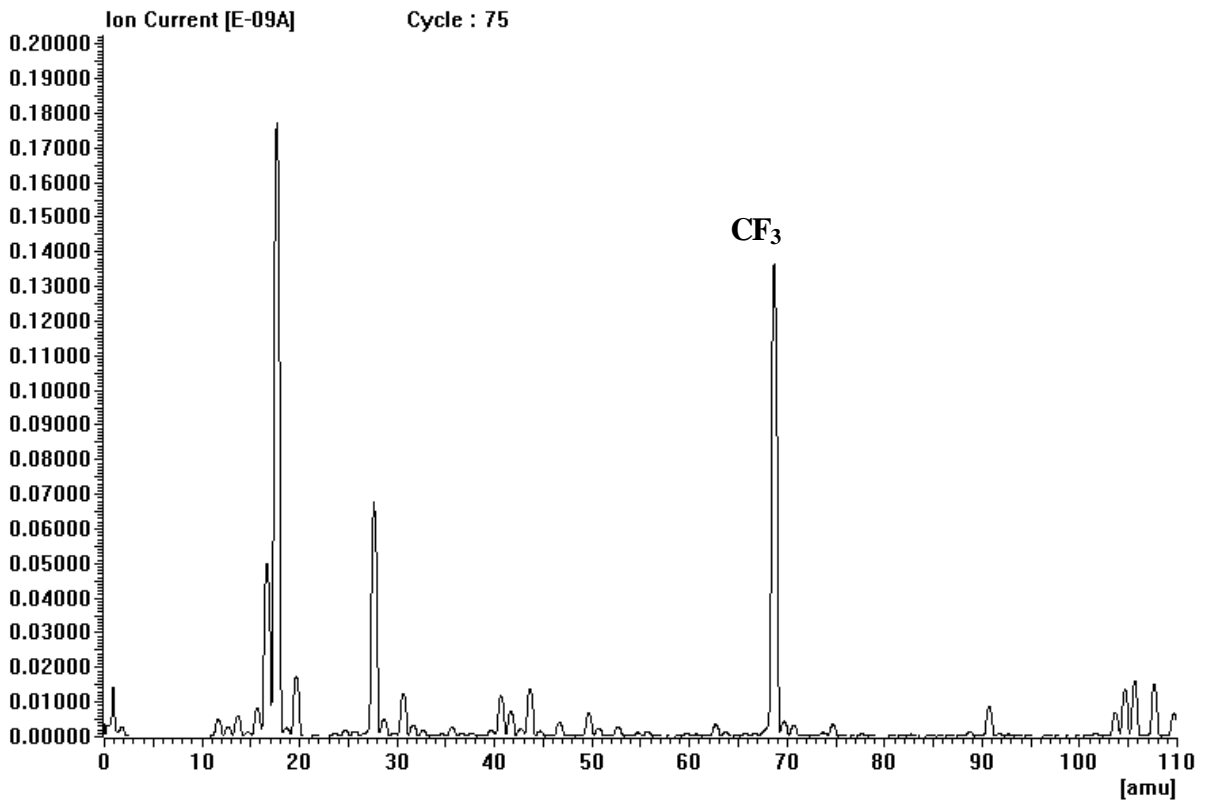


Abbildung 41: Massenspektrum der Zersetzung von Pd(hfac)₂ bei 400°C und 40mm/min Ofengeschwindigkeit

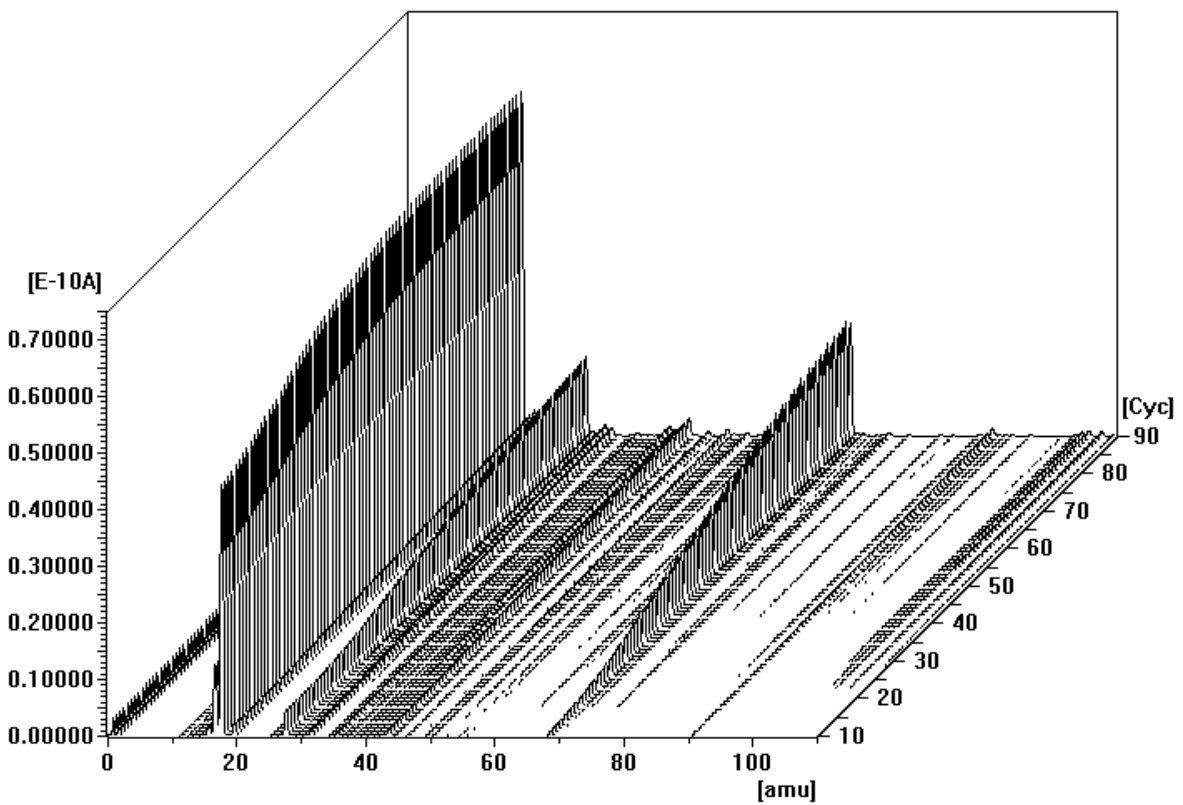


Abbildung 42: Zersetzungsmassenspektrum von Pd(hfac)₂ bei 400°C und 40mm/min Ofengeschwindigkeit (zeitaufgelöst)

Die Morphologien der erhaltenen Schichten stimmen weitestgehend mit den von Moritz gefundenen überein. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings darin, daß die Palladiumoberflächen sowohl vor als auch nach Katalyseversuchen ihre Morphologie nicht verändern. Sie zeigen makroskopisch einen silbrigen metallischen Glanz und die elektronenmikroskopischen Aufnahmen stellen dicht aneinander gepackte Kügelchen dar (Abbildung 43)

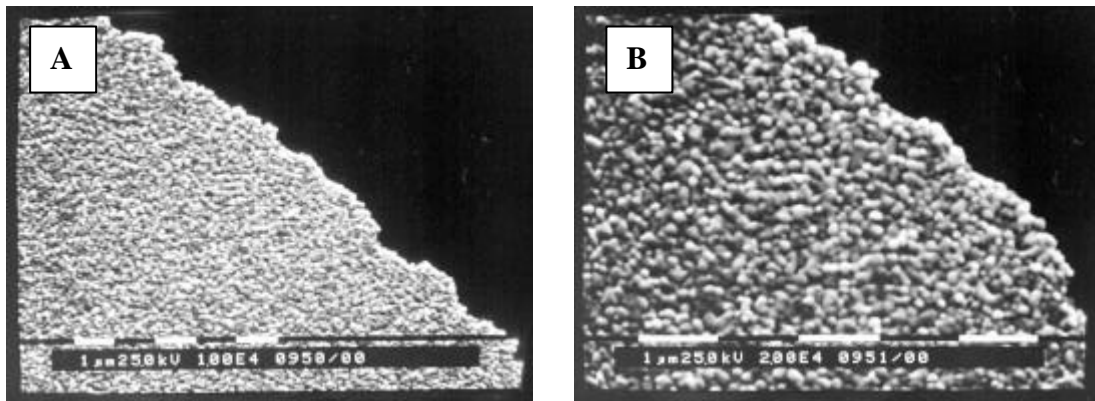


Abbildung 43: Palladiumschichten in Kapillaren aus $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ (gleiche Stelle in verschiedenen Vergrößerungen): Bild A: 10000-fach; Bild B: 20000-fach

Verlängert man die Beschichtungsdauer, so erhöht sich nicht die Zahl der Palladiumkügelchen, sondern es bilden sich Stäbchen aus Palladium, die senkrecht aus der Schicht herauszuwachsen scheinen (vgl. Abbildung 44).

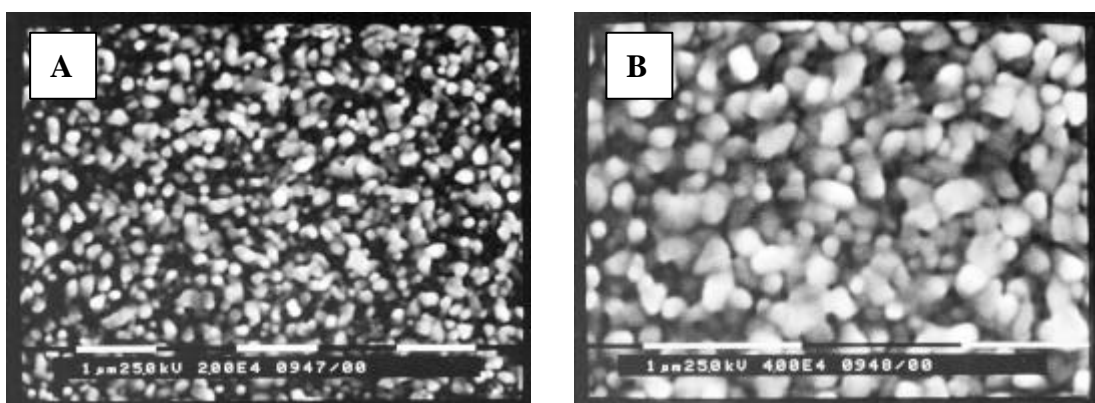
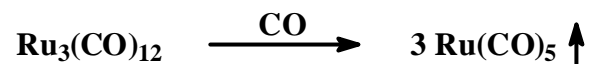


Abbildung 44: Palladiumschichten in Kapillaren aus $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ (gleiche Stelle in verschiedenen Vergrößerungen): Bild A: 10000-fach; Bild B: 20000-fach

5.3 Versuche zur Erzeugung von Rutheniumschichten

Für die Innenbeschichtung von Glaskapillaren mit Ruthenium werden zwei verschiedene Precursorsubstanzen getestet: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und (2,2,6,6)-Tetramethyl-(3,5)-heptandienato-(1,5)-cyclooctadienato-Ruthenium. Beide Substanzen werden auf identische Weise wie die Rhodium- und Palladiumverbindungen für die Gasphasenabscheidung eingesetzt (vgl. Kapitel 9.2). Bei $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ muß zur Verhinderung frühzeitiger Zersetzung CO als Trägergas verwendet werden.



Beide Precursorverbindungen führen – auch nach mehrtägiger Beschichtungsdauer – nicht zur Ausbildung einer makroskopisch sichtbaren Beschichtung der Glaskapillaren. Die EDX-Analyse der präparierten Kapillaren zeigt keine Signale, die auf die Anwesenheit von Ru schließen lassen. Auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vom Kapillarinneren ergeben keine Hinweise auf Ruthenium.

6 Heterogene Photokatalyse an TiO₂-Oberflächen

Heterogenphotokatalytische Prozesse bezeichnen einen Vorgang, bei dem lichtinduzierte Umwandlungen innerhalb einzelner Moleküle oder chemische Reaktionen an der Oberfläche eines (festen) Katalysators stattfinden. Bei diesem Vorgang absorbiert eine Halbleiteroberfläche Photonen und erzeugt durch Ladungstrennung hochreaktive Zentren^[51]. Da in Halbleitermaterialien kein kontinuierliches Band energetischer Zustände existiert, bleibt den getrennten Ladungsträgern ein endlicher Zeitraum im Nanosekundenbereich mit adsorbierter Spezies an der Oberfläche zu reagieren^[105]. Bleibt die Halbleiteroberfläche dabei unverändert und intakt und handelt es sich bei dem Ladungstransfer vom Halbleiter auf die adsorbierten Teilchen um einen kontinuierlichen und exothermen Prozeß, so spricht man von heterogener Photokatalyse.

6.1 Die elektronische Anregung von Halbleitern

Der erste Schritt zur elektronischen Anregung in Halbleitermaterialien ist die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares innerhalb des Halbleiters. Dabei wird ein Elektron durch ein Photon aus dem Valenzband in das Leitungsband des Halbleiters angeregt. Die Energie die dazu notwendig ist, entspricht der Größe der Bandlücke. Nach erfolgter Anregung stehen dem Elektron-Loch-Paar mehrere Wege der Abregung offen (vgl. Abbildung 45).

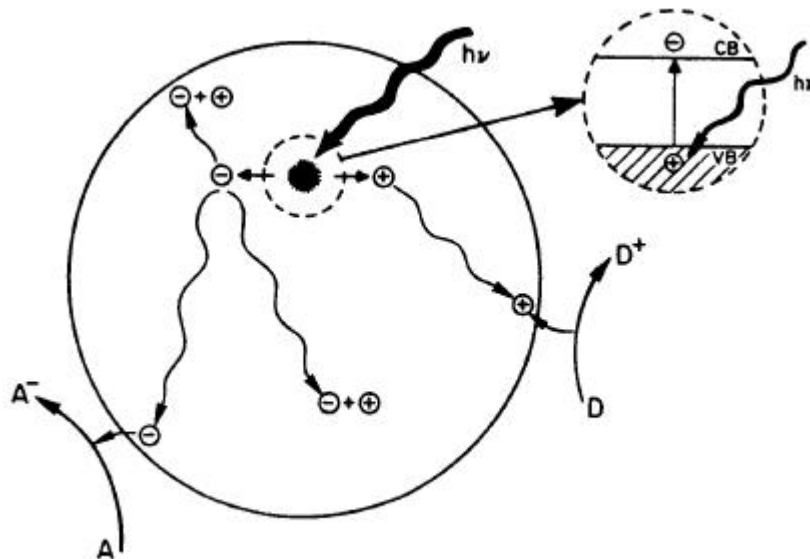


Abbildung 45: Lichtinduzierte Anregungs- und Abregungsvorgänge in einem Halbleiterteilchen^[51]

Ein Weg ist die Reduktion eines Akzeptormoleküls durch ein an die Oberfläche gewandertes Elektron. Dabei erhöht sich die Transferrate deutlich, wenn das Akzeptormolekül vorher an der Oberfläche adsorbiert war ^[106]. Genauso kann ein an die Oberfläche gewandertes Loch ein Elektron eines Donormoleküls aufnehmen und dieses oxidieren.

Diesen erwünschten Wegen stehen zwei weitere, unerwünschte Pfade der Abregung gegenüber. Es sind dies die Rekombination der Elektron-Loch-Paare an der Oberfläche oder im Volumen des Halbleiterteilchens oder die sofortige Rückübertragung der Ladung auf den Donor oder Akzeptor.

6.2 Die Lage der Bandkante in TiO₂

Die Wahrscheinlichkeit und die Geschwindigkeit von Ladungstransportvorgängen hängt wesentlich von der Position der Bandkanten des Valenz- und Leitungsbandes des Halbleiters relativ zu den Redoxpotentialen der adsorbierten Spezies ab. Zur Übertragung eines Elektrons auf ein Akzeptormolekül muß dessen Potential niedriger (positiver) als das Leitungsbandpotential des Halbleitermaterials sein. Um ein Elektron von einem Donor auf eine Halbleiteroberfläche übertragen zu können, muß das Potential des Donormoleküls höher (negativer) als das des Halbleiters sein. Die Bandlücke von TiO₂ beträgt 3,2eV oder 387,5nm. Diese Angaben gelten aber nur für fehlerfreie Kristallbereiche. An allen Fehlstellen, Absätzen, Kanten oder anderen Unregelmäßigkeiten eines Kristalls, weicht die Position der Bandlücke vom Normalwert ab. Diese Fehlstellen, die in den im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen TiO₂-Schichten sehr zahlreich sein sollten, eignen sich sehr gut zur Behinderung von Elektron-Loch-Rekombinationen. Sie sind streng lokalisiert und werden aufgrund des Entropieeffektes nur dann mit angeregten Elektronen oder Löchern besetzt, wenn sie sich energetisch innerhalb der Bandlücke des Halbleiters bewegen. Versuche mit kolloidalem TiO₂ ergeben eine Verlängerung der Lebensdauer solcher Zustände ^[27].

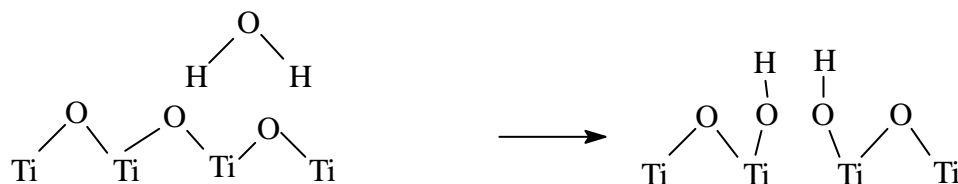
Für den Einsatz in photokatalytischen Prozessen stehen zwei TiO₂-Modifikationen zu Verfügung: Rutil und Anatas. Dabei zeigt Anatas die höhere photokatalytische Aktivität ^[107]. Lage und Größenordnung seiner Bandlücke machen TiO₂ zu einem interessanten Material für die heterogene Photokatalyse von Redoxreaktionen ^[109].

6.3 Adsorption an TiO₂-Oberflächen

Die katalytische Aktivität von TiO₂ wird, neben der Fähigkeit Photonenenergie aufzunehmen und kurzfristig in Fehlstellen zu „speichern“, wesentlich von der Fähigkeit der Oberfläche bestimmt, Atome oder Moleküle zu adsorbieren. Da sich Elektronenübertragungsvorgänge in Zeitskalen im Nano- oder Picosekundenbereich abspielen, kann zwischen Energiespeicherung und anschließender Übertragung nicht unterschieden werden. Es handelt sich um simultan ablaufende Prozesse. Die Art und Weise der Bindung von Atomen und Molekülen an katalytisch aktive Oberflächen spielt eine wesentliche Rolle beim Zustandekommen photokatalytischer Reaktionen. Da es sich bei den reaktiven Zentren an der Oberfläche von TiO₂ im wesentlichen um Fehlstellen in der Kristallstruktur handelt ^[108], ist die Untersuchung von Bindungsbedingungen unterschiedlicher Adsorbensspezies an diese Fehlstellen von besonderem Interesse.

6.3.1 Adsorption von Wasser an TiO₂-Oberflächen

Angestoßen von der photokatalytischen Wasserspaltung an TiO₂-Elektroden ^[109] wurde das Hauptaugenmerk auf die Form der Adsorption (molekular oder dissoziativ) von Wasser auf TiO₂ und auf die Beeinflussbarkeit dieser Anlagerung gelegt. Die Adsorption von Wasser bei 300K zeigt die Anwesenheit von Oberflächen-OH-Gruppen in der Größenordnung von weniger als einer Monolage ^[110]. Man hat daraus geschlossen, daß adsorbierte H₂O-Moleküle mit verbrückenden Sauerstoffatomen der TiO₂-Oberfläche zu zwei OH-Gruppen reagieren (vgl. Schema 1).



Schema 1: Bildung von Oberflächen OH-Gruppen an TiO₂-Oberflächen

Diese OH-Gruppen fungieren beim photokatalytischen Prozeß als Fänger der bei der Anregung erzeugten positiven Ladungen (Löcher) ^[16]. Bei wesentlich tieferen Temperaturen von 160K werden Wassermoleküle lediglich physisorbiert.

6.3.2 Wasserstoffadsorption

Wasserstoffadsorption findet an TiO_2 -Oberflächen an Sauerstofffehlstellen statt. Dort befinden sich zwei nebeneinanderliegende Ti^{3+} -Zentren, die durch die dissoziative Adsorption von H_2 zwei Titanhydridbindungen erzeugen ^[111]. Dieser Prozeß beinhaltet die Übertragung zweier Elektronen von zwei Ti^{3+} -Zentren auf H_2 .

In Abwesenheit von Sauerstofffehlstellen findet keine Adsorption von H_2 statt, da die Dissoziationsenergie von Wasserstoff zu groß ist.

6.3.3 Photoadsorption von Sauerstoff an TiO_2

Die Photoadsorption von Sauerstoff spielt bei der photokatalytischen Oxidation von organischen Verbindungen eine zentrale Rolle. Dabei wird ein Elektron aus dem Leitungsband von TiO_2 auf ein Sauerstoffmolekül übertragen ^[112]. Sauerstoff dient als Elektronenfänger, da sein Reduktionspotential demjenigen des TiO_2 -Leitungsbandes entspricht ^[16]. Es entsteht eine negativ geladene Sauerstoffspezies an der Halbleiteroberfläche, die die Oxidation von organischen Verbindungen ermöglicht. Die Elektronenübertragung von TiO_2 auf Sauerstoffmoleküle wird durch die Anwesenheit von Wasser erleichtert, da H_2O unter Aufnahme einer positiven Ladung zu Oberflächen-OH-Gruppen unter Abspaltung eines Protons reagieren kann.

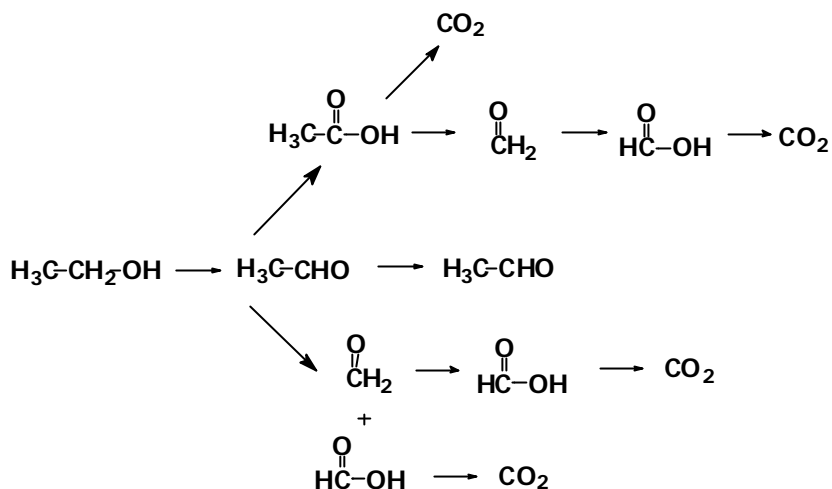
6.4 Photokatalytische Ethanoloxidation an TiO₂-Oberflächen

Die photokatalytische Oxidation verschiedener organischer Verbindungen an TiO₂-Oberflächen ist Gegenstand intensiver Forschung. Besonderes Interesse genießen neben der vollständigen Mineralisation chlorierter Kohlenwasserstoffe und aromatischer Kohlenwasserstoffe^[17, 18, 19, 113] die Abbaumechanismen von Alkoholen an TiO₂-Oberflächen. Sie ermöglichen die eingehendere Untersuchung von reaktiven Zentren, da sie mit ihrer OH-Gruppe gut in vorhandene Defektstrukturen an der Halbleiteroberfläche passen. Thermodesorptionsspektroskopie^[31, 32], Festkörperkernresonanzspektroskopie^[116, 117] sowie Markierungsexperimente zeigen^[118, 119], daß Ethanol an verschiedenen Adsorptionsplätzen an der Oberfläche von TiO₂ unterschiedlich stark gebunden wird und es entsprechend den Bindungsplätzen verschiedene Abbauewege mit unterschiedlichen Zwischenstufen, aber gleichen Endprodukten, gibt.

Bei der photochemischen Oxidation von Ethanol auf TiO₂-Oberflächen (auf Glasplättchen fixiertes Degussa P-25) werden Acetaldehyd, Essigsäure (Acetat), Formaldehyd und Ameisensäure als Intermediate beobachtet^[120]. Durch ¹³C-Markierung des α -Kohlenstoffatoms von Ethanol konnte der Verbleib der beiden Kohlenstoffatome getrennt verfolgt werden. Als erstes Kohlenstoffatom wurde dabei das α -Kohlenstoffatom zu CO₂ oxidiert; danach das CH₃-Kohlenstoffatom. Ethanol bildet an der TiO₂-Oberfläche Acetaldehyd, der entweder sofort desorbiert, oder auf zwei unterschiedlichen Wegen zu CO₂ abgebaut wird. Ein Teil des oberflächengebundenen Ethanols reagiert über den Weg Acetaldehyd, Essigsäure zu CO₂ und Formaldehyd, welches über Ameisensäure zu CO₂ oxidiert wird. Ein anderer Teil des Ethanols wird über den Weg Acetaldehyd, Ameisensäure zu CO₂ sowie Acetaldehyd, Formaldehyd, Ameisensäure zu CO₂ oxidiert (vgl. Schema 2).

Da Acetaldehyd ein wichtiges industrielles Ausgangsprodukt ist, ist die mögliche partielle Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd von großem wirtschaftlichen Interesse. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen gelingt es, den Anteil an Acetaldehyd im Produktgemisch der photochemischen Oxidation von Ethanol an TiO₂-Oberflächen zu erhöhen^[121]. Die Art der Adsorptionsplätze an der TiO₂-Schicht spielt eine zentrale Rolle. Die Untersuchung von TiO₂-Oberflächen, die mit Hilfe von CVD-Prozessen erzeugt werden, und die Anwendung der Mikroreaktionstechnik bei dieser Reaktion sollen mögliche Veränderungen des Reaktionsverhaltens von Ethanol aufzeigen. Dazu werden mit

TiO₂-beschichtete Quarzfasern und Mikrokapillaren für entsprechende Oxidationsversuche herangezogen.



Schema 2: Ethanoloxidation auf TiO₂-Oberflächen ^[120]

6.4.1 Ethanoloxidation in TiO₂-beschichteten Quarzfasern

Zur photochemischen Oxidation von Ethanol an Quarzfasern wird die in Kapitel 3 beschriebene Anlage benutzt. Im Feinvakuumteil dieser Anlage werden bei 80 bis 90°C absolutisiertes Ethanol mit Sauerstoff technischer Qualität gemischt und über ein mit TiO₂ beschichtetes Quarzfaserbündel geleitet. Die Faserbündel sind zuvor bei 420°C über 4 Stunden mit TiO₂ beschichtet worden. Dieses Verfahren erzeugt TiO₂-Oberflächen von größtmöglicher spezifischer Oberfläche, die für Katalyseversuche vorteilhaft ist (vgl. Kapitel 4.2.3). Aufgrund seiner wesentlich besseren Adsorptionseigenschaften an TiO₂ wird Sauerstoff im Unterschuß zugesetzt. Das Faserbündel wird mit Licht aus einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt (vgl. Abbildung 8). Die Reaktion an den Fasern wird massenspektrometrisch verfolgt. Dazu werden die Reaktionsprodukte über eine Glaskapillare in einen Hochvakuumrezipienten gesaugt, der mit einem Quadrupolmassenspektrometer ausgestattet ist. Das dabei herrschende Druckgefälle ist gleichzeitig treibende Kraft der Strömung.

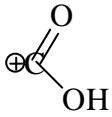
Der Druck am Massenspektrometer liegt während der Reaktion bei etwa $1,5 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Derjenige am Quarzfaserbündel beträgt wenige Millibar. Eine exakte Messung der Druckverhältnisse ist wegen der geringen Abmessungen des Reaktors nicht möglich.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionsprodukte kann wegen der zahlreichen Überschneidungen bei den einzelnen Massenzahlen m/z der Edukte und Produkte

(vgl. Tabelle 1) nicht oder nur sehr eingeschränkt für quantitative Aussagen herangezogen werden. Qualitative Aussagen zum Reaktionsverlauf sind aber sehr gut möglich.

Tabelle 1: Massenzahlen mit Bruchstücken und Herkunftsverbindungen

Massenzahl m/z	Bruchstücke	Herkunft
28	CO^{\oplus}	Ameisensäure, CO_2
29	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^{\oplus}$ $\text{HC}=\text{O}^{\oplus}$	Ethanol, Acetaldehyd, Formaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure
31	$\text{H}_2\text{C}^{\oplus}-\text{OH}$	Ethanol
43	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$	Ethanol, Acetaldehyd, Essigsäure
44	CO_2^{\oplus} $\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}^{\oplus}$	Acetaldehyd, CO_2
45	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}^{\oplus}$ 	Ethanol, Ameisensäure, Essigsäure
46	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}^{\oplus}$ HCOOH^{\oplus}	Ethanol, Ameisensäure

Wegen der kontinuierlichen Reaktionsführung ist die Kontaktzeit der Edukte mit der TiO_2 -Schicht beschränkt und ein bestimmter Anteil an Edukt verläßt den Reaktor, ohne mit der Oberfläche reagiert zu haben.

Als ideale „Sonde“ für die Umsetzung von Ethanol muß der Massenpeak $m/z=31$ gelten. Ethanol ist im vorhandenen Rahmen die einzige Verbindung, die ein Signal bei dieser Massenzahl zeigt (vgl. Tabelle 1).

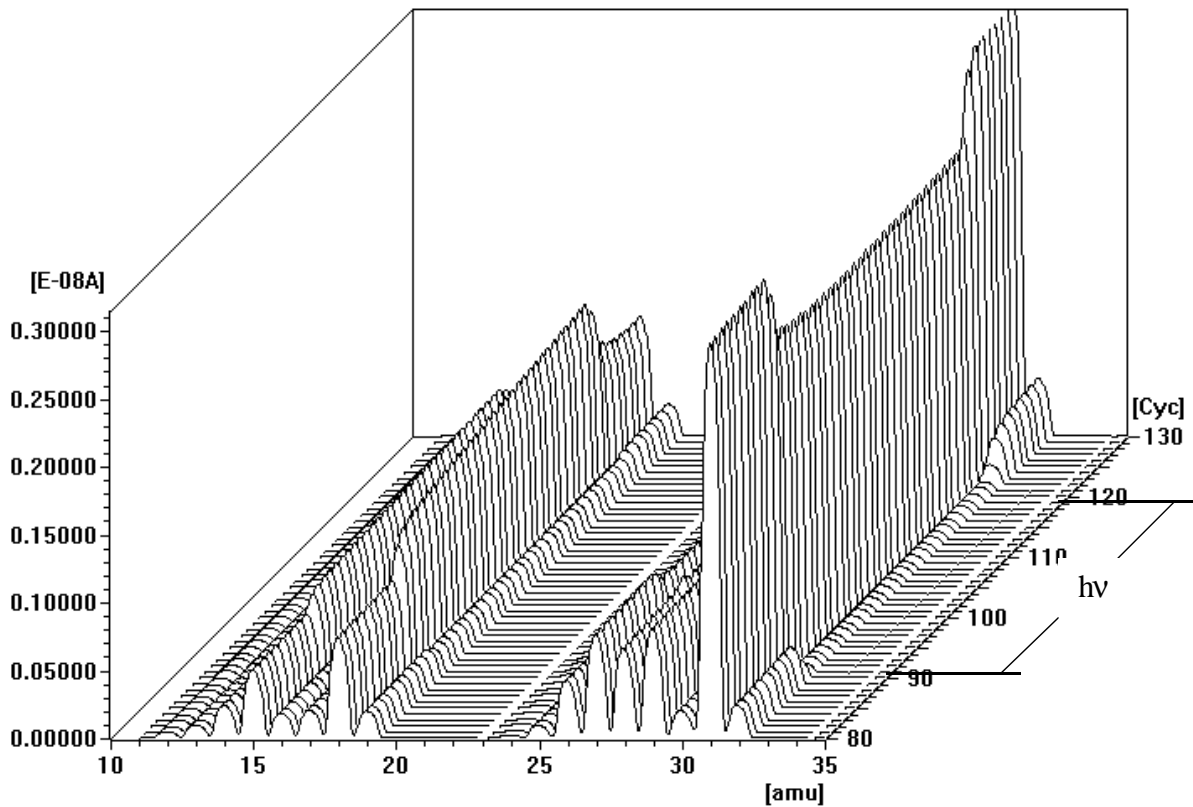


Abbildung 46: Ethanoloxidation an Quarzwolffasern (niedriger Sauerstoffanteil)

Abbildung 46 zeigt die Abnahme des Peaks der Masse $m/z=31$ sobald die Bestrahlung der Quarzwolffasern mit UV-Licht einsetzt. Gleichzeitig steigt die Massenzahl $m/z=18$ an. Sie repräsentiert das bei der Oxidation entstehende Wasser. Der langsamere Anstieg von $m/z=18$ verdeutlicht, daß das bei der Oxidation gebildete Wasser an die TiO_2 -Oberfläche gebunden ist und nur allmählich in die Gasphase übertritt. Obwohl der Anteil an Sauerstoff in der Gasphase sehr gering ist, wird er nahezu vollständig an der TiO_2 -Schicht umgesetzt, wie der Verlauf des Massensignals $m/z=32$ zeigt.

Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils im Reaktionsgemisch führt dazu, daß bei Bestrahlung nicht mehr der gesamte im Reaktionsgemisch vorhandene Sauerstoff verbraucht wird; gleichzeitig wird die Ethanoloxidation verstärkt (vgl. Abbildung 47). Diese Beobachtung widerlegt die Annahme, molekularer Sauerstoff würde an denselben Stellen der TiO_2 -Oberfläche wie Ethanol oder Wasser gebunden, mit dem „Vorteil“ letztere zu verdrängen.

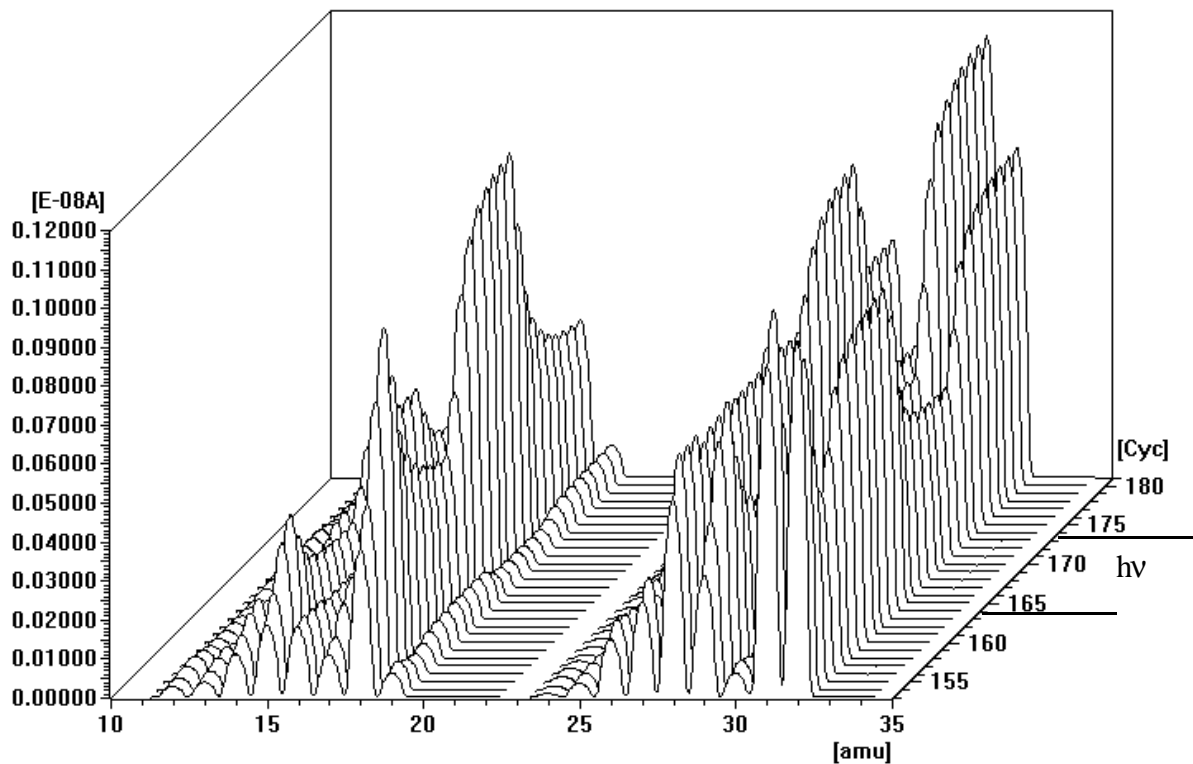


Abbildung 47: Ethanoloxidation an Quarzwoollfasern (erhöhter Sauerstoffanteil)

Die Massensignale der Oxidationsprodukte Acetaldehyd, Ameisensäure und Essigsäure mit den charakteristischen Massenzahlen $m/z=29$ und $m/z=43$ nehmen während der Bestrahlung deutlich zu, obwohl beide Signale auch einen Anteil Ethanol aufweisen (vgl. Abbildung 48 und Abbildung 49, sowie Tabelle 1). Im Gegensatz dazu finden sich im Massensignal $m/z=44$ ausschließlich die Oxidationsprodukte Ameisensäure und CO_2 . Entsprechend steigt bei einem direkten Vergleich der Signale $m/z=43$ mit $m/z=44$ während der Bestrahlung das Signal $m/z=44$ auch deutlicher an.

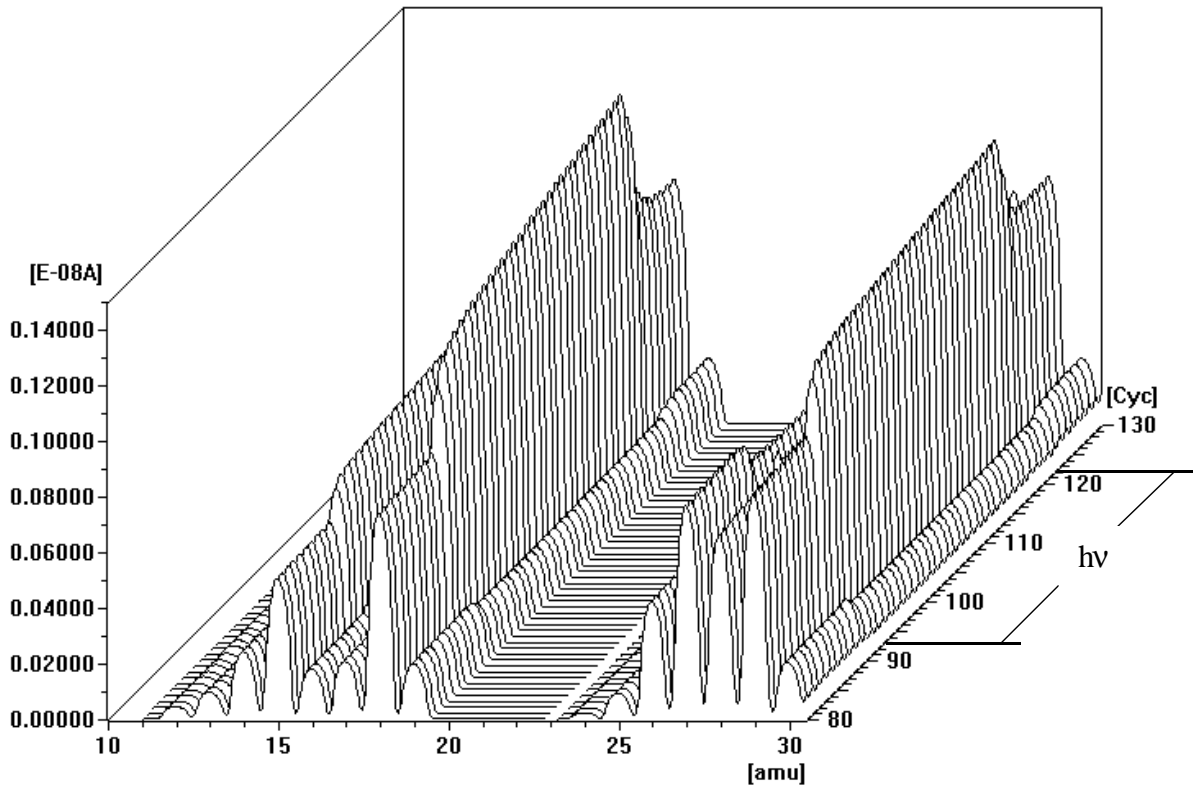


Abbildung 48: Ethanoloxidation an Quarzwolffasern (niedriger Sauerstoffanteil)

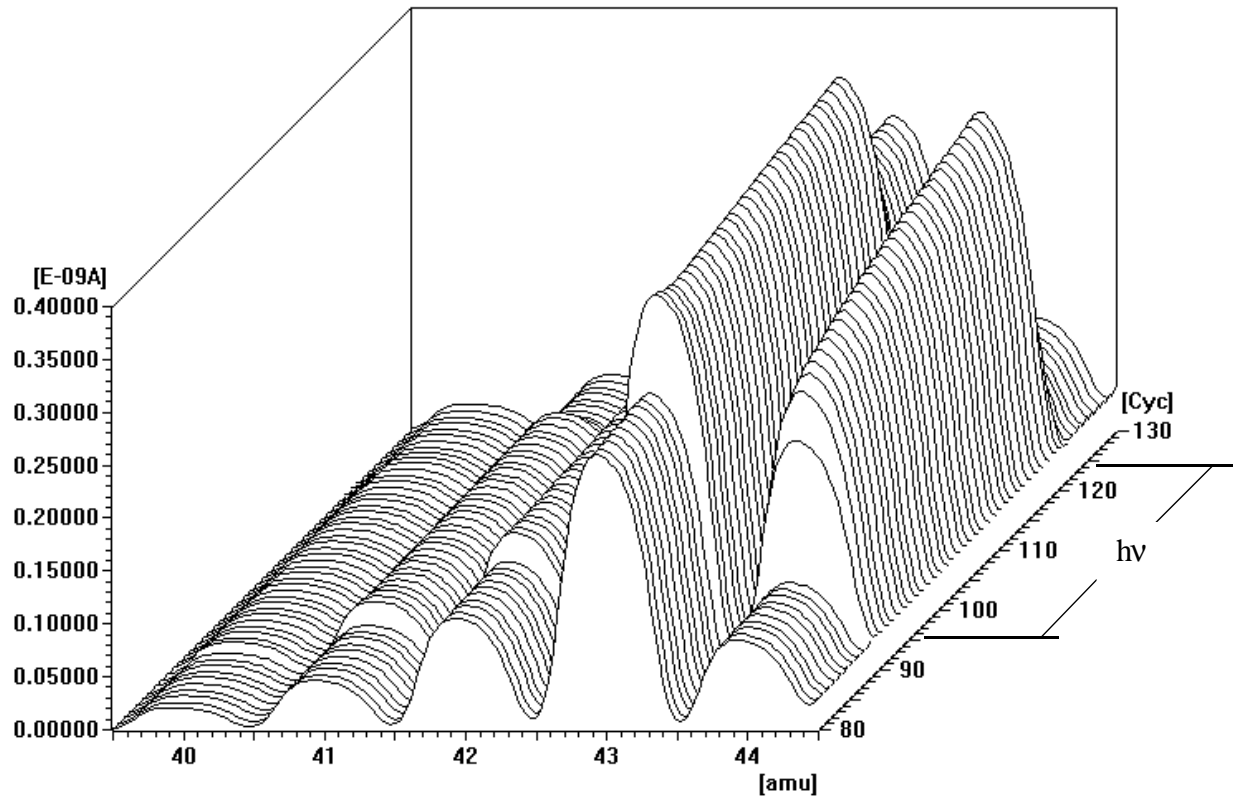


Abbildung 49: Ethanoloxidation an Quarzwolffasern (niedriger Sauerstoffanteil)

Das Verhalten der Massenzahl $m/z=45$, deren Intensität nach Beginn der Bestrahlung mit UV-Licht deutlich abnimmt, obwohl in ihr auch Zersetzungsprodukte von Oxidationsprodukten widerspiegelt werden (vgl. Tabelle 1), wird durch die mengenmäßige Dominanz des Ethanolsignals verständlich (vgl. Abbildung 50).

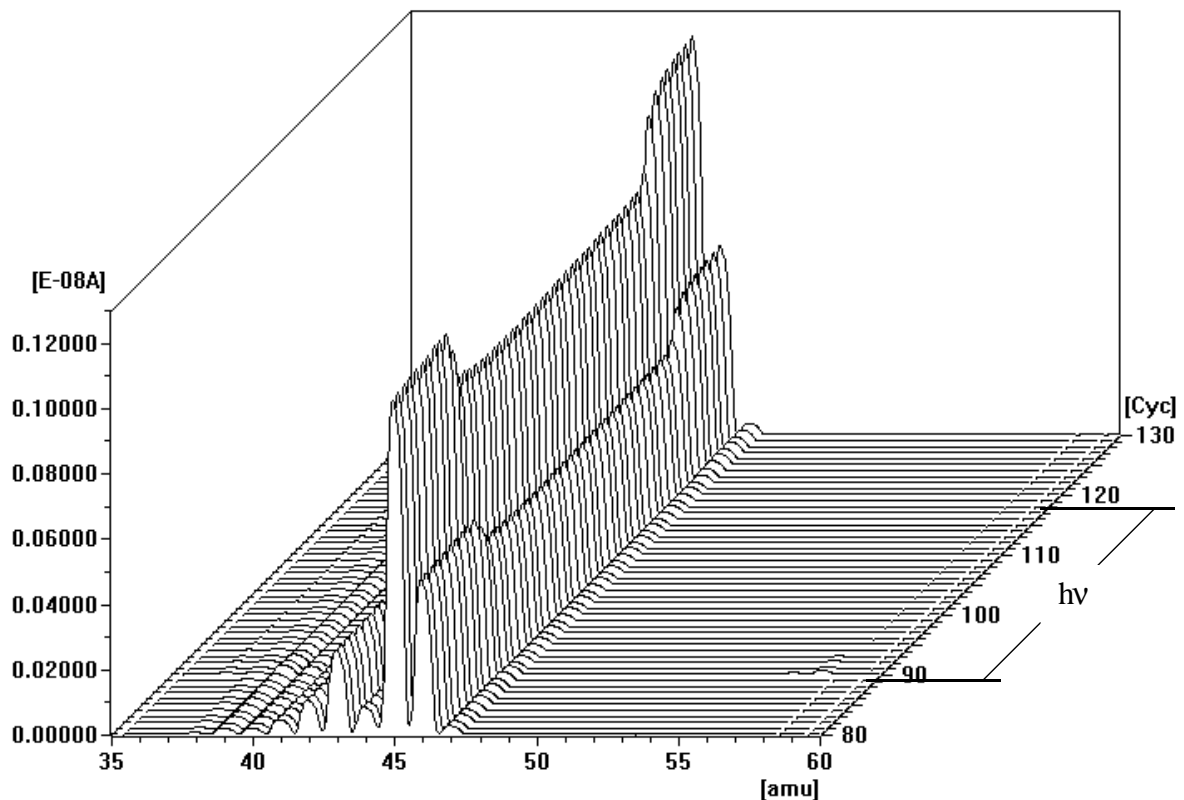


Abbildung 50: Ethanoloxidation an Quarzwollfasern (niedriger Sauerstoffanteil)

6.4.2 Ethanoloxidation an TiO_2 -beschichteten Mikrogaskapillaren

Zur photochemischen Oxidation von Ethanol an TiO_2 -Oberflächen in Mikrokapillaren werden TiO_2 -Schichten verwendet, die bei 475°C Abscheidetemperatur erzeugt wurden (vgl. Kapitel 4.3.3); sie besitzen die größtmögliche spezifische Oberfläche und sind damit für die Anwendung in der Gas-Feststoffkatalyse optimal geeignet.

Im Unterschied zur Bestrahlung von Quarzwollfasern wird bei der Bestrahlung von TiO_2 -Oberflächen in Glaskapillaren das UV-Licht nicht senkrecht zur Schicht von außen eingestrahlt, sondern es wird die Stirnseite der Kapillare bestrahlt und das UV-Licht in die TiO_2 -Schicht eingekoppelt (vgl. Abbildung 9).

Für die Durchführung von Reaktionen werden die Edukte wie bei den Versuchen mit Quarzwoollfasern im Feinvakuumteil der CVD-Anlage gemischt und anschließend durch die Kapillare zur massenspektrometrischen Analyse in den Hochvakuumteil gesaugt.

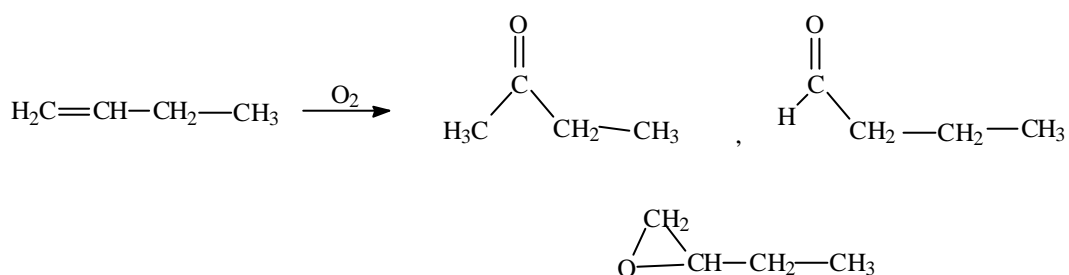
Der Druckbereich bei dem die Katalyseversuche durchgeführt werden, liegt einlassseitig bei etwa 0,1mbar; hochvakuumseitig herrscht ein Druck bis zu $2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar. Aufgrund anlagentechnischer Notwendigkeiten liegt das beschichtete Ende der Kapillare auf der Hochvakuumseite. Die Reaktionen finden daher in einem Druckbereich von $6,0 \cdot 10^{-2}$ mbar bis $2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar statt. Dieser im Vergleich zu der Reaktion an Quarzwole um den Faktor 100 niedrigere Druck im Reaktor führt dazu, daß die Oxidation von Ethanol massenspektrometrisch kaum nachweisbar ist. Es zeigen sich zwar entsprechende Veränderungen der Massenzahlen bei Bestrahlung mit UV-Licht, die Größenordnungen liegen aber um ein Vielfaches unter denjenigen von Quarzwole. Die Adsorption der Reaktanden auf der TiO_2 -Oberfläche ist bei den in der Kapillare herrschenden Druckbedingungen so gering, daß eine Umsetzung in nennenswertem Umfang nicht stattfindet.

Die photochemische Oxidation von Ethanol an TiO_2 -Oberflächen, die auf dem Wege der chemischen Gasphasenabscheidung erzeugt werden, führt zu einer vollständigen Oxidation des Alkohols zu CO_2 und Wasser. Die bei der Reaktion vorherrschenden Druckverhältnisse im Reaktionsraum spielen bei der Höhe des Umsatzes eine wesentliche Rolle. So reagiert Ethanol an TiO_2 -beschichteten Quarzfasern bei einem Reaktionsdruck von einigen Millibar zu einem massenspektrometrisch gut messbaren Anteil mit Sauerstoff. Eine anlagentechnisch bedingte Verringerung des Druckes um den Faktor 100 bei der gleichen Reaktion in Mikrokapillaren führt zu einer Abschwächung der Umsetzung auf ein kaum mehr messbares Maß. Als Ursache dafür müssen die verschlechterten Adsorptionsbedingungen bei dem um zwei Größenordnungen geringeren Reaktionsdruck in der Kapillare angesehen werden. Eine Erhöhung der Selektivität der Oxidation bezüglich der Ausbeute an Acetaldehyd konnte bei den verschiedenen Reaktoren nicht festgestellt werden.

6.5 Photochemische Oxidation von 1-Buten an TiO₂-Oberflächen

Ähnlich den Bemühungen durch die Oxidation von Alkoholen an TiO₂-Oberflächen Aufschluß über die Mechanismen der Reaktion zu gewinnen und damit Einfluß auf die Reaktionsabläufe nehmen zu können, gibt es Versuche, die Mechanismen photochemischer Oxidationen verschiedener ungesättigter Kohlenwasserstoffe wie Ethin, Ethen, Propen sowie 1-Buten an TiO₂-Oberflächen aufzuklären [62, 112, 122, 123, 124]. Auch hier ist das Ziel, die Oxidation an einer synthetisch wertvollen Zwischenstufe anzuhalten und den vollständigen Abbau zu CO₂ zu verhindern. Als TiO₂-Oberflächen werden in den allermeisten Fällen käufliche polykristalline TiO₂-Pulver oder mittels Sol-Gel-Verfahren dargestellte TiO₂-Pulver verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Oxidation von 1-Buten an TiO₂-Oberflächen untersucht, die durch chemische Gasphasenabscheidung auf Quarzwolle und in Mikrogaskapillaren erhalten wurden. Als mögliche Oxidationsprodukte kommen neben dem beim vollständigen Abbau entstehenden CO₂ partielle Oxidationsprodukte wie Butanal, 2-Butanon und 2-Ethylloxiran in Betracht (vgl. Schema 3).



Schema 3: Mögliche Produkte der partiellen Oxidation von 1-Buten

6.5.1 Oxidation von 1-Buten an TiO₂-beschichteten Quarzfasern

Die Reaktionsführung für die photochemische Oxidation von 1-Buten an beschichteten Quarzfasern gleicht derjenigen zur Oxidation von Ethanol (vgl. Kapitel 6.4.1).

Der Vergleich der Massenspektren von 1-Buten (vgl. Abbildung 51) mit denjenigen der möglichen partiellen Oxidationsprodukte 2-Butanon, Butanal und 2-Ethyloxiran (vgl. Abbildungen 52 bis 54) macht deutlich, daß bei geringem Umsatz ein gesicherter Nachweis dieser Produkte nur über Massensignale, die über dem Molmassensignal $m/z=56$ von 1-Buten liegen gelingen kann. Dabei kommen für die partiellen Oxidationsprodukte nur die Massensignale $m/z=72$ in Betracht.

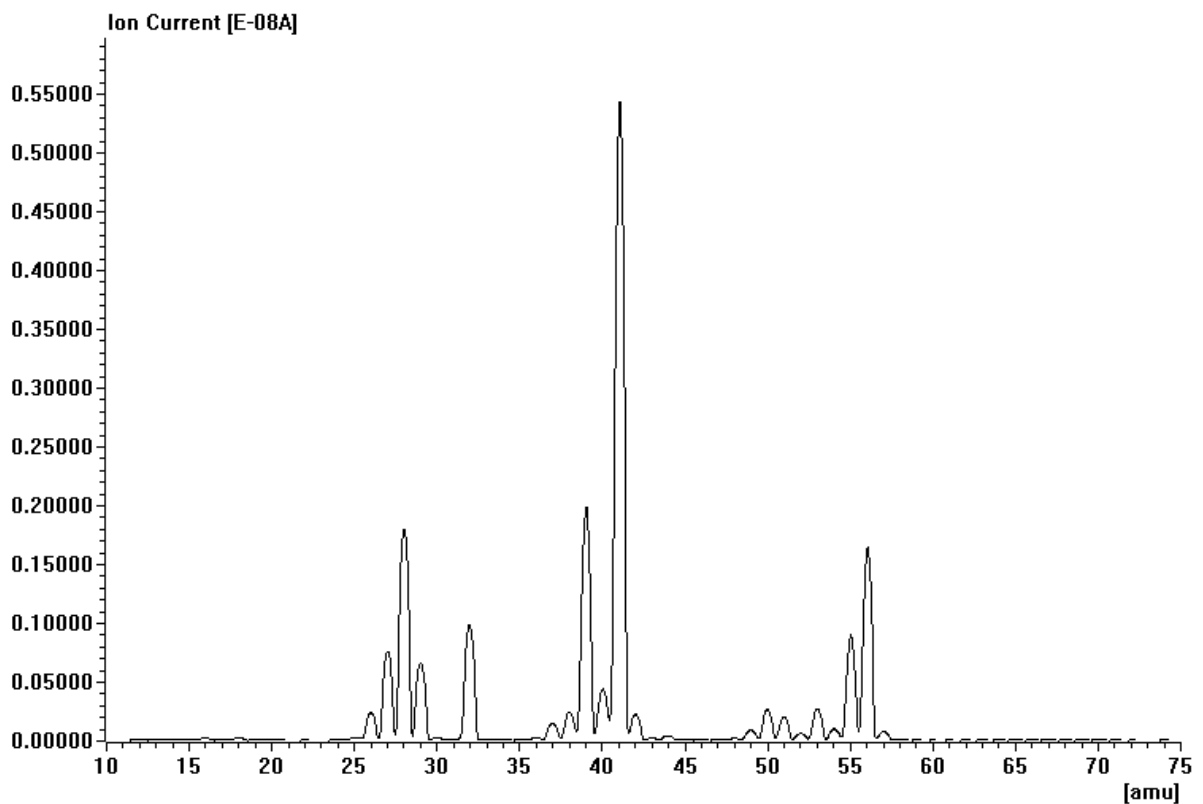


Abbildung 51: Massenspektrum von 1-Buten aufgenommen mit QMS 200

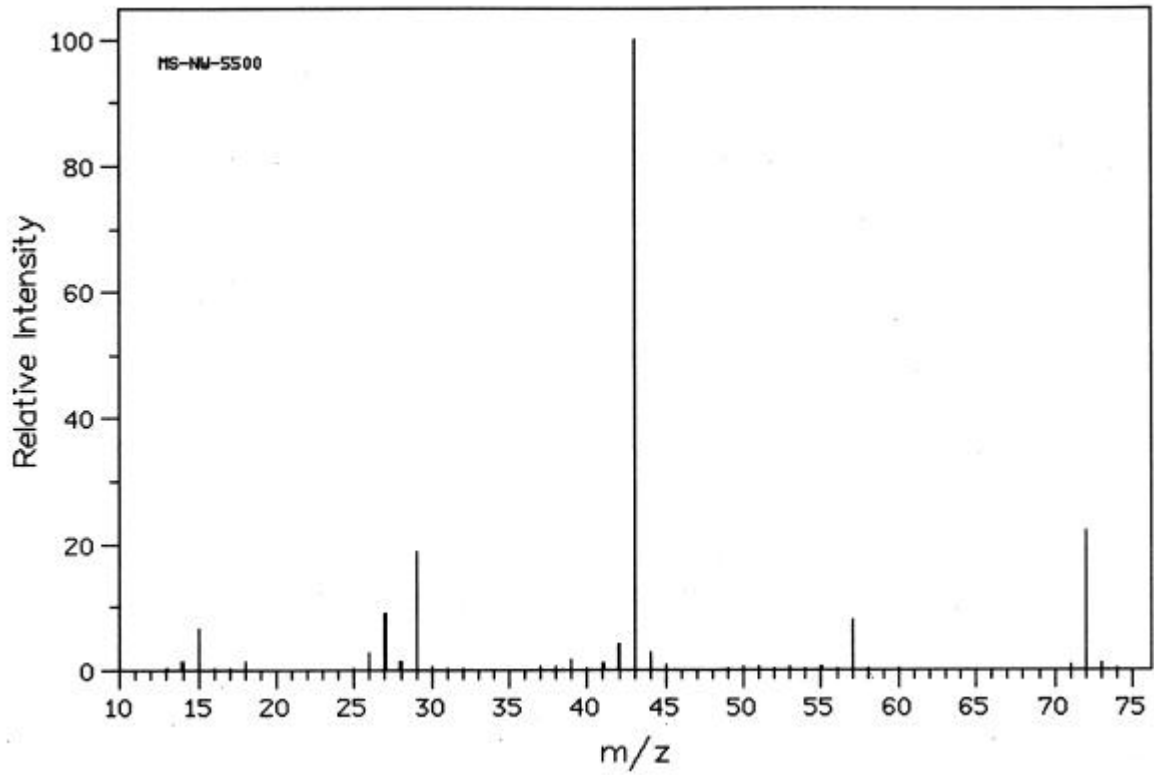


Abbildung 52: Massenspektrum von 2-Butanon ^[125]

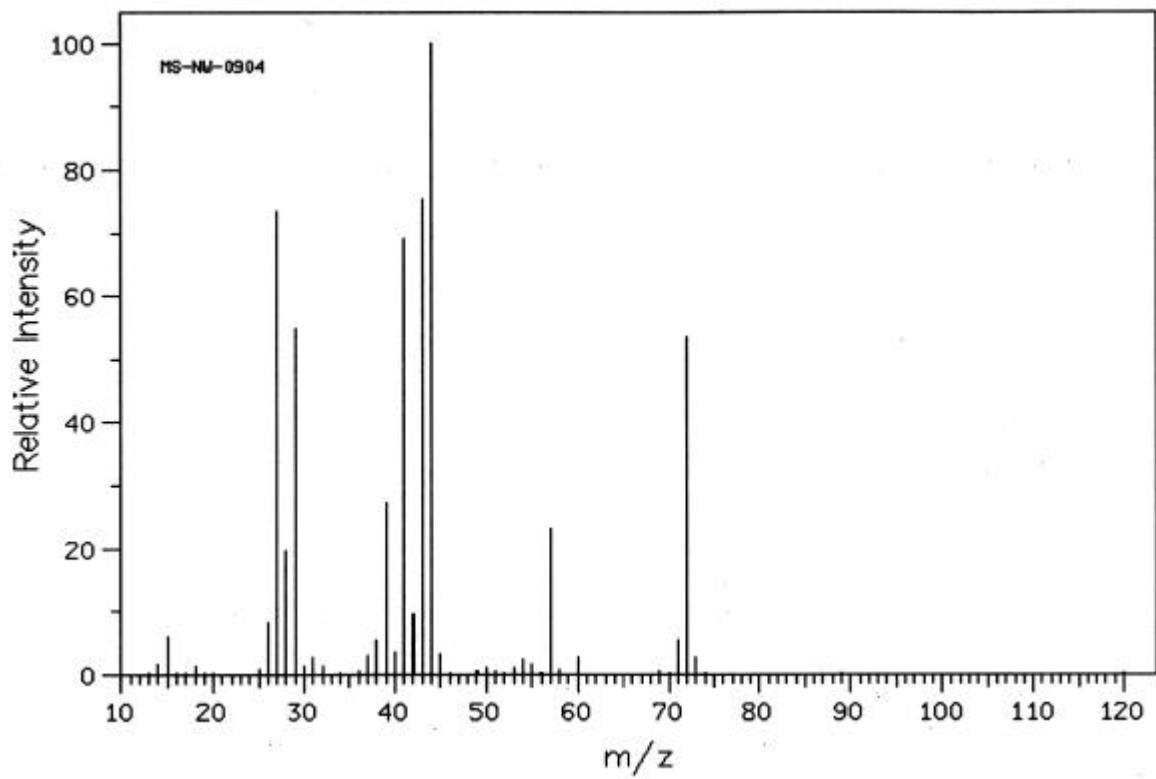


Abbildung 53: Massenspektrum von Butanal ^[125]

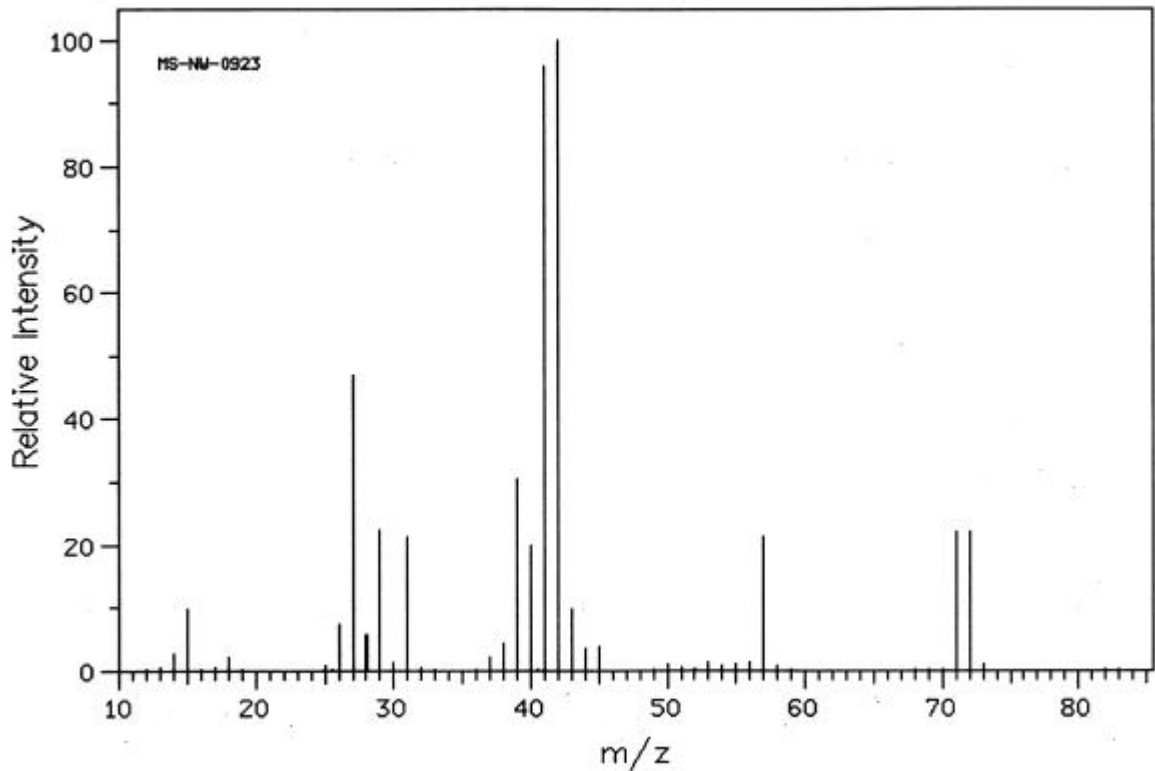


Abbildung 54: Massenspektrum von 2-Ethyloxiran ^[125]

Massensignale partieller Oxidationsprodukte finden sich in den Massenspektren der Oxidation von 1-Buten mit Sauerstoff allerdings nicht, wie das Massenspektrum in Abbildung 55 demonstriert. Es ist dabei gut zu sehen, daß selbst bei einer erheblichen Vergrößerung der Intensität in einen Bereich wo nahezu alle anderen Massensignale nicht mehr unterscheidbar sind, keine Signale aus dem Bereich möglicher partieller Oxidationsprodukte ($m/z=72$) zu sehen sind.

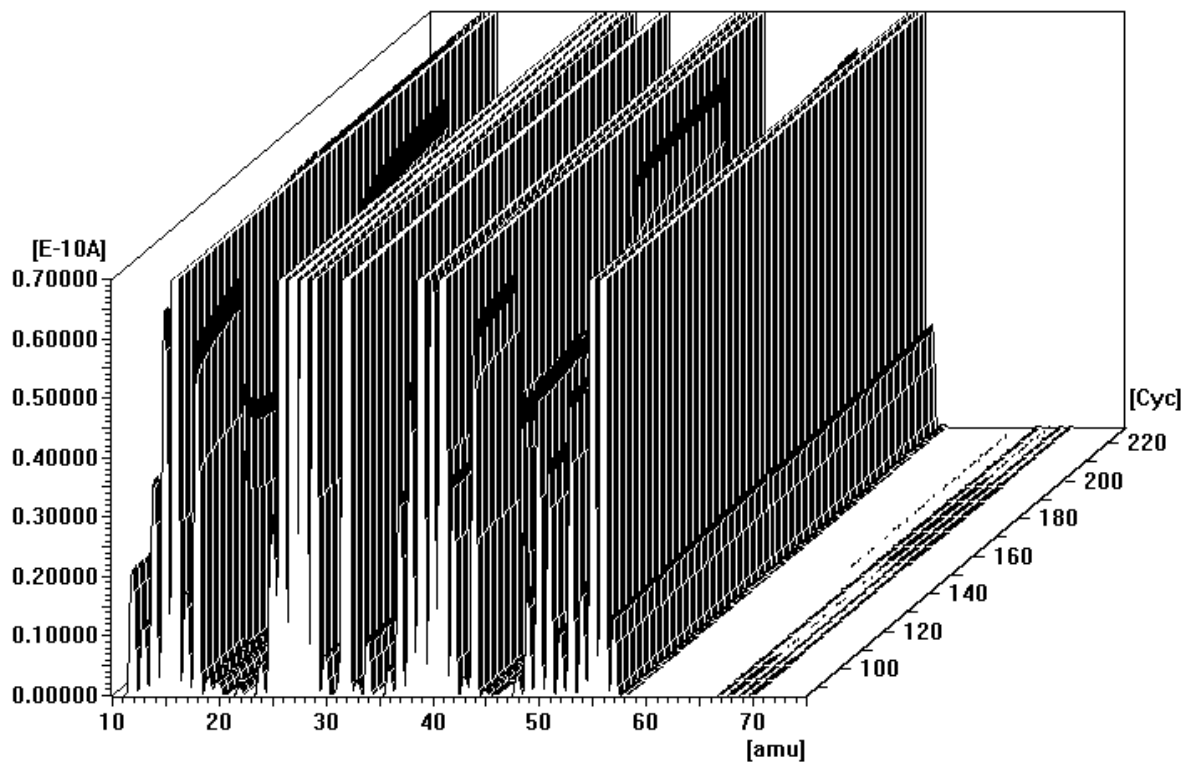


Abbildung 55: Massenspektrum der Oxidation von 1-Buten an beschichteter Quarzwolle

Im Unterschied zur Oxidation von Ethanol, führt erst ein Überschuss an Sauerstoff zu einer nachweisbaren Reaktion. 1-Buten wird bei geringem Umsatz vollständig zu CO_2 und Wasser oxidiert (vgl. Abbildung 56 und Abbildung 57).

Dies zwingt zu der Annahme, daß es auch durch eine Veränderung der Reaktionsbedingungen nicht gelingt, die Oxidation von 1-Buten an einer Zwischenstufe zu unterbrechen. Selbst die Erniedrigung des Reaktionsdrucks bei der gleichen Reaktion in Mikrokapillaren um den Faktor 100, die die Desorption von Zwischenprodukten erleichtert, führt zu keiner Änderung des Produktspektrums (vgl. Kapitel 6.5.2).

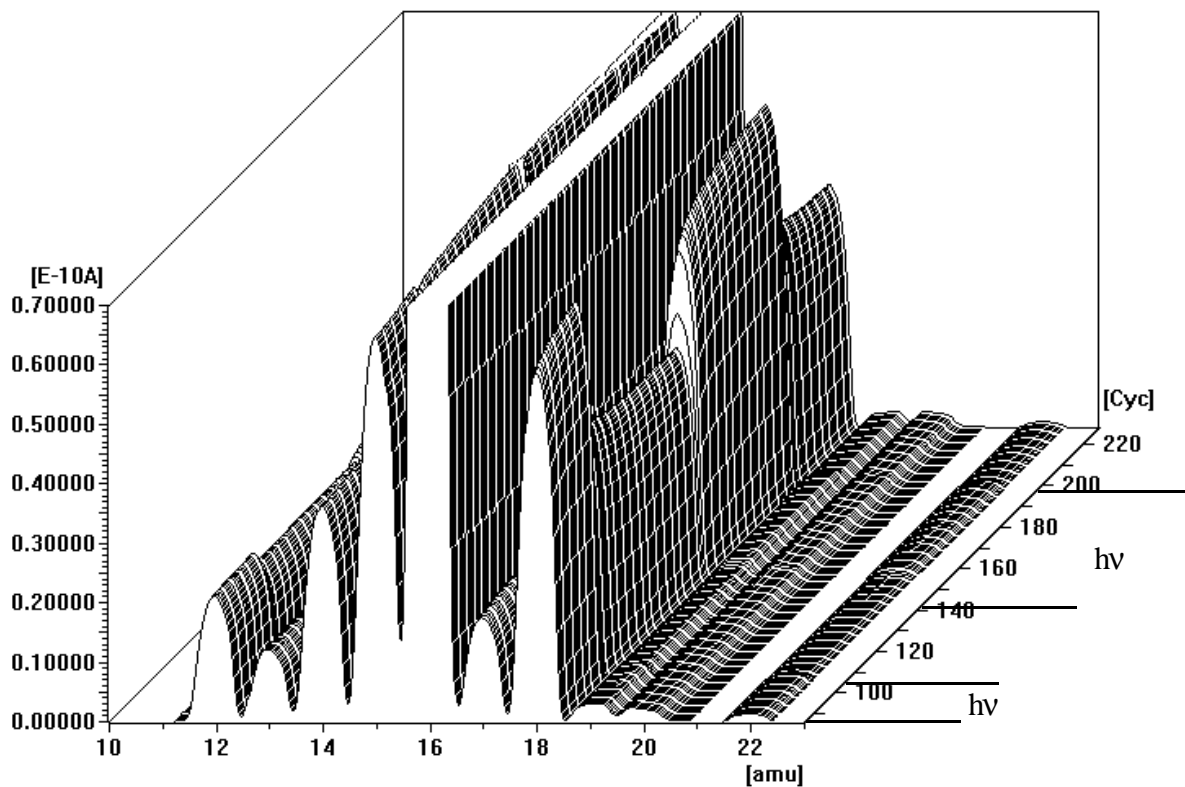


Abbildung 56: Massenspektrum der Oxidation von 1-Buten an beschichteter Quarzwolle

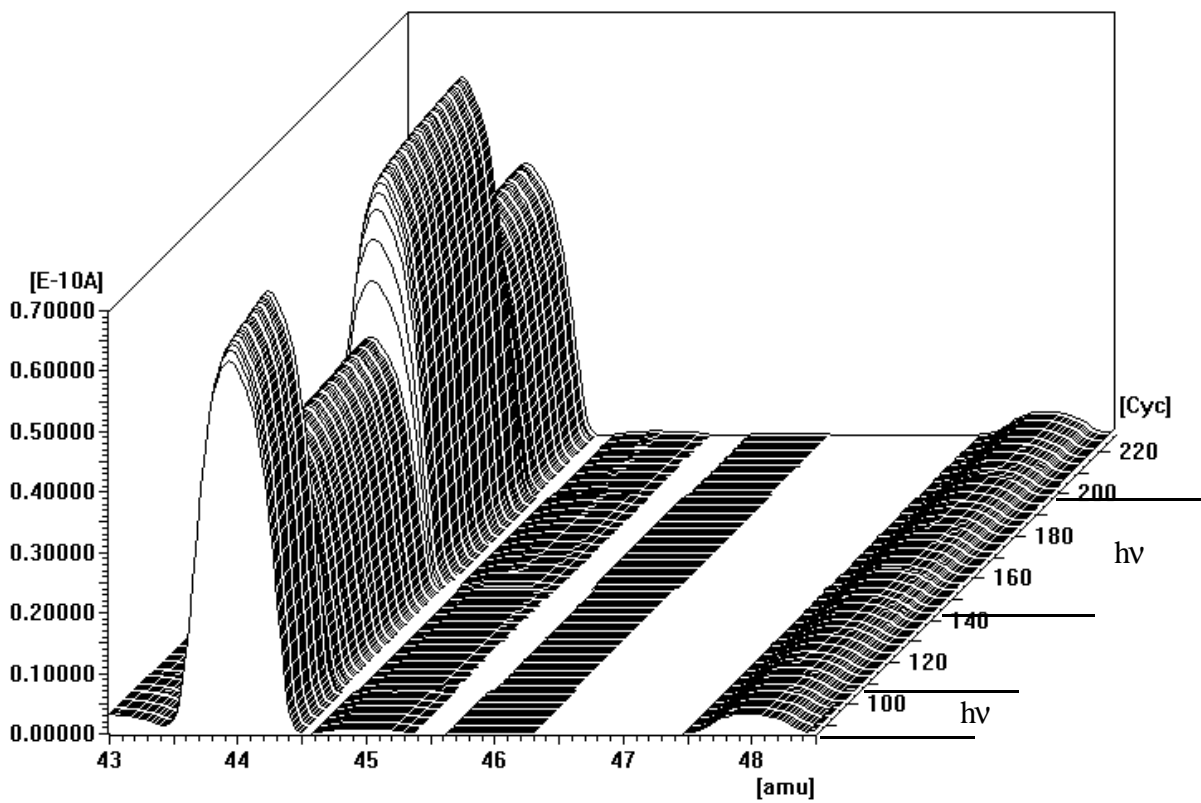


Abbildung 57: Massenspektrum der Oxidation von 1-Buten an beschichteter Quarzwolle

6.5.2 Oxidation von 1-Buten in TiO₂-beschichteten Glaskapillaren

Die photochemische Oxidation von 1-Buten in Glaskapillaren wird gleich derjenigen an Quarzwolle mit einem Überschuß an Sauerstoff durchgeführt. Der Versuchsaufbau entspricht demjenigen in Kapitel 3. Auch in den Mikrokapillaren gelingt es nicht, die Oxidation von 1-Buten vor der vollständigen Umsetzung zu unterbrechen; es ist aber bemerkenswert, daß die Reaktion, die an Quarzwolle im Vergleich zur Oxidation von Ethanol in recht geringem Umfang abläuft, im Kapillarreaktor bei 100-fach geringerem Reaktionsdruck zu einer gut meßbaren Umsetzung führt (vgl. Abbildung 58 und Abbildung 59). Dieses Ergebnis stützt die These, wonach die Desorption von Zwischenprodukten nicht stattfindet, sondern der weitere Abbau zu CO₂ und H₂O der alleinige Reaktionsweg ist.

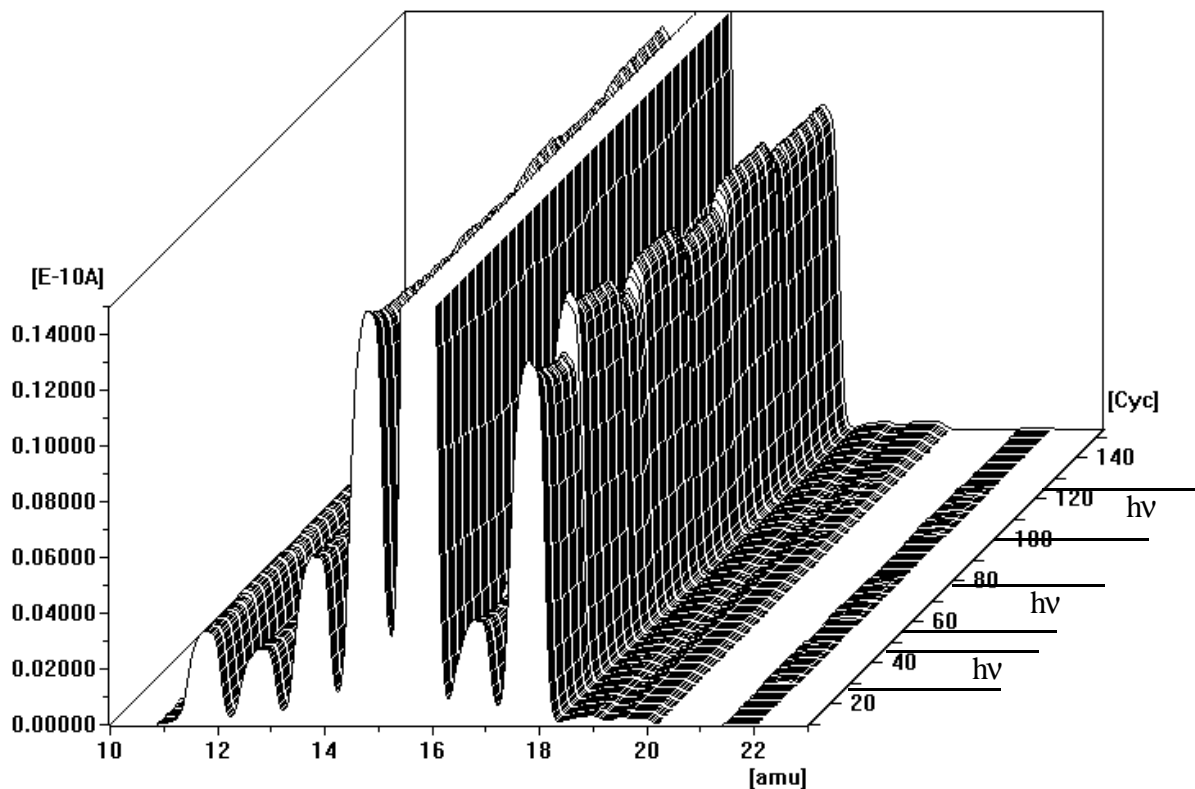


Abbildung 58: Massenspektrum der Oxidation von 1-Buten in beschichteten Mikrokapillaren

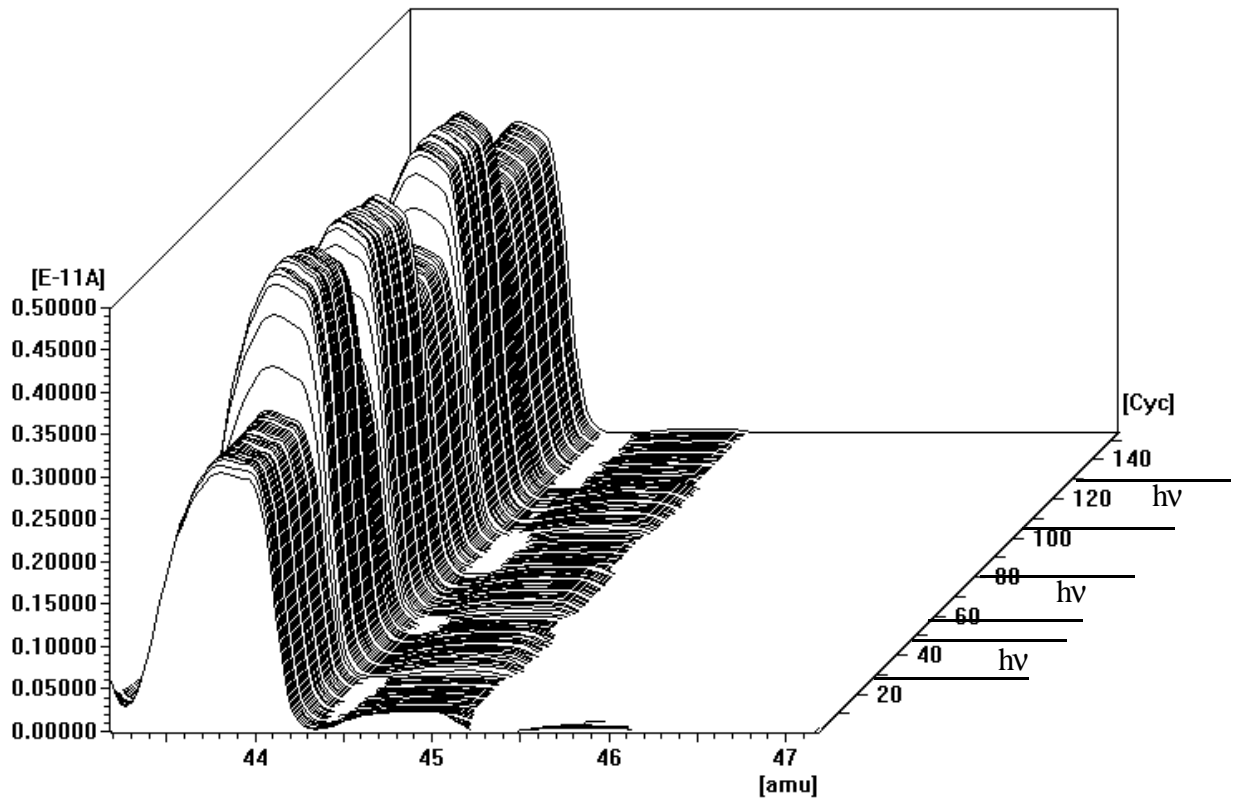


Abbildung 59: Massenspektrum der Oxidation von 1-Buten in beschichteten Mikrokapillaren

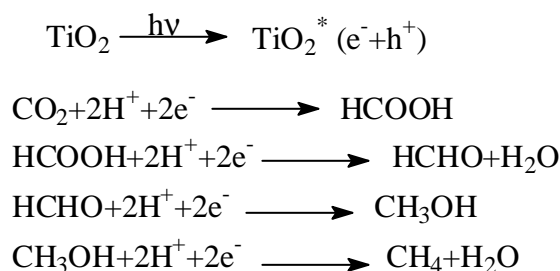
6.6 Heterogene Photoreduktionen an TiO₂-Oberflächen

Durch lichtinduzierte Ladungstrennung lassen sich an TiO₂-Oberflächen leicht koordinativ ungesättigte, reduzierte Ti-Zentren (Ti³⁺) erzeugen [51]. Damit besitzt TiO₂ nicht nur die für Metalloxide charakteristischen Säure-Base-Eigenschaften, sondern auch Redox-Aktivität. Sauerstofftragende, organische Moleküle werden demnach an den Ti³⁺-Zentren reduziert. Da es sich um einen katalysierten Prozeß handelt, muß auf der anderen Seite eine Spezies oxidiert werden. Dies ist in der Regel Wasser. Es adsorbiert an Elektronendefektstellen unter Bildung von OH-Gruppen und Sauerstoff.

Für die Durchführbarkeit von Redoxreaktionen an TiO₂-Oberflächen ist die jeweilige Lage des Potentials der zu katalysierenden Reaktion bezüglich des Potentials der TiO₂-Oberfläche maßgeblich (vgl. Kapitel 6.2). Die relativen Potentiallagen werden wiederum entscheidend von der Art der Grenzfläche (flüssig-fest oder gasförmig-fest) beeinflusst.

Als besonders wichtige Reduktionsreaktion muß in diesem Zusammenhang die Reduktion von CO₂ zu einfachen Reduktionsprodukten wie Ameisensäure, Formaldehyd, Methanol und Methan gelten. Sie bedeutet nichts weniger als die „anorganische Photosynthese“.

Inoue et al. berichten bereits 1979 von der photokatalytischen CO₂-Reduktion zu den oben genannten Produkten in einer wässrigen Suspension von TiO₂ [109]. Dabei reagieren in einer Art Reaktionskaskade CO₂, Leitungsbandelektronen und Protonen zu Ameisensäure, Formaldehyd, Methanol und schließlich Methan (vgl. Schema 4). Wichtig ist dabei der Ausschluß von Sauerstoff, der die Reduktion von CO₂ verhindert.



Schema 4: Photochemische Reduktion von CO₂ an TiO₂-Oberflächen

Seither sind auf diesem Gebiet zahllose weitere Forschungsanstrengungen unternommen worden, ohne jedoch grundlegend Neues gefunden zu haben [126-129].

Ein anderer Zweig der Forschung hat die Gas-Festkörper-Photokatalyse an TiO_2 zum Gegenstand. Dabei werden CO_2 und H_2O in verschiedenen Mischungsverhältnissen und in unterschiedlichen Reaktoren mit UV-Licht bestrahlt. Als Reaktionsprodukt wird neben Methan in erster Linie Methanol gefunden ^[130-133]. Die Ausbeuten sind durchgehend sehr klein.

Diese Ergebnisse stellen die Grundlage für Versuche an TiO_2 -beschichteter Quarzwolle sowie an TiO_2 -beschichteten Glaskapillaren dar, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden.

6.6.1 Photokatalytische Reduktionsreaktionen an Quarzwolle und in Glaskapillaren

Zur Untersuchung photokatalytischer Reduktionsreaktionen von CO und CO_2 mit verschiedenen Reduktionsmitteln wird der in Kapitel 3 beschriebene Versuchsaufbau verwendet. Zur Reaktion mit Wasser werden die Reaktionsgase durch eine mit Wasser gefüllte Begasungsfritte geleitet.

Sämtliche Versuche, CO_2 an TiO_2 -Oberflächen photokatalytisch zu reduzieren, führen zu keiner meßbaren Reaktion. Dies gilt für die Reaktion von CO_2 mit Wasser. Aber auch der Versuch CO_2 direkt mit Wasserstoff an den TiO_2 -Schichten zu reduzieren, zeigt keinen Effekt. Bringt man anstelle von CO_2 Kohlenmonoxid mit Wasserstoff an bestrahlte TiO_2 -Oberflächen, um die besseren Adsorptionseigenschaften von CO auszunutzen, so beobachtet man wieder keinerlei Reaktion. Selbst die thermische Reduktion von CO oder CO_2 mit H_2 bei Temperaturen bis zu 500°C zeigen keine Umsetzungen.

Die Gründe für dieses Fehlschlagen von Reaktionen, die in der Literatur beschrieben werden, liegen im verwendeten Versuchsaufbau. Zum einen werden für die photochemische Reduktion von CO oder CO_2 mit Wasser nur sehr geringe Ausbeuten erwartet. Bei einem derart geringen Stoffumsatz ist es leicht möglich, daß Reaktionsprodukte unterhalb der Nachweisgrenze entstehen. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf mehrere Tage vor der Entnahme von Probengas, kann dieses Problem aber nicht gelöst werden, da es nicht möglich ist, im nicht kontinuierlichen Betrieb den Unterdruck in der Reaktionszone (Quarzwollbündel oder Kapillare) aufrechtzuerhalten.

Zum anderen - und das ist der entscheidende Grund - ist es mit der verwendeten Apparatur aus technischen Gründen nicht möglich, unter völligem oder zumindest hinreichendem

Ausschluß von Sauerstoff zu arbeiten. Die für die photokatalytischen Reaktionen genutzte CVD-Apparatur wird in erster Linie für die Beschichtung von Glaskapillaren mit Metallen oder Metalloxiden benutzt. Sauerstoffreste im Eduktstrom verhindern zwangsläufig jedwede Reduktion, zumal wenn diese mit geringen Ausbeuten abläuft.

7 Heterogene Katalyse an Metalloberflächen

Die mittels CVD dargestellten Metalloberflächen in Mikrokapillaren werden sowohl für photokatalytische als auch für thermisch katalysierte Reaktionen verwendet. Als Reaktor dient der in Kapitel 3 beschriebene Versuchsaufbau. Die photokatalytischen Experimente werden entsprechend denjenigen mit TiO₂-Schichten durchgeführt. Für die thermische Katalyse wird die Kapillare von außen über einen Keramikofen beheizt, wie er auch für die Zersetzungsreaktionen von CVD-Precursorsubstanzen benutzt wird. Die Umsetzungen werden in einem Druckbereich von 10⁻⁵ bis 10⁻²mbar ausgeführt.

7.1 Photokatalytische Reaktion von H₂ und O₂ an Rhodiumschichten

Die thermische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff an Rhodiumeinkristallen wird hauptsächlich für die Untersuchung der Adsorption von Sauerstoff genutzt ^[134-142]. Bei einem Reaktionsdruck von 10⁻⁶ bis 10⁻⁵mbar existieren auf einer Rh(111)-Oberfläche zwei stabile Zustände unterschiedlicher Mengenverhältnisse von H₂ und O₂. Eine vorhergehende Adsorption von Sauerstoff behindert dabei die Adsorption von Wasserstoff ^[142]. Über die Adsorption von Sauerstoff an der Metalloberfläche hinaus existieren nahe der Oberfläche weitere Bindungsplätze für Sauerstoff; ihre Bindungsenergie ist jedoch geringer als diejenige an der Oberfläche, so daß diese Plätze erst nach der vollständigen Belegung der Oberflächenadsorptionsplätze besetzt werden. Modellrechnungen zeigen, daß Sauerstoff sowohl atomar als auch molekular stark an Rh(111)-Oberflächen gebunden wird. Die Bindungsenergien variieren je nach Adsorptionsplatz zwischen 0,95 und 1,98eV für molekular gebundenen Sauerstoff und 1,55 bis 2,20eV für atomar gebundenen Sauerstoff. Dies ist verglichen mit anderen Edelmetallen wie Pt, bei dem diese Größe bei 0,78 bis 1,23eV liegt, ein sehr hoher Wert ^[143]. Entsprechend ist für die Dissoziation molekular gebundenen Sauerstoffs an Rh(111)-Oberflächen nur eine Energie von 0,17eV nötig. Bei Pt(111) liegt dieser Wert bei 0,75eV. Bezieht man Experimente mit Atomstrahlen mit ein, die für die Begrenzung der Sauerstoffadsorption an Rh(111)-Oberflächen die Dissoziationsenergie von Sauerstoff verantwortlich machen ^[144], so muß eine geringe Energiezufuhr genügen, um aus molekular gebundenem Sauerstoff atomar gebundenen Sauerstoff zu erzeugen. Bei einer entsprechend geringen Belegung mit Sauerstoff wird die Reaktion mit Wasserstoff, der an benachbarte Adsorptionsplätze gebunden ist, mit niedriger Energiezufuhr möglich.

H₂ und O₂ reagieren in beschichteten Mikrokapillaren durch UV-Licht zu Wasser. Die bestrahlten Oberflächen sind mit Rhodium beschichtetes TiO₂ und reine Rhodiumschichten. Ein Unterschied in der Qualität der Lichtaufnahme besteht zwischen den verschiedenartigen Schichten nicht, obwohl TiO₂ als lichteinfangender Halbleiter die Quantenausbeute erheblich verbessern sollte. Möglicherweise wird die Aufnahme von Lichtenergie durch die TiO₂-Schicht dadurch behindert, daß eine geschlossene Schicht Rhodium auf ihr abgeschieden wurde. Versuche nur vereinzelte Rhodiumpartikel auf eine TiO₂-Oberfläche aufzubringen und damit lichtinduzierte Wechselwirkungen zwischen TiO₂ und Rhodium zu erzeugen scheitern an der schwierigen Steuerbarkeit des Abscheideprozesses (vgl. Kapitel 5.1).

Wasserstoff und Sauerstoff werden zwar in einem explosionsfähigen Mengenverhältnis miteinander gemischt. Da die Versuche aber in einem Druckbereich von weniger als $2,0 \cdot 10^{-3}$ mbar erfolgen und damit molekulare Strömung in der Kapillare herrscht, ist die Gefahr einer Knallgasexplosion gebannt. Die für eine Explosion notwendige Temperatur von 400°C wird nicht erreicht.

Die Ausbeute der Reaktion in den Kapillaren, die einen Mikrorohrreaktor darstellen ist sehr stark vom Mengenverhältnis H₂/O₂ abhängig. Ein großer Überschuß an Sauerstoff führt zwar zu einer Reaktion; der eingeleitete Wasserstoff wird aber nicht einmal zur Hälfte verbraucht. Das Massenspektrum der Umsetzung zeigt bei einem Mengenverhältnis von ca. 1:2 Wasserstoff zu Sauerstoff einen Rückgang beider Eduktpeaks ($m/z=2$ und $m/z=32$) bei der Bestrahlung und eine entsprechende Zunahme des Wassersignals ($m/z=18$), die Umsetzung ist jedoch weit von der Vollständigkeit entfernt (vgl. Abbildung 60).

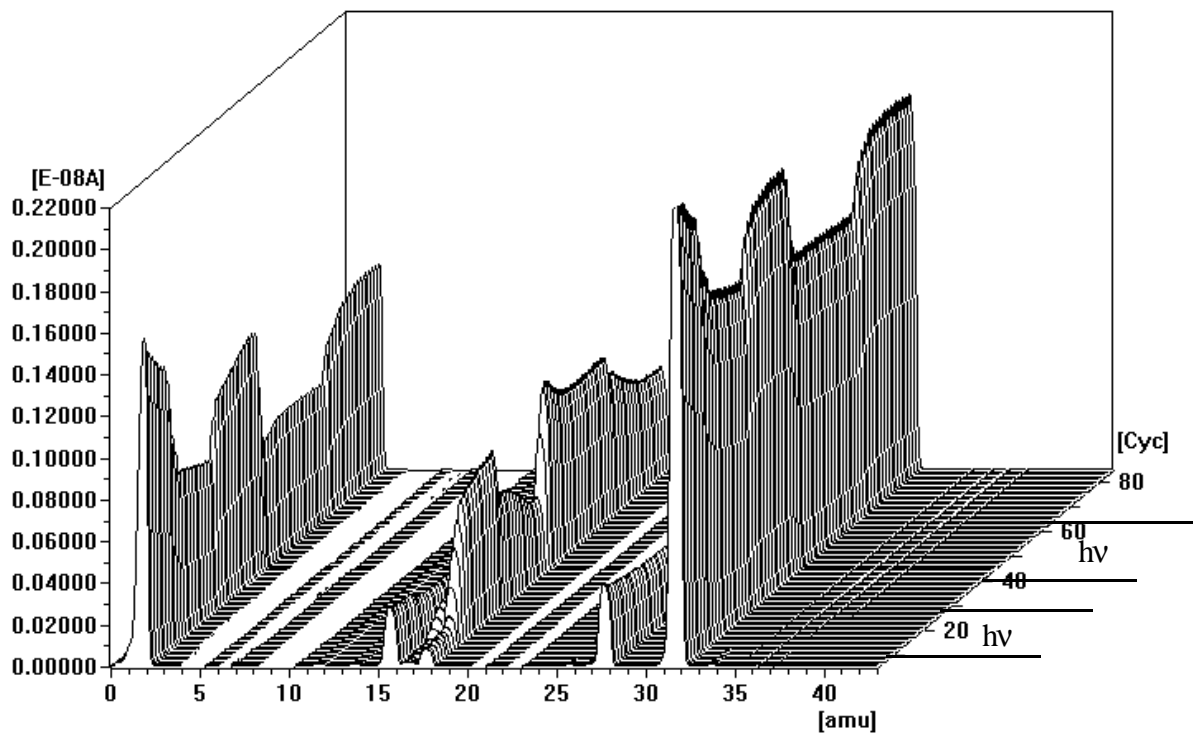


Abbildung 60: Massenspektrum der Reaktion von H_2 und O_2 (unterstöchiometrischer H_2 Anteil)

Die Umkehrung des Mengenverhältnisses in einen Überschuß von Wasserstoff hin zu einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1, führt hingegen – bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen – zu einem vollständigen Umsatz (vgl. Abbildung 61). Da es sich bei dieser Reaktion um einen katalysierten Prozeß handelt, ist die Ursache in den unterschiedlichen Wechselwirkungen der einzelnen Reaktanden mit der Katalysatoroberfläche zu suchen. Die Chemisorption von Sauerstoff an Rhodium ist gegenüber derjenigen von Wasserstoff bevorzugt (*vide supra*). Ein Überschuß an Sauerstoff in der Gasphase wird das Gleichgewicht von Adsorption und Desorption der Reaktionspartner H_2 und O_2 zugunsten von O_2 verschieben. Da eine Reaktion aber nur dann möglich ist, wenn Kontakt zwischen allen Partnern einer Reaktion möglich ist, führt ein Überschuß an Sauerstoff zur eingeschränkten Reaktion. Ein Überschuß an Wasserstoff gleicht den Adsorptionsnachteil von H_2 aus und erhöht die Wahrscheinlichkeit der benachbarten Anlagerung von H_2 und O_2 und damit auch die Ausbeute der Reaktion.

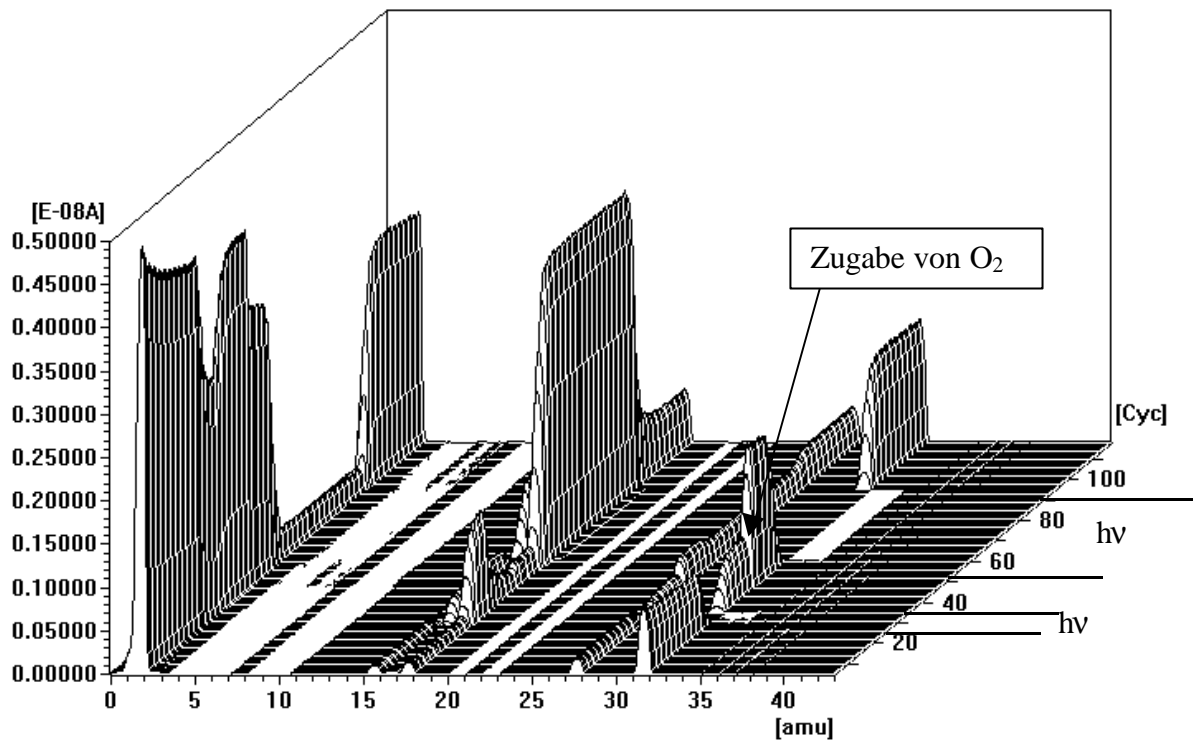


Abbildung 61: Massenspektrum der Reaktion von H₂ und O₂ (stöchiometrischer H₂ Anteil)

Wie entscheidend die Fähigkeit einzelner Moleküle, sich an eine Oberfläche anzulagern, ihre Reaktivität an Rhodiumschichten beeinflusst, zeigt die Zugabe von Kohlenmonoxid zu einer Mischung aus Wasserstoff und Sauerstoff. Obwohl Wasserstoff in großem Überschuss zugegeben wird, bewirkt die Zugabe von CO die vollständige Unterdrückung der Wasserstoffverbrennung. Das Massenspektrum in Abbildung 62 zeigt zunächst den Verlauf der Reaktion bei Bestrahlung mit UV-Licht ohne CO: Das Massesignal $m/z=32$ verschwindet mit Beginn der Bestrahlung und kehrt nach dem Wegfall des UV-Lichtes wieder. Entsprechend umgekehrt verhält sich das Signal für H₂O; daß es nach dem Ende der Bestrahlung nicht wieder vollständig verschwindet, liegt an dem Anteil an Restwasser, der sich immer in der Anlage befindet. Nach der Zugabe von CO ($m/z=28$) wird die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff blockiert. Das ursprünglich vorhandene Signal der Masse $m/z=28$ stammt von Restluft im Reaktionsgemisch; die gleichzeitige Zunahme der Intensität des Sauerstoffsignals bei der Zugabe von CO-Gas liegt an der Anwesenheit von Sauerstoff in der Zugabeschleuse des Feinvakuumrezipienten. Er wird gleichzeitig mit dem Kohlenmonoxid in die Reaktionskammer gespült. Die leichte Abnahme der Intensität der Signale bei einsetzender Bestrahlung

liegt an der Temperaturzunahme im Reaktor, die eine Erhöhung des Strömungswiderstandes in der Kapillare zur Folge hat (vgl. Gleichung 6, Kapitel 3.1).

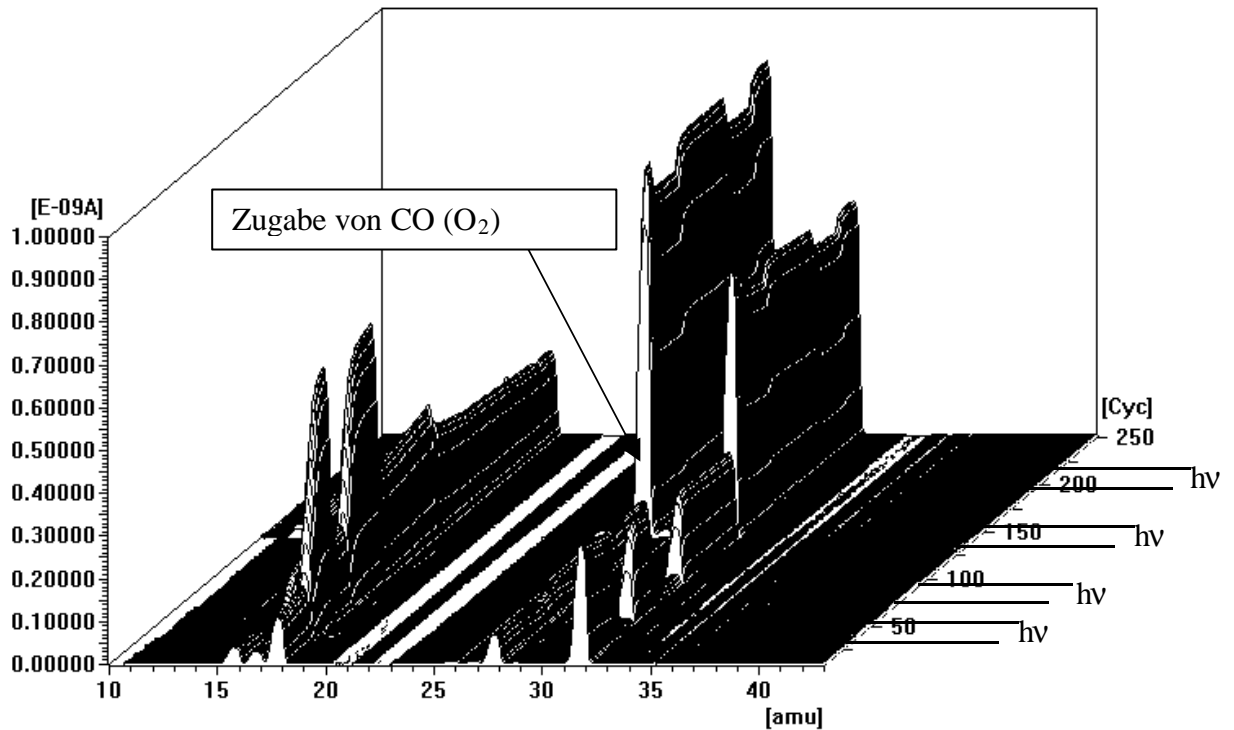


Abbildung 62: Massenspektrum der Reaktion von H₂ und O₂ nach Zugabe von CO.

Die Unterdrückung der Wasserstoffverbrennung an Rhodiumschichten durch die Zugabe von Kohlenmonoxid liegt an der vollständigen Verdrängung von O₂ durch CO an der Metalloberfläche. Die Blockade der reaktiven Zentren durch Kohlenmonoxid verhindert die Umsetzung von H₂ und O₂ zu H₂O. Für eine Reaktion von CO mit Wasserstoff gibt es allerdings keinerlei Anzeichen, obwohl es Untersuchungen gibt, die über Hydrodeoxygenierung von CO zu Methan an Rhodiumkatalysatoren bei tiefen Temperaturen berichten ^[145].

7.2 Photokatalyse versus Thermische Katalyse

Wie in Kapitel 7.1 beschrieben, führt die Bestrahlung von Rhodiumoberflächen mit UV-Licht zur Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff unter Bildung von Wasser. Gleichzeitig ist mit der Bestrahlung ein gewisser Temperatureintrag über die Strahlung der Hg-Hochdrucklampe verbunden. Dies bewirkt eine Temperaturerhöhung der Schicht und des Gasstromes innerhalb der Kapillare. Der Absolutwert der Temperatur an der reaktiven Oberfläche beziehungsweise des Gasstroms ist meßtechnisch nicht zugänglich, da eine direkte Temperaturmessung in der Kapillare aus baulichen Gründen nicht möglich ist. Selbst eine Schätzung der Temperaturen an der Oberfläche über die Außentemperatur der Kapillare bereitet große Schwierigkeiten, da nahezu die gesamte Kapillare von einem weiteren Glaszylinder umschlossen wird (vgl. Abbildung 9). Desweiteren hat die vermutete Erwärmung der Rhodiumoberfläche während der Reaktion verschiedene Ursachen: zum einen die stark exotherme Reaktion; zum anderen führt die Bestrahlung der schwarzen Oberfläche zur Umsetzung der UV-Strahlung in Wärmeenergie. Die Schätzung der Temperatur der reaktiven Oberfläche auf der Grundlage der Erwärmung der gesamten Reaktionszone auf ca. 40 bis 50°C, legt eine Temperatur zwischen 100 und 150°C an der Oberfläche nahe.

Für die Art der Energiezufuhr zur Aktivierung der untersuchten Umsetzung kommen prinzipiell mehrere Wege in Betracht. Die ankommende UV-Strahlung wird entweder direkt von adsorbierten Sauerstoffmolekülen aufgenommen und versetzt diese in einen angeregten Zustand, in dem sie mit benachbarten oder in der Gasphase befindlichen Wasserstoffmolekülen reagieren. Oder die Energie eines Photons wird vom Substrat Rhodium auf ein adsorbiertes Sauerstoffmolekül übertragen. Bei diesen Arten der Energiezufuhr bzw. -aufnahme handelt es sich um elektronische Anregungen.

Eine dritte Variante ist die Aufnahme der Photonenenergie durch das Metall, die Umwandlung der Strahlungsenergie in Wärmeenergie und die nachfolgende Übertragung dieser Gitterschwingungen auf adsorbierte Sauerstoffspezies mit nachfolgender Reaktion. Eine Unterscheidung zwischen den skizzierten Wegen der Energiezufuhr gelingt über das Heranziehen der Zeitskala der Reaktion, sowie über vergleichende Untersuchung der rein thermisch angeregten Umsetzung von H_2 mit O_2 an Rhodiumoberflächen. Während nämlich die elektronische Anregung in einem, mit den zur Verfügung stehenden Mitteln der Massenspektrometrie nicht meßbaren Zeitintervall einsetzt, beginnt die thermisch katalysierte Reaktion mit einer zeitlichen Verzögerung, die durch den Aufheizprozeß der Schicht bedingt

ist. Diese Verzögerung ist mit den zur Verfügung stehenden Mitteln der Massenspektrometrie meßbar.

Schon das normale Massenspektrum, das in zeitlicher Abfolge die Massensignale in einem gewählten Intervall aufzeichnet, läßt eine Verzögerung beim Einsetzen der Knallgasreaktion erkennen. Deutlich wird dies anhand der Signale aller beteiligten Spezies. Sowohl die Intensität des Wasserstoffpeak ($m/z=2$) als auch die des Sauerstoffsignals ($m/z=32$) fallen erst mit Verzögerung ab (vgl. Abbildung 63).

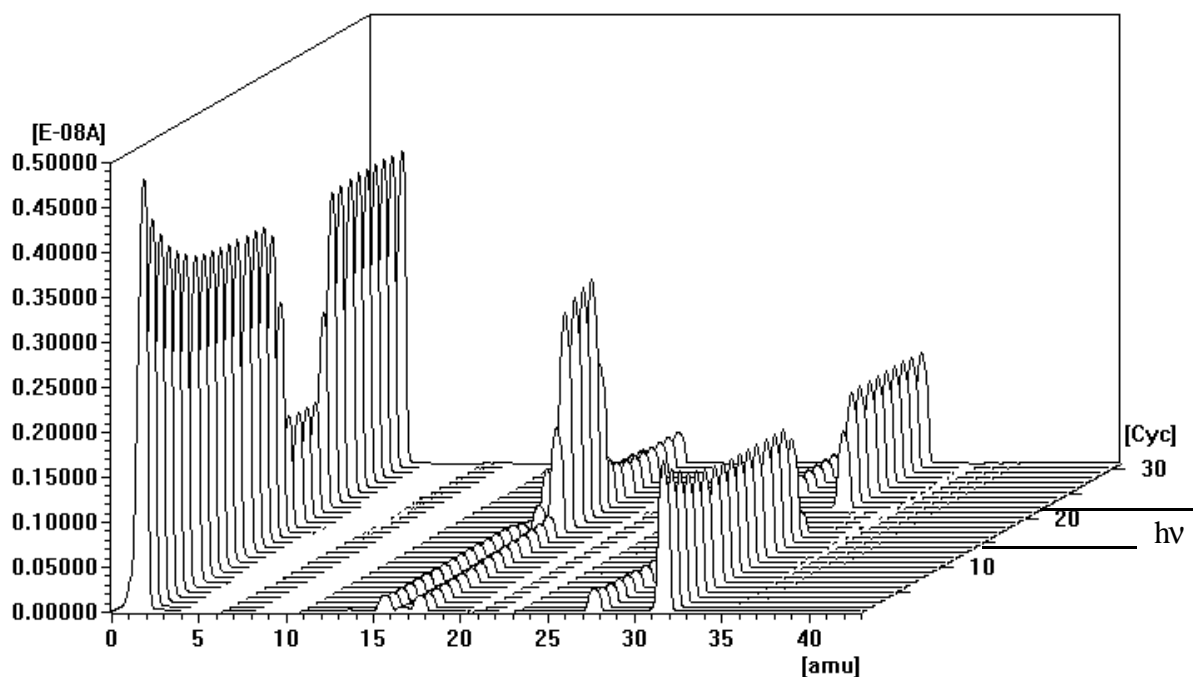


Abbildung 63: Massenspektrum der photochemischen Umsetzung von H_2 und O_2

Noch deutlicher tritt dieser Effekt im MID-Spektrum auf. Dort werden simultan die Intensitäten der beteiligten Verbindungen aufgezeichnet. Unmittelbar nach Beginn der Bestrahlung fallen der Sauerstoff- und der Wasserstoffpeak ab. Aber erst nach einem Zeitraum von etwa 90 Sekunden tritt eine vollständige Reaktion ein (vgl. Abbildung 64 und Abbildung 65). Das leichte Abflachen der Kurven zu Beginn der Bestrahlung kann mit dem erhöhten Strömungswiderstand durch die beginnende Erwärmung der Oberfläche erklärt werden. Diese Erwärmung tritt sofort mit dem Beginn der Bestrahlung auf, da der Wärmeinput ohne Zeitverzögerung direkt auf die Beschichtung vonstattengeht. Ein langsames Aufwärmen des Kapillarkörpers ist nicht nötig.

Eine Verzögerung in der Aufzeichnung der Reaktion durch das Massenspektrometer kann ausgeschlossen werden. Die mittlere freie Weglänge der Teilchen sowie ihre mittlere Geschwindigkeit sind so groß, daß die Aufzeichnung der Massensignale als zeitgleich mit ihrem Auftreten angesehen werden kann. So beträgt beispielsweise die mittlere freie Weglänge von Sauerstoff bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar 1,35m; die mittlere Teilchengeschwindigkeit liegt bei gleichen Bedingungen bei 961m/sec. Eine gewisse Einschränkung ist nur für H₂O vorzunehmen, da seine Kondensation an den Bauteilen der Anlage bei den vorherrschenden Temperaturen nicht ausgeschlossen werden kann.

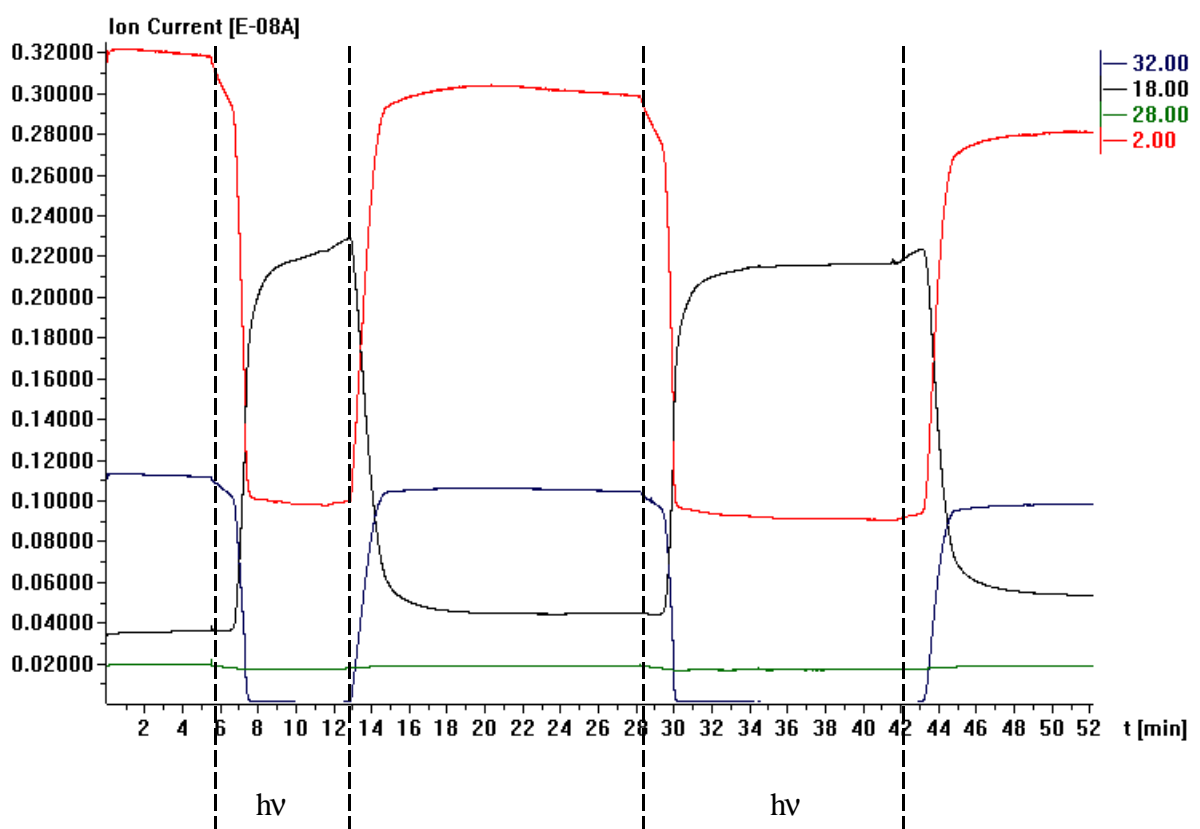


Abbildung 64: MID-Massenspektrum der photokatalysierten Umsetzung von H₂ und O₂

Da die Reaktion nicht spontan, sondern mit einer gewissen Verzögerung einsetzt, liegt der Schluß nahe, daß es sich bei der Anregung der Umsetzung um einen thermisch induzierten Prozeß handelt. Die Besonderheit der thermischen Anregung durch UV-Licht besteht in der schnellen „Schaltbarkeit“ des Wärmeeintrags. Wie in Abbildung 65 veranschaulicht ist, sind für das „Einschalten“ sowie für das „Ausschalten“ der Reaktion nur kurze Zeitspannen nötig. Auffällig ist dabei die Zeitspanne von ca. einer Minute nach Beginn der Bestrahlung (Zone A in Abbildung 65), die einen Druckabfall der Wasserstoff wie der Sauerstoffkurve zeigen, ohne

daß gleichzeitig eine Zunahme des Wassersignals erfolgt. Als Ursache dafür muß der erhöhte Strömungswiderstand durch die Temperaturzunahme in der Kapillare angesehen werden. Die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff setzt erst bei weiterer Erwärmung der Rhodiumschicht in der Kapillare ein („Abknicken“ der Sauerstoff- und Wasserstoffkurve und Zunahme des Wassersignals).

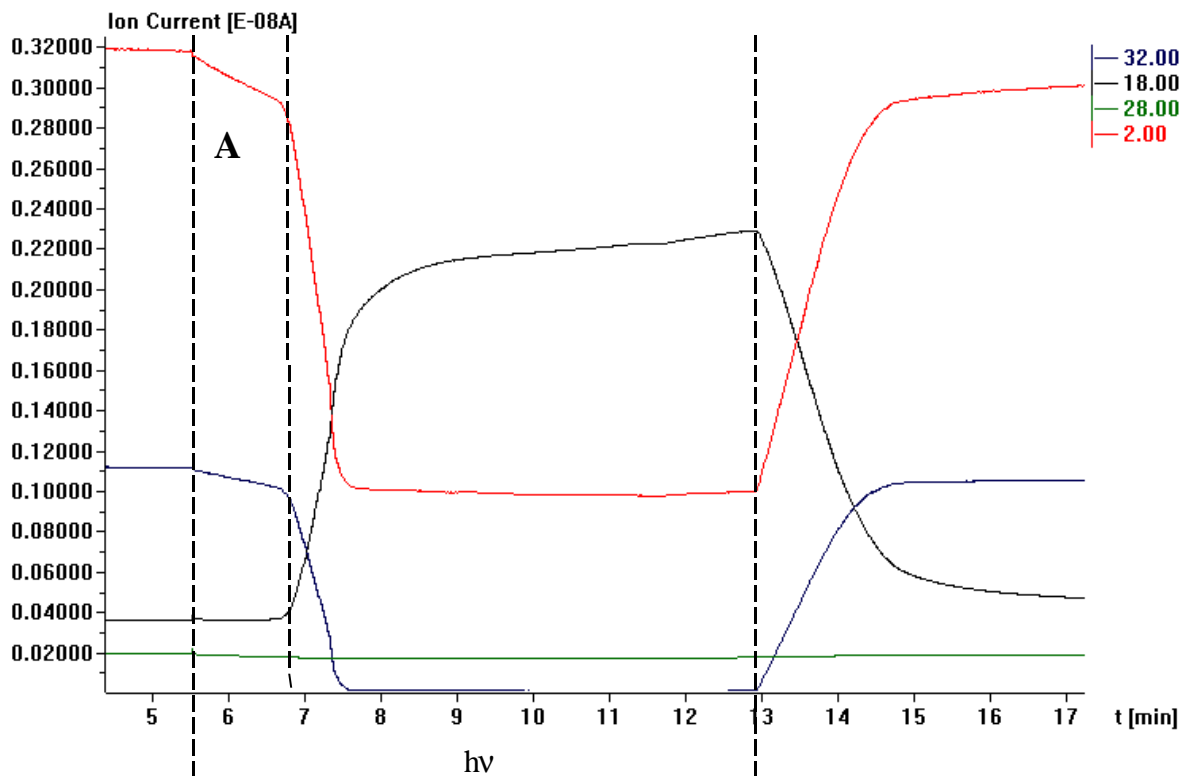


Abbildung 65: Ausschnitt aus dem MID-Massenspektrum der photokatalysierten Umsetzung von H_2 und O_2

Um den Temperaturbetrag, der für das Auslösen der Reaktion nötig ist, festzustellen, werden Versuche mit thermischer Anregung der Reaktion vorgenommen. Als Wärmequelle dient der Keramikofen mit dem auch die Beschichtungsreaktionen durchgeführt werden (vgl. Abbildung 7). Diese Art des Wärmeeintrags in die Kapillare unterscheidet sich wesentlich von der des Wärmeeintrags über UV-Strahlung: die Energiezufuhr verläuft von außen über den Glaskörper auf die Kapillarbeschichtung. Es wird nur ein kleiner Bereich von 25mm (Ofenlänge) erhitzt, während beim Bestrahlungsexperiment die Gesamtlänge der Kapillare betroffen ist. In der Kapillare wird durch den Wärmeeintrag über die Bestrahlung zuerst die Oberfläche erwärmt und, wegen der erheblich geringeren Wärmekapazität, nahezu zeitgleich der Gasraum. Die Erwärmung des gesamten Glaskörpers nimmt erheblich mehr Zeit in Anspruch, so daß in den ersten Minuten der Bestrahlung der Querschnitt der Kapillare

unbeeinflusst bleibt. Dies ist bei der Wärmezufuhr durch den Keramikofen völlig anders. Hier überträgt der Glaskörper die Wärmeenergie auf die Oberfläche. Die Wärmeausdehnung der Kapillare bewirkt eine Zunahme des Querschnitts, so daß der Effekt der Erhöhung des Strömungswiderstandes kompensiert wird. Deswegen ist im Gegensatz zu den Bestrahlungsexperimenten bei den thermisch induzierten Umsetzungen im Massenspektrum keine Druckabnahme vor Reaktionsbeginn zu sehen.

Eine Erwärmung des beschichteten Bereichs der Kapillare auf 110°C führt zu einem raschen Anstieg der Umsetzung von O₂. Diese ist allerdings nicht vollständig, sondern läßt einen Teil der Edukte unreaktiert passieren. Steigert man die Temperatur auf 150°C, so findet eine vollständige Umsetzung statt (vgl. Abbildung 66).

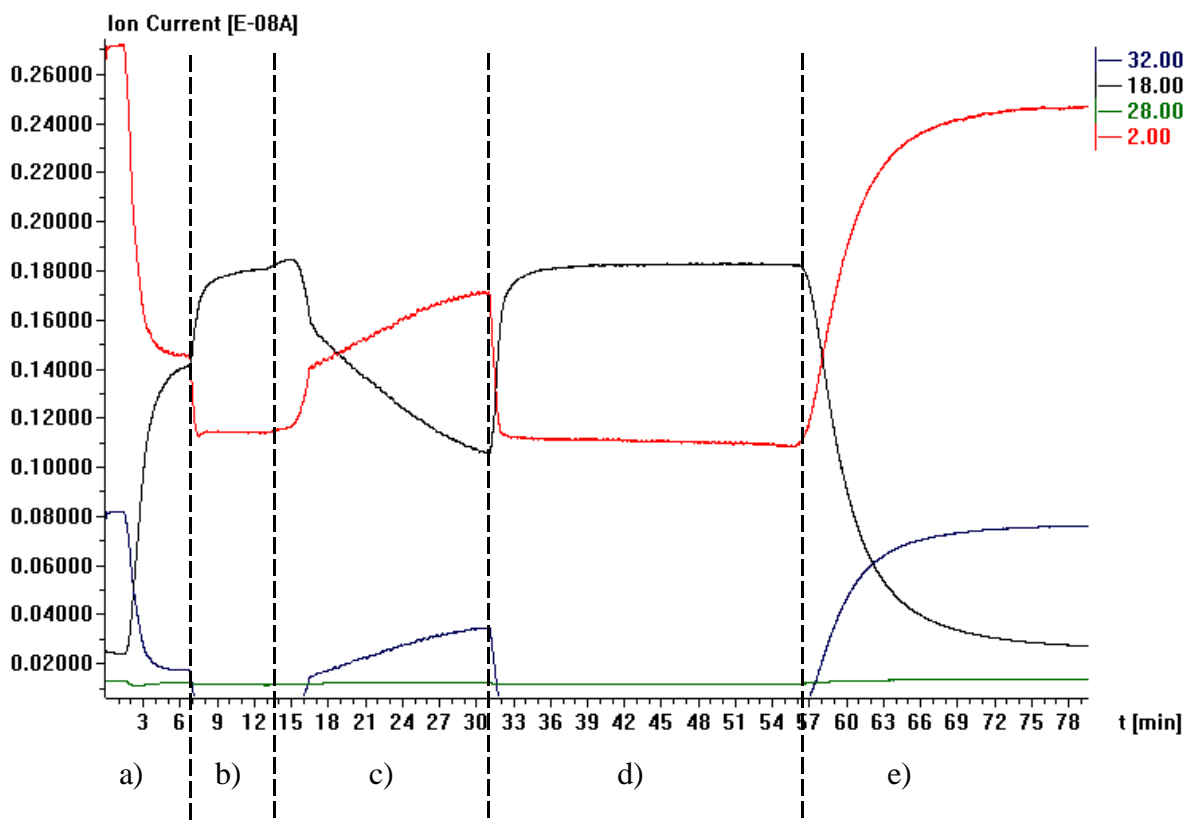


Abbildung 66: MID-Spektrum der thermisch katalysierten Reaktion von H₂ und O₂ a) Heizen auf 110°C; b) Heizen auf 150°C; c) Abkühlung auf 100°C; d) Heizen auf 125°C; e) Abkühlung auf Raumtemperatur

Die Rücknahme der Temperatur auf 100°C bewirkt ab 120°C zunächst einen raschen, gefolgt von einem gebremsten Abfall der Reaktivität. Eine anschließende Temperaturerhöhung auf 125°C führt wieder zur vollständigen Verbrennung von Wasserstoff. Dieses Verhalten kann durch die Existenz zahlreicher unterschiedlicher Adsorptionsplätze an der Rhodiumoberfläche

erklärt werden. Die Temperatur von 110°C genügt, einen Anteil des adsorbierten Sauerstoffs zur Reaktion zu bringen; ein Teil desorbiert aber unregiert. Die Temperatursteigerung auf 150°C reicht aus, um auch zuvor unreaktive Spezies zur Umsetzung zu bringen. Mit Abnahme der Temperatur steigt der unregierte Sauerstoffanteil wieder an. Ein erneutes Steigern der Temperatur führt wieder zur vollständigen Umsetzung. Die Rhodiumoberfläche besitzt also eine Vielzahl unterschiedlicher Adsorptionsplätze, an denen die Sauerstoffspezies unterschiedlich fest gebunden und damit unterschiedlich reaktiv ist.

Im Gegensatz zu den Rhodiumoberflächen zeigen Palladiumschichten in Mikrokapillaren bei gleichen Versuchsbedingungen sowohl mit als auch ohne TiO₂-Untergrund keine photokatalytische Aktivität bezüglich der Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Geht man davon aus, daß Palladium wesentlich bessere Adsorptionseigenschaften bezüglich Wasserstoff besitzt als Rhodium, so läßt dies den Schluß zu, daß für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff die Aktivierung der Sauerstoffbindung an einer Metalloberfläche den entscheidenden Schritt darstellt. Eine Aktivierung der Wasserstoffbindung durch die dissoziative Adsorption an eine Palladiumoberfläche reicht nicht aus, die Knallgasreaktion photochemisch in Gang zu setzen.

Es wurde deshalb darauf verzichtet, die Versuche mit Palladiumoberflächen in Mikrokapillaren in dieser Richtung weiterzutreiben.

7.3 Oxidation von CO an Rhodiumoberflächen

CO-Oxidation spielt bei der katalytischen Verbrennung von Autoabgasen eine zentrale Rolle und wird daher für viele Edelmetalle, darunter auch Rhodium, untersucht ^[146-159]. Bei hohem Druck ist die CO-Oxidation unabhängig von der Oberflächenstruktur der Rhodiumoberfläche. Sie ist unter diesen Bedingungen hauptsächlich mit Kohlenmonoxid bedeckt und die Geschwindigkeit der Oxidation wird wesentlich von der dissoziativen Adsorption von Sauerstoff bestimmt. Bei einem Partialdruck von 1 bis 100mbar für CO und O₂ und Temperaturen um 200°C verläuft die Oxidation von CO 1.Ordnung nach p[O₂] und -1.Ordnung nach p[CO]. Das heißt, die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Verfügbarkeit dissoziativ adsorbierten Sauerstoffs ab; diese wiederum ist von der Desorption von CO abhängig. Die Desorption von CO ermöglicht erst die dissoziative Adsorption von Sauerstoff. Damit ist aber nicht die CO-Oxidation strukturunabhängig, sondern die CO-Desorption. Bei geringer Belegung – unterhalb einer Monolage – mit CO im Hochvakuum (<10⁻⁶ mbar) spielt die Struktur der Rhodiumoberfläche für die Oxidation von CO eine bedeutende Rolle ^[160]. An einer Rh(100)-Oberfläche verläuft die Oxidation von CO eine Größenordnung schneller als an einer Rh(111)-Oberfläche. In letzterem Fall verläuft die Oxidation nicht quantitativ, sondern steht mit der Desorption von CO in Konkurrenz.

Für die Oxidation von CO zu CO₂ an Rhodiumoberflächen in Glaskapillaren werden sowohl die photokatalytische als auch die thermisch katalysierte Versuchsdurchführung eingesetzt. Die Versuche der Oxidation mit Hilfe von UV-Licht führen allerdings in keinem Fall zu einer Umsetzung. Da der Reaktionsbeginn bei einer Temperatur von 200°C erwartet wird ^[160], ist davon auszugehen, daß auch der Temperatureintrag über die Hg-Hochdrucklampe nicht ausreicht, eine thermisch induzierte Reaktion hervorzurufen.. Es werden hier also nur die Versuche mit thermischer Anregung beschrieben.

Als Reaktor dient der in Kapitel 9.4 skizzierte Versuchsaufbau. Die Temperaturen der Katalyse bewegen sich in einem Bereich bis 400°C. Der Druckbereich innerhalb des beschichteten Bereichs der Kapillare liegt zwischen 10⁻² und 10⁻⁵ mbar.

Blindversuche mit unbeschichteten Kapillaren bestätigen, daß nur in Anwesenheit der katalytisch aktiven Rhodiumoberfläche eine Umsetzung von CO mit O₂ zu CO₂ stattfindet. Werden CO und O₂ in einem nahezu stöchiometrischen Verhältnis gemischt und durch die Kapillare geleitet, so ist bereits bei Raumtemperatur eine gewisse Reaktion zu CO₂ zu beobachten (vgl. Abbildung 67 Bereich a). Eine kontinuierliche Steigerung der Temperatur

führt dann ab 200°C zu einem sprunghaften Anstieg des CO₂-Signals im Massenspektrum, das nach Durchlaufen eines Maximums in der weiteren Aufheizphase auf einen konstanten Wert (bei einer Ofentemperatur von 400°C) abnimmt (vgl. Abbildung 68 und Abbildung 67b). Das im Massenspektrum vorhandene Signal bei m/z=28 verschwindet auch bei vollständiger Umsetzung nicht, da gebildetes CO₂ –neben immer als Restgas vorhandenem Stickstoff - im Massenspektrum ebenfalls ein Signal bei m/z=28 hervorruft.

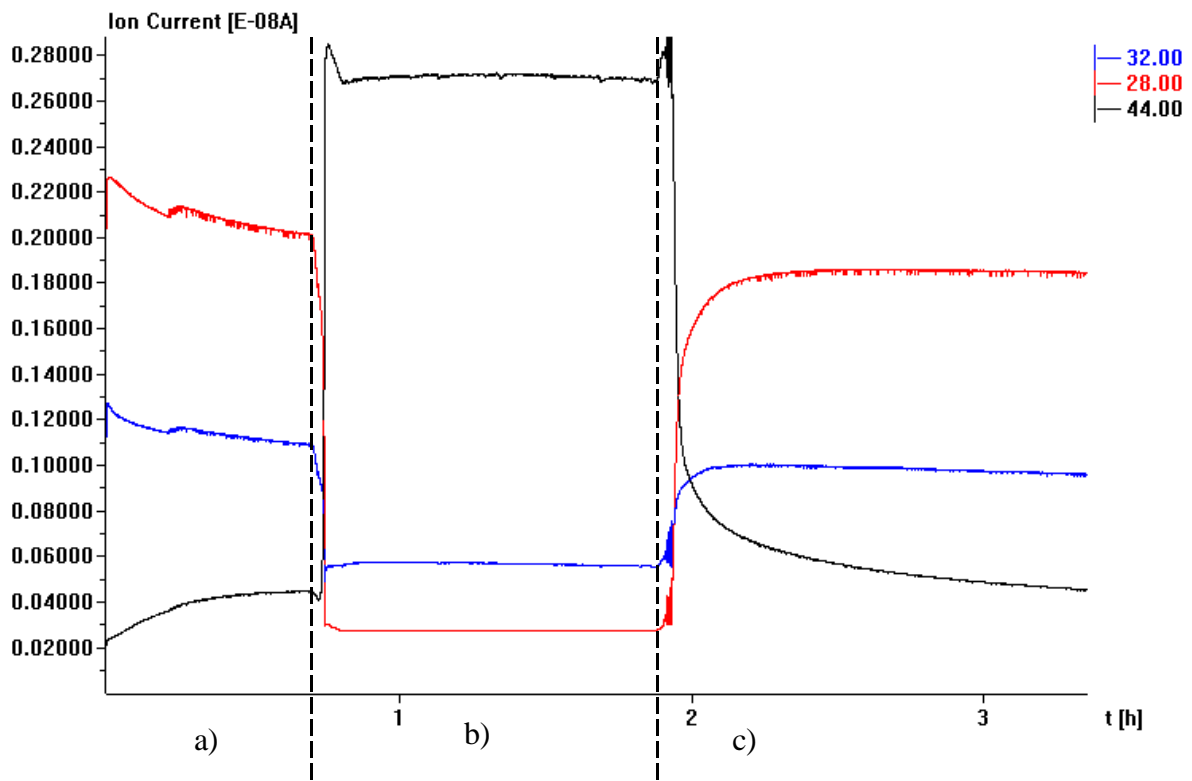


Abbildung 67: CO-Oxidation an Rhodiumoberflächen (stöchiometrischer CO-Anteil)
a) Raumtemperatur; b) Heizen bis 400°C; c) Abkühlung auf Raumtemperatur

Das Abschalten des Heizofens führt nahezu unmittelbar wieder zur Ausbildung eines Maximums im Verlauf des CO₂-Signals (vgl. Abbildung 67 Bereich c) und nach dem Unterschreiten der 200°C-Grenze ist eine Abnahme der Reaktion auf das Maß, das vor dem Aufheizen zu beobachten war, zu verzeichnen.

Die Tatsache, daß bereits bei Raumtemperatur eine gewisse Umsetzung von CO zu CO₂ zu beobachten ist, liegt vermutlich daran, daß die Rhodiumoberfläche reaktive Zentren besitzt, die eine Umsetzung von CO und O₂ bereits bei Raumtemperatur ermöglichen. Die Anzahl dieser Zentren ist allerdings begrenzt, so daß kein vollständiger Umsatz möglich ist. Die Ausbildung des lokalen Maximums bei kontinuierlicher Steigerung der Reaktionstemperatur

auf 400°C kann nicht abschließend erklärt werden. Vermutlich besteht ein Grund darin, daß eine Steigerung der Reaktionstemperatur immer mit einer Erhöhung des Strömungswiderstandes verbunden ist und damit bei 400°C weniger CO₂ durch die Kapillare strömen kann als bei 200°C. Andererseits zeigen die beiden weiteren Reaktionspartner CO und O₂ im Massenspektrum keine korrespondierende Abnahme der Signalintensität. Es kann also auch sein, daß durch die Temperaturerhöhung kurzfristig zusätzliches CO₂ freigesetzt wird, das an der Rhodiumoberfläche adsorbiert war. Dem widerspricht allerdings das Auftreten des gleichen Maximums bei der Rücknahme der Temperatur. Hier ist jedoch ein paralleler Anstieg auch der O₂- und CO-Siganle zu verzeichnen, so daß das „rückwärtige“ Maximum doch als Effekt der Verringerung des Strömungswiderstandes mit sinkender Temperatur gedeutet werden kann.

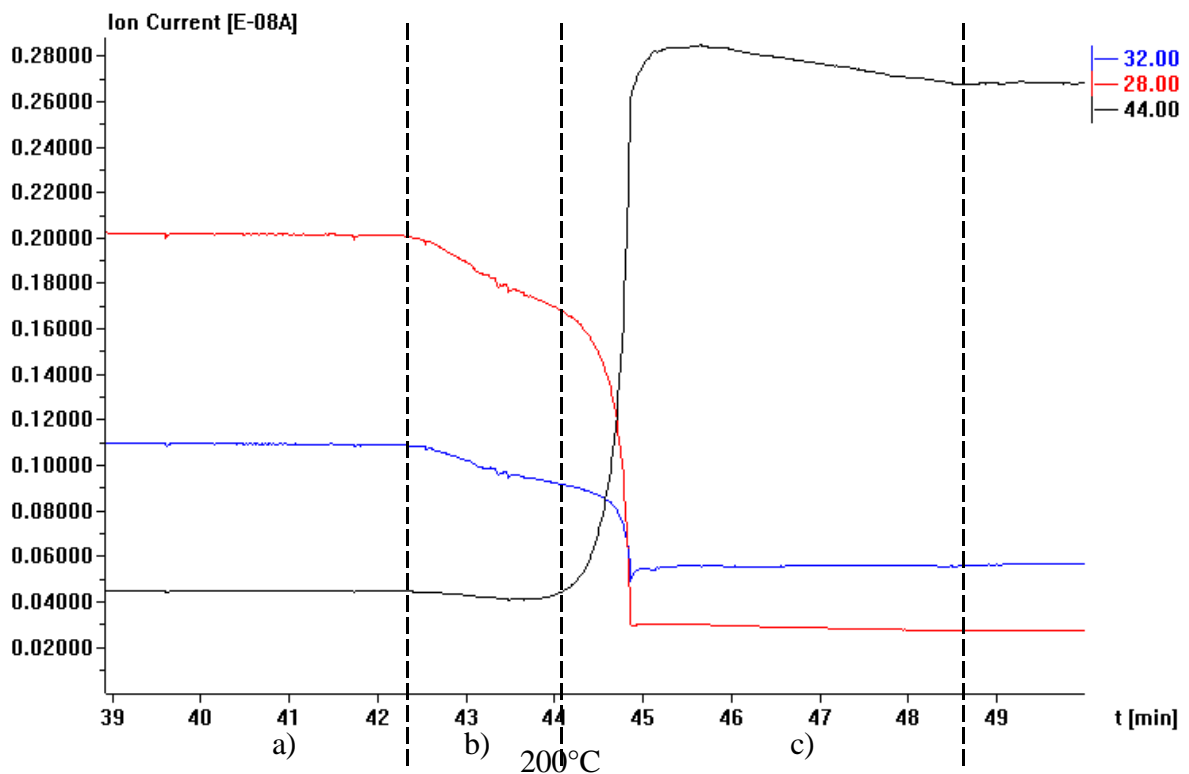


Abbildung 68: CO-Oxidation an Rhodiumoberflächen (stöchiometrischer CO-Anteil); Ausschnitt aus Abbildung 67: a) Raumtemperatur; b) Heizen bis 200°C; c) Heizen bis 400°C

Anders als bei der Verbrennung von Wasserstoff an Rhodiumoberflächen spielt bei der Oxidation von Kohlenmonoxid das Mischungsverhältnis der Edukte für den Umsatz der Reaktion keine Rolle. Die Erhöhung des H₂-Anteils bei der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff erhöht den Umsatz der Reaktion, weil die Adsorption von O₂ an Rhodium

gegenüber derjenigen von H_2 bevorzugt ist. Wie diese Versuche ebenfalls gezeigt haben (vgl. Kapitel 7.1), ist die Adsorption von CO an Rhodium gegenüber der Adsorption von O_2 begünstigt. Damit würde Sauerstoff bei der Oxidation von CO im Vergleich zur Reaktion mit Wasserstoff die Rollen tauschen. Ein derartiges Verhalten ist aber nicht festzustellen. Die Erhöhung des Sauerstoffanteils in der Reaktionsmischung über den stöchiometrischen Anteil hinaus führt zu keiner Verschlechterung der Adsorptionsbedingungen von CO an die reaktiven Zentren der Rhodiumoberfläche und damit zu einer Hemmung der Reaktion. Sie verläuft in etwa derjenigen mit stöchiometrischem Mischungsverhältnis von CO und O_2 gleich. Im Gegenteil ist sogar eine gewisse Zunahme der Reaktivität bei Raumtemperatur zu beobachten. (vgl. Abbildung 69). Ein Absenken der Temperatur auf $150^\circ C$ führt zu einem Rückgang der Reaktion auf das Maß des Umsatzes bei Raumtemperatur. Der Druckabfall über die gesamte Versuchsperiode – deutlich an der Intensitätsabnahme aller Massensignale – ist durch die Druckabnahme im Feinvakuumrezipienten zu erklären.

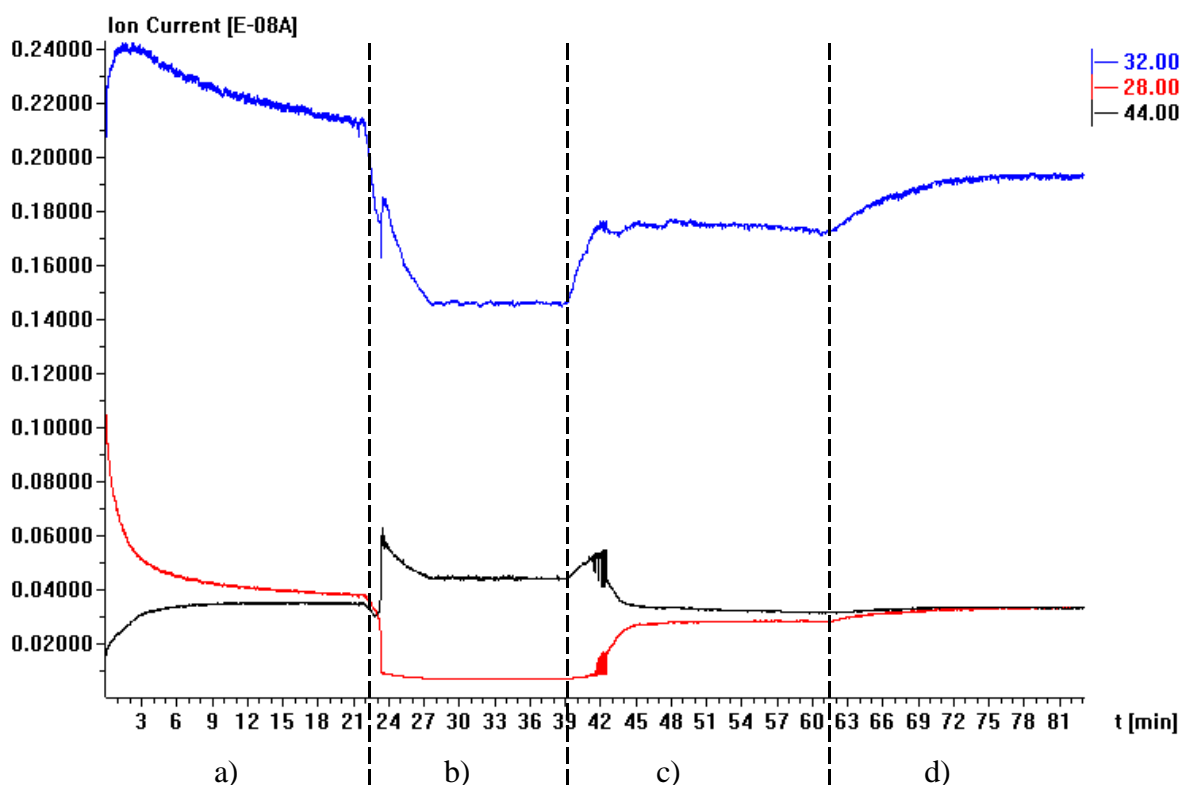


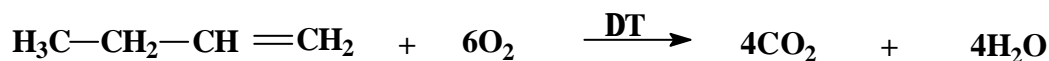
Abbildung 69: CO-Oxidation an Rhodiumoberflächen (unterstöchiometrischer CO-Anteil)
a) Raumtemperatur; b) Heizen auf $400^\circ C$; c) Abkühlung auf $150^\circ C$;
d) Abkühlung auf Raumtemperatur

7.4 Oxidation von 1-Buten an Rhodiumoberflächen

Neben der vollständigen katalytischen Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen, spielt die partielle Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe eine wichtige Rolle in der industriellen Produktion ^[161]. Der mit Rhodium beschichtete Kapillarreaktor wird im folgenden auf seine Eigenschaften hinsichtlich der Oxidation von 1-Buten untersucht.

Für die katalytische Oxidation von 1-Buten an Rhodiumoberflächen werden Sauerstoff und 1-Buten im Feinvakuumrezipienten der CVD-Anlage in verschiedenen Verhältnissen gemischt und in der beschichteten Kapillare durch thermische Anregung zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsprodukte werden massenspektrometrisch analysiert. Wie bei den Oxidationsversuchen in Kapitel 6.5 an TiO₂-Oberflächen sind verschiedene partielle Oxidationsprodukte wie Butanon, Butanal und 2-Ethyloxiran denkbar. Da sie mit einer Molmasse von 72g/mol deutlich über derjenigen von 1-Buten (m/z=56) liegen (vgl. Massenspektren in Kapitel 6.5), könnten sie im Falle ihrer Entstehung auch in geringen Mengen zweifelsfrei massenspektrometrisch erfaßt werden. Für alle anderen denkbaren Zwischenprodukte wie Ketone, Aldehyde oder Oxirane mit niedrigeren Molmassen ist ein zweifelsfreier Nachweis bei den gegebenen analytischen Möglichkeiten und den Mengenverhältnissen nicht möglich, da bei den zahlreichen Fragmenten, die das Massenspektrum von 1-Buten liefert (vgl. Abbildung 70), eine eindeutige Zuordnung zu möglichen geringen Mengen an Produktsignalen bei den Überschneidungen von Massensignalen nicht möglich ist. Weil das Hauptprodukt der Oxidation CO₂ ist (*vide infra*), könnte es sich nur um geringe Mengen partieller Oxidationsprodukte handeln.

Die Bruttoreaktionsgleichung für die Oxidation von 1-Buten lautet:



Als Oxidationsprodukte können massenspektrometrisch nur CO₂ und H₂O sicher detektiert werden.

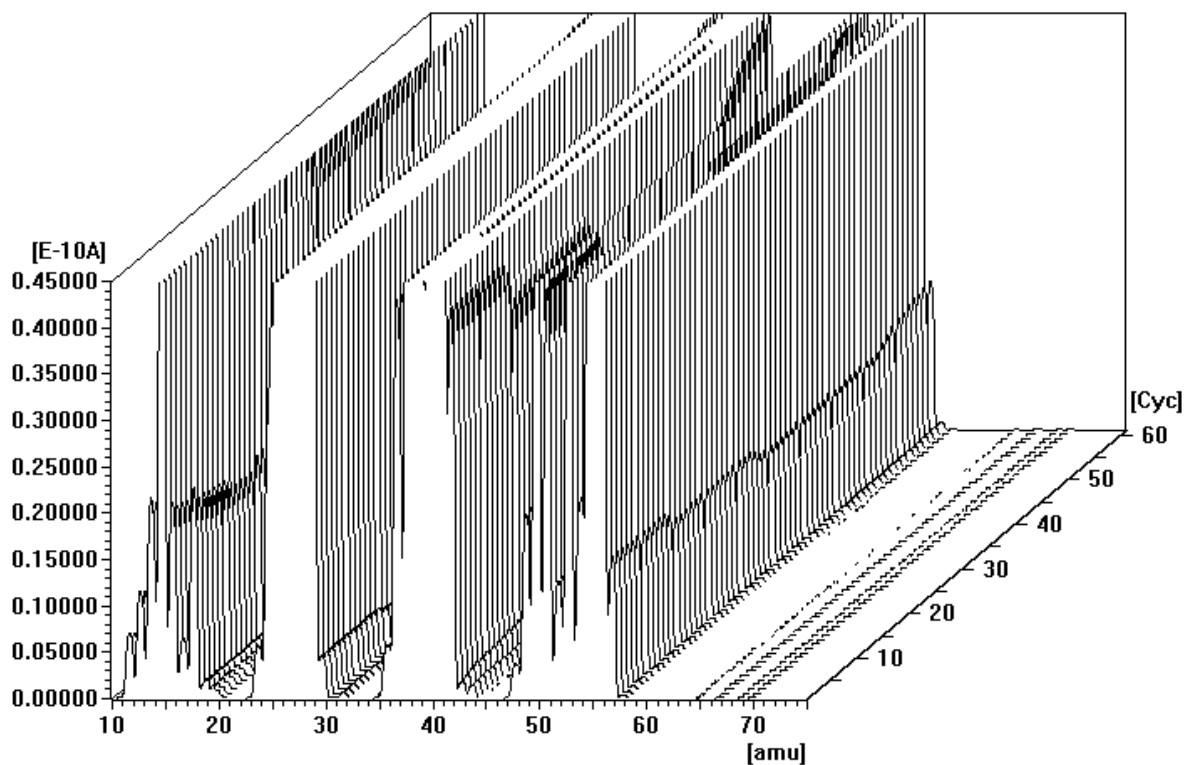


Abbildung 70: Massenspektrum von 1-Buten in einer unbeschichteten Kapillare ohne O_2 (Blindversuch). Die starken Signale machen eine Zuordnung zu denkbaren partiellen Oxidationsprodukten unmöglich

Die Reaktion beginnt bei einer Temperatur von 200°C , der Umsatz bezüglich Sauerstoff ist dann aber nicht vollständig, wie der Verlauf des Sauerstoffsignals im Massenspektrum ($m/z=32$) zeigt (vgl. Abbildung 71). Eine Erhöhung der Temperatur auf 300°C führt zu einem völligen Verschwinden des Sauerstoffsignals. Die weitere Zugabe von O_2 bewirkt einen Anstieg der Reaktionsprodukte H_2O und CO_2 , der auch im Massenspektrum im Verlauf der Signale $m/z=18$ und $m/z=44$ zu beobachten ist (vgl. Abbildung 71 und Abbildung 72). Entsprechend nimmt der für 1-Buten charakteristische Peak ($m/z=41$) mit der Steigerung der Temperatur von 200°C auf 300°C und der Zunahme des Sauerstoffgehaltes ab.

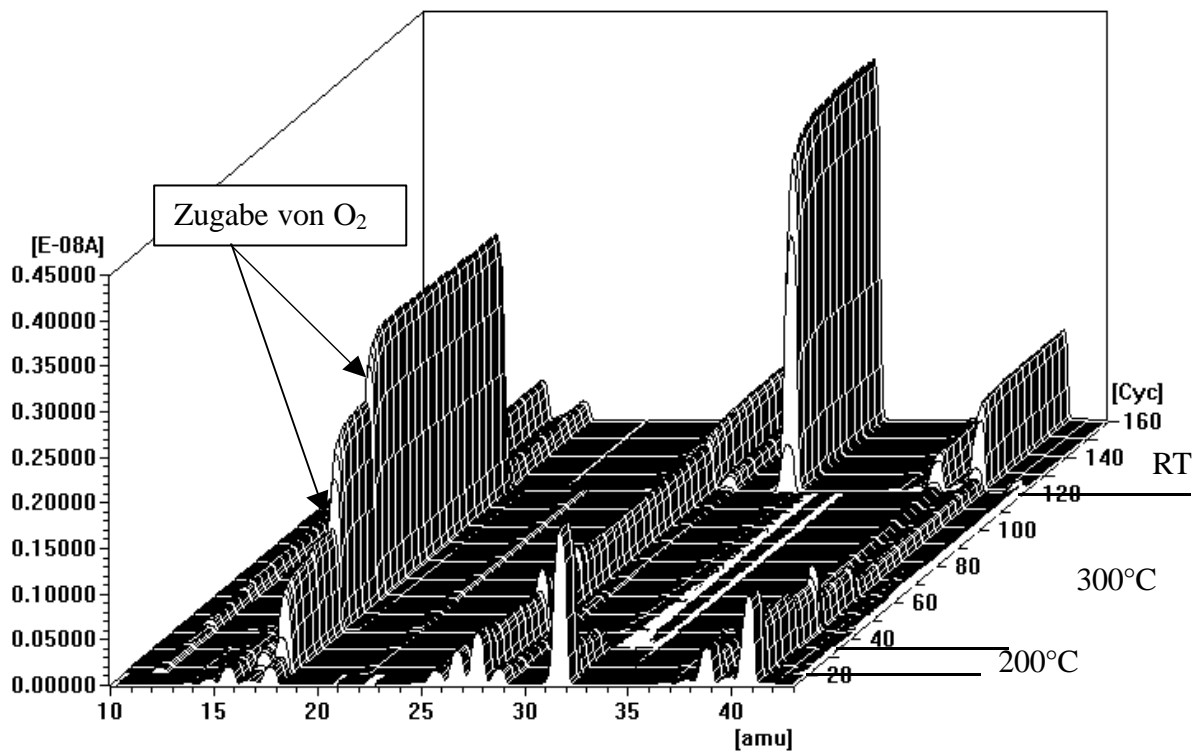


Abbildung 71: Thermische Oxidation von 1-Buten an Rhodium bei verschiedenen Temperaturen und Mischungsverhältnissen

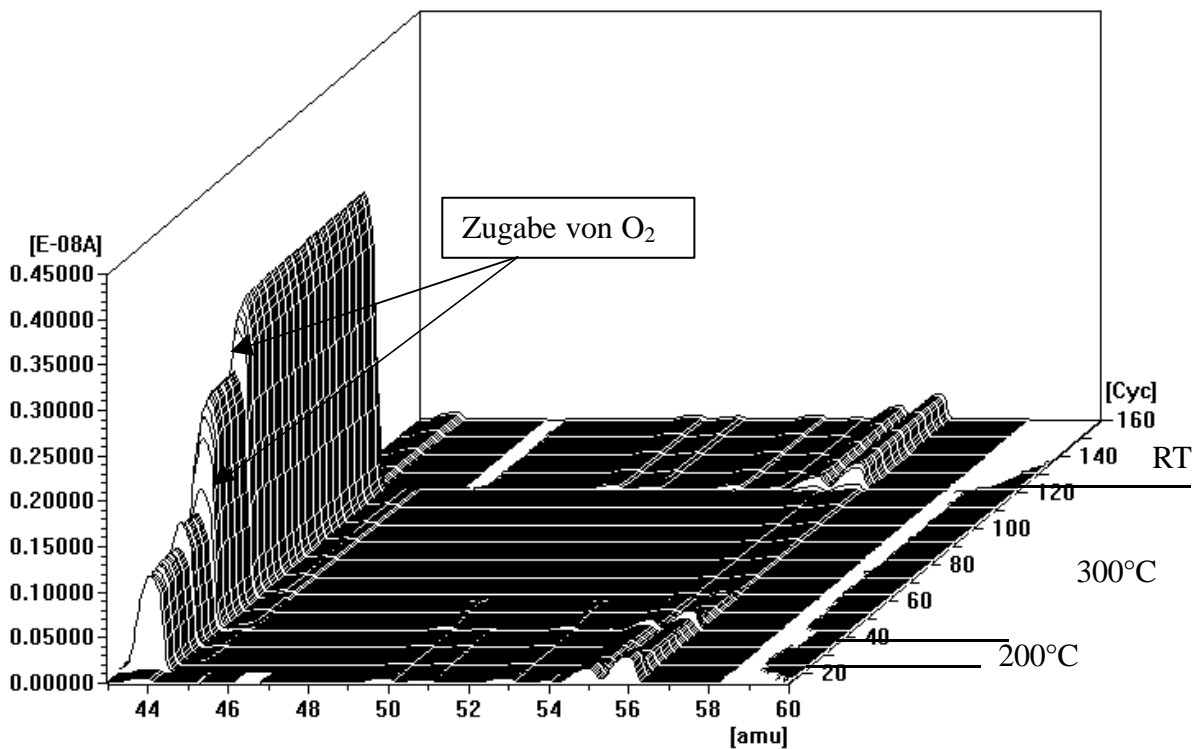


Abbildung 72: Thermische Oxidation von 1-Buten an Rhodium bei verschiedenen Temperaturen und Mischungsverhältnissen

Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß 1-Buten an der Rhodiumoberfläche adsorbiert und in der Folge zu CO₂ abgebaut wird. Dieser Abbau erfolgt vermutlich schrittweise, aber so, daß nur gebildetes CO₂ von der Rhodiumoberfläche desorbiert, während verbliebene Kohlenwasserstoffreste an der Metalloberfläche gebunden bleiben und mit weiteren Sauerstoffmolekülen zu CO₂ zu reagieren. Dafür spricht auch, daß zu keinem Zeitpunkt und bei keinem Mischungsverhältnis neben CO₂ partielle Oxidationsprodukte im Massenspektrum beobachtet werden, wie das stark vergrößerte Massenspektrum in Abbildung 73 zeigt. Die Oxidation von 1-Buten gleicht damit derjenigen von CO, bei der die Adsorption der Kohlenstoffspezies an die Rhodiumoberfläche und die nachfolgende Reaktion mit Sauerstoff den Reaktionsverlauf bestimmt. Entsprechend gelingt die Umsetzung von 1-Buten mit Sauerstoff mit Hilfe der photochemischen Reaktionsführung aufgrund zu geringer Temperaturen nicht.

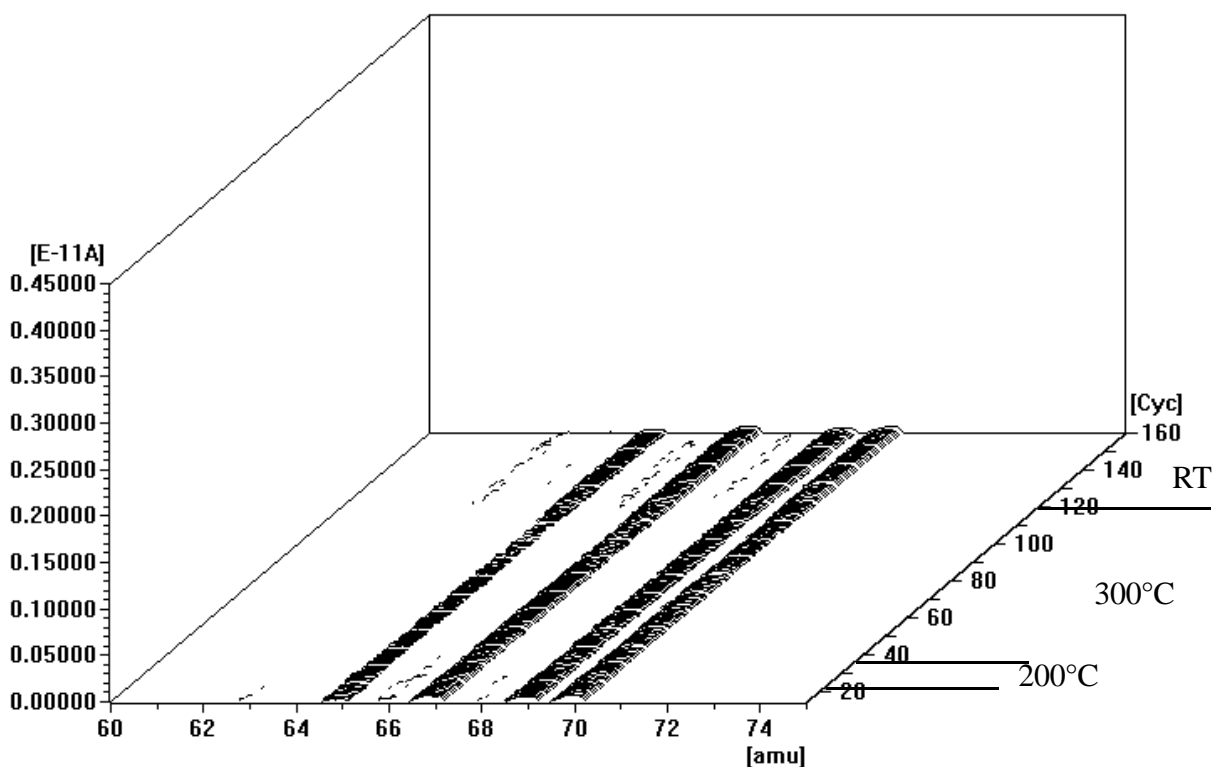
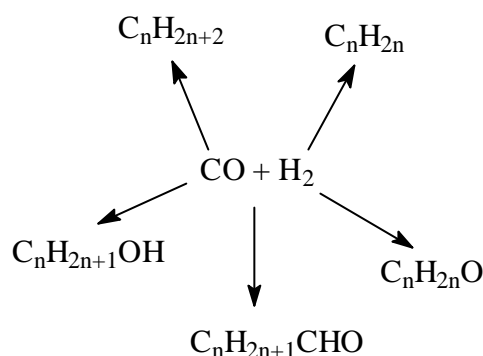


Abbildung 73: Massenspektrum der Oxidation von 1-Buten im Bereich möglicher partieller Oxidationsprodukte (Vergrößerung: Faktor 1000 gegenüber Abbildung 71). Die winzigen Signale bei $m/z = 65, 67, 69$ und 70 stammen vermutlich von Resten aus Beschichtungsversuchen und können mit partiellen Oxidationsprodukten nicht in Zusammenhang gebracht werden.

7.5 Hydrogenierung von CO an Rhodiumoberflächen

Wechselwirkungen von Kohlenmonoxid mit Rhodiumoberflächen und die Hydrogenierung von CO an diesen Oberflächen sind seit langem Gegenstand intensiver Forschung. Die CO/H₂ Reaktion (Fischer-Tropsch Synthese) hat nicht nur industrielle Bedeutung für die Produktion von Kohlenwasserstoffen, sondern erweckt durch ihre zahlreichen Reaktionswege auch das Interesse von Grundlagenforschern ^[162]. Das Hauptaugenmerk richtet sich dabei auf die Beeinflussung der Selektivität bezüglich möglicher Reaktionsprodukte (vgl. Schema 5).



Schema 5: Produkte der Fischer-Tropsch Synthese an Rhodiumkatalysatoren

Auf polykristallinen ^[163, 164], einkristallinen ^[164] und auf Trägermaterial ^[165-171] abgeschiedenen Rhodiumoberflächen bildet sich in erster Linie Methan. Bei bestimmten Trägermaterialien ^[172-174] und auf Rhodiumoxidoberflächen ^[164, 175] wird Oxigenatbildung beobachtet. Diese Untersuchungen machen deutlich, daß die Selektivität der Reaktion von einer ganzen Reihe experimenteller Parameter wie Trägermaterial, Temperatur, Druck und Mischungsverhältnis der Reaktanden abhängt.

Bei der Reaktion von CO mit H₂ an Rhodiumoberflächen treten eine Reihe von reaktiven Zwischenstufen auf, die an Rhodiumoberflächen gebunden sind (vgl. Abbildung 74), darunter Kohlenstoff ^[163, 166, 168, 175], oberflächennaher Sauerstoff ^[163], Ethylen ^[176], Carbonylhydride ^[170, 177, 178], CH_x-Spezies ^[167], Methoxy- und Ethoxy-verbindungen ^[172, 173, 179], Formiate ^[166] und Carbonate ^[166, 171].

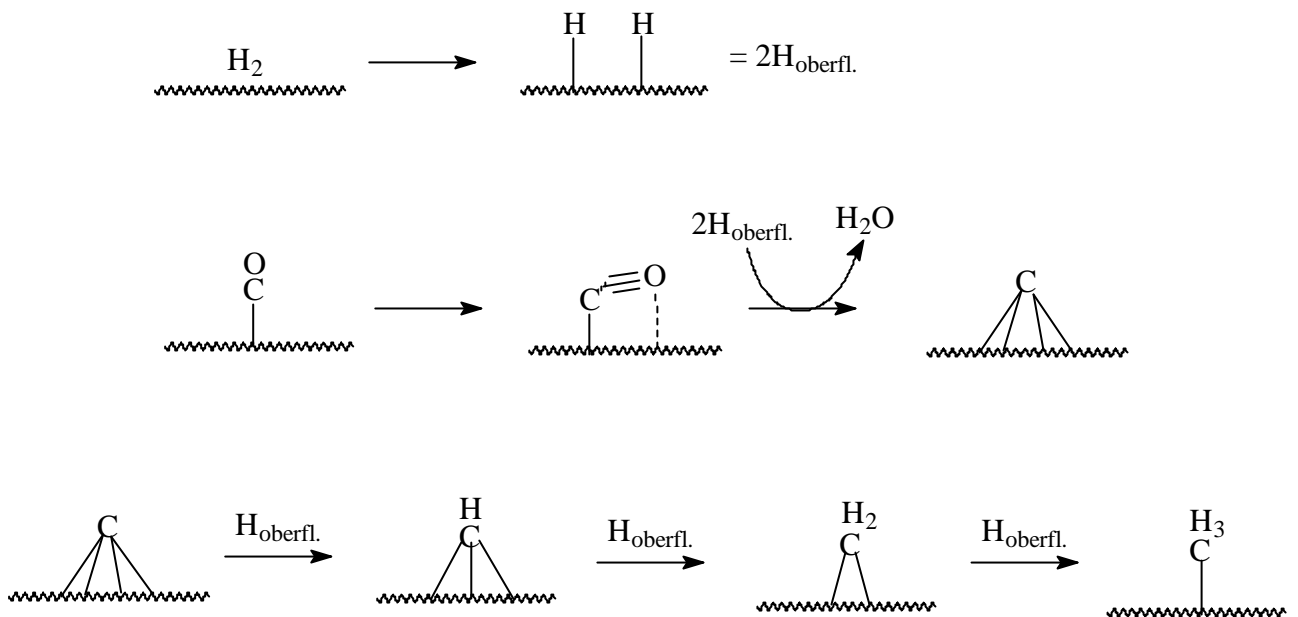


Abbildung 74: Mechanismus der Bildung adsorbierter Kohlenstoffspezies an Rhodiumoberflächen

Da für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Dissoziation von CO auf Rhodiumoberflächen unerlässlich ist, gibt es dazu eine Reihe von Veröffentlichungen. Die Wahrscheinlichkeit einer dissoziativen Adsorption von CO ist dabei an Stufen und Kanten einer Rhodiumoberfläche am größten ^[163, 175, 180-183]. An polykristallinen Rhodiumoberflächen adsorbiertes Kohlenmonoxid desorbiert zwischen 250 und 300°C ^[145]. Im Stickstoffstrom bei Atmosphärendruck tritt bei 100°C partielle Dissoziation von CO auf. Dieser Vorgang wird durch die große Anzahl von Stufen und Kanten in polykristallinem Rhodium begünstigt. Bei Temperaturen unter 200°C wird die Dissoziation adsorbierten Kohlenmonoxids durch die Anwesenheit von H_2 und/oder CO behindert; vermutlich deswegen, weil die zur Dissoziation notwendigen Oberflächenplätze blockiert werden. Das Aufheizen von adsorbiertem CO in reinem Wasserstoff führt bei Temperaturen von über 250°C zur Bildung adsorbierter Sauerstoffspezies, die nicht mit H_2 reagieren. Die Reaktion von CO mit Wasserstoff führt bei Temperaturen über 250°C und verschiedenen Mischungsverhältnissen zur Bildung von Methan als einzigem, im Massenspektrum identifizierbarem Produkt.

Versuche zur Reduktion von CO mit Wasserstoff in beschichteten Kapillaren werden sowohl mit photokatalytischer als auch thermischer Anregung durchgeführt. Die Oberflächen bestehen aus reinen Rhodiumschichten sowie aus auf TiO_2 -Oberflächen abgeschiedenem Rhodium. Die Temperaturen liegen bei der thermischen Anregung zwischen 100 und 400°C. Es können bei keiner Anregungsart Reaktionen bzw. Reaktionsprodukte im Massenspektrum festgestellt werden. Dies steht im Widerspruch zu den oben beschriebenen Ergebnissen

anderer Arbeitsgruppen an ähnlichen Oberflächen. Die Hauptunterschiede zu der Reaktion in Mikrokapillaren bestehen in mehreren Größenordnungen geringerem Druck bei dem die Reaktionen in den Kapillaren durchgeführt werden und in der ebenfalls um Größenordnungen geringeren Menge an Substanz, die zur Reaktion gebracht werden. Ein Nachteil des Kapillarreaktors ist, daß Reaktionsprodukte bei niedrigen Umsätzen in so geringer Menge entstehen, daß sie möglicherweise unterhalb der Nachweisgrenze des Massenspektrometers liegen. Eine andere Schwierigkeit besteht darin, daß Signale von Edukten und Produkten im Massenspektrum übereinander liegen. Für eine entsprechende Auflösung der Signale ist eine Markierung der verwendeten Elemente denkbar, sofern sie nicht im Produkt wie im Edukt vorkommen. Des Weiteren ist eine der Umsetzung nachgeschaltete, physikalische Trennung der einzelnen Substanzen durch einfaches Ausfrieren oder gaschromatographische Trennmethode. Ein derartiges Vorgehen ist durch die extern kleinen Mengen aber de facto unmöglich.

Die Interpretation der Massenspektren wird dabei noch zusätzlich durch die unterschiedlichen Strömungswiderstände der Kapillaren bei unterschiedlichen Temperaturen erschwert. Eine Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf 400°C erhöht den Strömungswiderstand so stark, daß alle im Massenspektrum vorkommenden Signale, sofern sie nicht „neu“ sind, das heißt erst durch die Temperaturerhöhung hervorgerufen werden, in ihrer Intensität abnehmen (vgl. Abbildung 75). Entsteht ein Produkt in geringer Ausbeute, so wird ein zugehöriges Massensignal eventuell von der Zunahme des Strömungswiderstandes überlagert und kann nicht dem entsprechenden Produkt zugeordnet werden.

Für Methan gilt dies in besonderem Maß, da es nur wenige und darüber hinaus von vielen anderen Verbindungen erzeugte Massensignale aufweist. Das Signal des Molekülpeaks $m/z=16$ wird auch von Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser erzeugt; sämtliche Verbindungen, die auch in der Umgebungsluft vorkommen oder sogar an der Reaktion beteiligt sind. Die Masse $m/z=14$ wird auch von Stickstoff aus der Luft erzeugt. Bleibt als Identifikationspeak noch die Masse $m/z=15$. Dieses Signal wird allerdings im vorliegenden Fall ebenfalls von anderen Peaks überdeckt, da die CVD-Anlage nicht nur für eine Reaktion benutzt wird und es deswegen nicht ausgeschlossen werden kann, daß sich noch Reste anderer Verbindungen im Massenspektrum wiederfinden. Die Masse $m/z=15$ ist als Signal der Methylgruppe sehr häufig anzutreffen, da viele der verwendeten Precursorverbindungen diese Gruppe tragen.

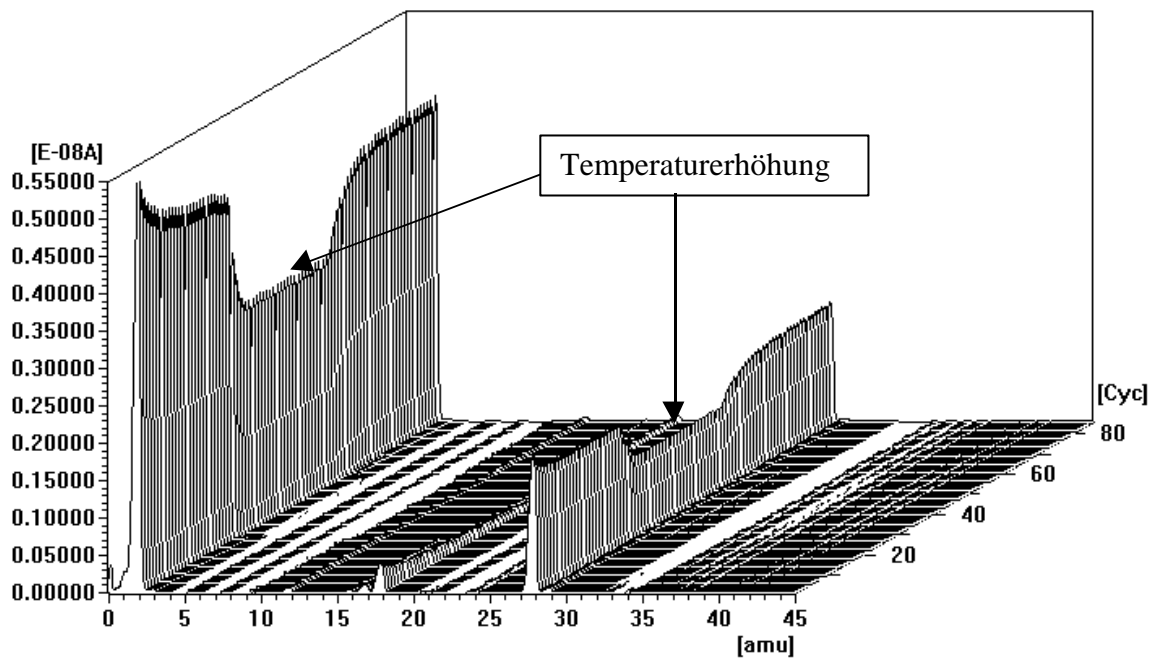


Abbildung 75: Thermische Umsetzung von H_2 und CO an Rhodiumoberflächen. Die Intensitätsabnahme der Signale liegt an der Druckabnahme innerhalb der Kapillare infolge von Temperaturerhöhungen.

Aus den oben genannten Gründen ist also zwar nicht auszuschließen, daß Kohlenmonoxid mit H_2 an Rhodiumoberflächen in Mikrokapillaren im Hochvakuum unter Methanbildung reagiert, die Umsätze sind jedenfalls so gering, daß sie nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden können.

8 Zusammenfassung

8.1 Erzeugung und Charakterisierung von TiO_2 -Schichten

Die Erzeugung und Charakterisierung von TiO_2 -Schichten in Mikrokapillaren mit einem Durchmesser von 50-200 μm gelingt mit einem CVD-Verfahren.

Dabei kann der Abscheidungsprozess in zwei Phasen eingeteilt werden. In der ersten Phase scheidet sich auf der unbehandelten Glasoberfläche der Kapillare eine Schicht TiO_2 ab. Als Abscheideplätze dienen Oberflächen-OH-Gruppen. Der Precursor hydrolysiert an der Glasoberfläche. In einer zweiten Phase des Schichtwachstums, die eine wesentlich höhere Abscheiderate aufweist, zersetzt sich der Precursor an der bereits vorhandenen TiO_2 -Schicht, die die Precursorzersetzung katalysiert.

Trotz strömungstechnisch bedingten Druckabfalls entlang der Kapillare sind die Schichten innerhalb des Beschichtungsbereiches von 60-80mm bezüglich Schichtdicke und -morphologie homogen. Diese zeigt sich vom Druck bei der Beschichtung – innerhalb der technisch möglichen Grenzen – unabhängig. Temperatur sowie Schichtdicke beeinflussen die Morphologie der TiO_2 -Oberflächen jedoch nachhaltig. Mit Zunahme der Schichtdicke entwickeln sich bei einer Abscheidetemperatur von 475°C kantige, sehr stark zerklüftete Oberflächen. Geringere Temperaturen (420°C) verlangsamen das Schichtwachstum deutlich und führen zu glatteren Oberflächen.

Zur Charakterisierung der CVD-technisch dargestellten Schichten in Glaskapillaren wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, das es erlaubt, die Kapillaren kontrolliert entlang ihrer Hauptachse zu spalten und die unzerstörten Oberflächen zugänglich zu machen.

Auch Beschichtungen von Quarzwolle mit TiO_2 , die zu Vergleichszwecken durchgeführt wurden, erzeugen homogene Schichten auf den einzelnen Fasern; die Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie von den Abscheidetemperaturen ist allerdings von derjenigen in Kapillaren verschieden. Die Abscheidetemperatur hat in einem Bereich von 350 bis 450°C keinen Einfluß auf die Morphologie der Oberfläche, solange die Schichtdicke unter 1 μm bleibt. Die Schichten gleichen dann denjenigen in den Kapillaren bei 475°C Abscheidetemperatur.

Übersteigt die Schichtdicke die Grenze von $1\mu\text{m}$, so macht sich der Einfluß der Abscheidetemperatur deutlich bemerkbar. Generell erhöhen Temperatursteigerungen die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht. Temperaturen unter 400°C führen zu einer merklichen Glättung der weiterwachsenden Schicht; über 400°C erhöht sich die Rauigkeit der TiO_2 -Oberfläche und die schon vorhandene Struktur wird vergrößert und vergrößert. In beiden Fällen handelt es sich aber um die Anatasmodifikation von TiO_2 .

8.2 Photokatalyse an TiO_2 -Oberflächen

Durch die direkte Bestrahlung von TiO_2 -beschichteten Quarzwolffaserbündeln mit UV-Licht aus einer Hg-Hochdrucklampe lassen sich gasförmiges Ethanol und 1-Buten vollständig zu CO_2 und H_2O oxidieren.

Das gleiche Ergebnis kann mit TiO_2 -Oberflächen in Mikrokapillaren erhalten werden, wenn UV-Licht senkrecht zur Schicht über die Kapillarstirnfläche in die TiO_2 -Schicht eingekoppelt wird. Die unterschiedlichen Brechungsindizes von Glas und TiO_2 führen zu einer „Anreicherung“ der UV-Strahlung im Halbleitermaterial.

Versuche zur Reduktion von CO_2 und CO mit H_2 oder H_2O führen an Quarzfaserbündeln wie in Mikrokapillaren zu keinerlei Erfolg. Die Ursache liegt vermutlich in der Anwesenheit von Restsauerstoff im Reaktor, der die möglichen geringen Umsätze zunichte macht.

8.3 Abscheidung und Charakterisierung von Rhodium und Palladium in Kapillaren

Ähnlich TiO_2 bilden auch die Metalle Rhodium und Palladium im CVD-Prozeß homogene Schichten in Glaskapillaren, obwohl innerhalb des Beschichtungsbereiches ein großes Druckgefälle herrscht.

Die Zersetzungscharakteristik der organometallischen Precursorverbindungen unterscheidet sich aber von der für TiO_2 gültigen. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist etwa um den Faktor 10 größer und wird von einer bereits vorhandenen Metallschicht nicht wesentlich erhöht. Die erzeugten Rhodiumschichten zeigen bei allen untersuchten Schichtdicken eine netz- bis schwammartige Struktur mit einer großen spezifischen Oberfläche, die sich gut für heterogene Katalyseversuche eignen sollte. Palladium scheidet sich zunächst in Form kleiner Kügelchen

einer Größe zwischen 70 und 150nm auf der Glasoberfläche ab; mit steigender Schichtdicke wachsen die Kügelchen zusammen.

Die Durchführung unterschiedlichster Reaktionen an den Metalloberflächen, insbesondere das Erhitzen im H₂-Strom bei bis zu 500°C, bewirkt bei keiner der Metallschichten eine sichtbare Veränderung der Schichtmorphologie.

Alle Versuche, kontrolliert einzelne Bereiche einer mit TiO₂-beschichteten Kapillare mit Metall zu beschichten und andere Bereiche metallfrei zu erhalten, führen nicht zum Ziel, da die dafür notwendige Feinsteuerung des Abscheideprozesses aus anlagentechnischen Gründen nicht möglich ist. Entsprechend zeigen diese Oberflächen das identische Katalyseverhalten der reinen Metalloberflächen.

8.4 Katalyse an Metalloberflächen in Mikrokapillaren

Die mit UV-Licht induzierte Reaktion von H₂ und O₂ an Rhodiumoberflächen in Mikrokapillaren führt zur vollständigen Umsetzung bei stöchiometrischem Mischungsverhältnis der Reaktionspartner. Ein Überschuß an Sauerstoff behindert die Reaktion, weil er die Adsorption von H₂ an O₂ benachbarten Adsorptionsplätzen einschränkt. Die Beimischung geringer Spuren CO bringt die Reaktion von O₂ und H₂ völlig zum Erliegen; als Ursache muß die vollständige Verdrängung adsorbierten Sauerstoffs von reaktiven Zentren der Rhodiumoberfläche durch Kohlenmonoxid angesehen werden. CO₂ zeigt ein solches Verhalten nicht.

Durch Bestrahlung mit UV-Licht gelingt die Oxidation von CO und 1-Buten an Rhodiumoberflächen nicht. Erst bei thermischer Anregung erfolgt die vollständige Umsetzung zu CO₂ bzw. zu CO₂ und H₂O. Eine partielle Oxidation von 1-Buten kann nicht festgestellt werden.

Die photochemische wie thermische Reduktion von Kohlenmonoxid mit H₂ an Rhodiumoberflächen in Mikrokapillaren unter Hochvakuumbedingungen kann mit den vorhandenen analytischen Methoden nicht nachgewiesen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die CVD-technische Erzeugung dünner TiO₂-Schichten sowie entsprechender Metalloberflächen in Mikrokapillaren gelingt. Es ist weiter möglich diesen Mikroreaktor für die photochemische und thermische Heterogenkatalyse zu nutzen. Die Kombination von Metall- und Halbleitereigenschaften durch selektive

Abscheidung von Metallclustern auf Halbleiterschichten ist durch die technische Weiterentwicklung der in dieser Arbeit benutzten CVD-Anlage erreichbar.

Summary

Generation and Characterization of TiO₂-layers

Generation and characterization of TiO₂-layers in microcapillaries with a diameter ranging from 50 to 200 μm is successful in the used CVD-setup. The process of deposition can be divided into two phases. In a first phase a layer of TiO₂ is deposited on the untreated surface of the capillary. OH-groups of the glass surface serve as initial deposition sites. The precursor hydrolyses on the glass surface. In a second phase of layer growth, showing a much higher deposition rate, the precursor decomposes at the already existing TiO₂-layer, which catalyses precursor decomposition. Despite the drop of pressure within the deposition zone of the capillary, the layers show homogeneity in thickness and morphology. Layer morphology is also independent of the pressure during deposition. However, deposition temperature and layer thickness are influencing the morphology of TiO₂-surfaces strongly. With increasing layer thickness rough, strongly cleft surfaces develop at temperatures of 475°C. Lower temperatures of 420°C slow down layer growth and lead to smoother surfaces.

For characterizing the deposited layers within glass capillaries a technique was developed which allows to cleave capillaries along their longitudinal axis, leaving the deposited surfaces undestroyed.

Deposition of TiO₂ on quartz wool, carried out for comparative reasons, also yields in homogeneous layers on the single fiber. But there is a difference in the dependence of surface morphology from deposition temperature. In a range from 350 to 450°C deposition temperature has no influence on surface morphology as long as layer thickness is below 1 μm. The layers are then equal to those on capillaries deposited at 475°C. As soon as layer thickness exceeds 1 μm deposition temperature plays an important role again. Generally higher temperatures increase deposition rates. Temperatures below 400°C lead to a smoothing of the growing layer; above 400°C the roughness of the TiO₂-surfaces is increased. In both cases the modification of TiO₂ is anatase.

Photocatalysis at TiO₂-surfaces

Direct irradiation of quartz wool fibre bundles with UV-light from a mercury high pressure lamp leads to oxidation of ethanol and 1-butene. The only detectable products are CO₂ and

H₂O. UV irradiation of a TiO₂-layer from the frontside of a capillary leads to the same results. Different refraction indices of glass and TiO₂ concentrate the UV-light within the TiO₂-layer. Reduction of CO₂ or CO with H₂ or H₂O at quartz fibre bundles and in microcapillaries have no success. The reason for this failure lies in oxygen impurities in the reactor, which inhibit reduction reactions.

Deposition and Characterization of Rhodium and Palladium in Microcapillaries

Similar to TiO₂-layers, also the metals rhodium and palladium form homogenous layers in microcapillaries during the CVD-process, despite the large pressure drop within the deposition zone.

Decomposition characteristics of the organometallic precursor compounds differ from those of TiO₂. The growth rate is about 10 times higher and is not accelerated by metal layers deposited before. The rhodium surfaces show a structure like a sponge or a net at all analysed layer thicknesses. Thus, the specific surface area is high and these surfaces should show high catalytic activity.

Palladium is deposited in form of small balls, their diameter ranging from 70 to 150nm. With increasing layer thickness the balls grow together. Various reactions at the metal surfaces, especially the heating in a H₂ atmosphere to 500°C, have no detectable influence on layer morphology.

All attempts to deposit metal on a TiO₂-surface, leaving some areas uncovered fail, because the fine tuning of the deposition process is impossible with the used CVD-setup. Therefore these surfaces show an identical behaviour in catalytic reactions as the pure metal surfaces do.

Catalysis on Metal Surfaces in Microcapillaries

UV-irradiated initiation of H₂ combustion on rhodium surfaces in microcapillaries leads to total turnover at stoichiometric mixing of the reactants. A surplus of oxygen declines the turnover because an excess of O₂ hinders the adsorption of H₂ at neighboring sites to adsorbed O₂. Traces of CO in the reaction mixture stop the reaction totally. The reason for this behaviour lies in the total displacement of oxygen by CO from the reactive sites of the rhodium surface. CO₂ does not show such a behaviour.

The photochemical Oxidation of CO or 1-butene on rhodium surfaces is not successful.

Thermal stimulation leads to total oxidation to CO₂. Partial oxidation products of 1-butene are not found.

Thermal or photochemical reduction of CO with H₂ on rhodium surfaces in microcapillaries und high vacuum conditions is not detectable with the used analytical methods.

In the frame of this thesis it could be shown, that deposition of TiO₂-layers and metal layers is possible in microcapillaries. It is also possible to use this microreactor for photochemical and thermal heterogenous catalytic reactions.

The combination of metal and semiconductor properties via selective deposition of metal clusters on semiconductor layers is feasible by a further development of the CVD-setup used in this work.

9 Experimenteller Teil

9.1 Beschichtung mit TiO_2

Im Rahmen dieser Arbeit werden Quarzwolle und Glaskapillaren mit TiO_2 beschichtet. Als Precursorsubstanz dient Tetraisopropylorthotitanat TTIP (Fa. MERCK).

Die bei Raumtemperatur flüssige, licht- und hydrolyseempfindliche Verbindung wird bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur bis $90^\circ C$) und verschiedenen Druckbereichen (Fein- bis Hochvakuum) verdampft. Das Precursorgas wird an den Zersetzungspunkt geleitet und dort bei Temperaturen oberhalb $350^\circ C$ zersetzt. Als Zersetzungsprodukt scheidet sich TiO_2 auf den verschiedenen Substraten ab.

9.1.1 Beschichtung der Quarzwollfasern

Zur Beschichtung von Quarzwolle wird diese ohne weitere Vorbehandlung in Duranglasröhrchen mit einer Länge zwischen 80 und 120mm und einem Innendurchmesser von ca. 2mm eingebracht. Die auf einer Länge von 20 bis 30mm mit Quarzwolle gefüllten Glasröhrchen werden mit Zweikomponentenkleber (UHU plus sofortfest) in zwei Kernschliffe geklebt. Auf der einen Seite befindet sich die Precursorsubstanz in einem kleinen Kolben; sie kann durch einen Hahn vom Glasröhrchen abgetrennt werden. Die andere Seite ist mit einer Ölpumpe (Leybold D4B/WS) verbunden.

Die gesamte Anordnung ist horizontal so aufgestellt, daß das Glasröhrchen mit verschiedenen Keramiköfen (vgl. Abbildung 7) sowohl stationär als auch zyklisch beheizt werden kann. Zur Abscheidung wird zunächst die gesamte Apparatur bis zum Precursorgefäß evakuiert. Sobald ein konstanter Druck herrscht, wird der Hahn zum Precursorgefäß geöffnet. Das angelegte Ölpumpenvakuum erzeugt einen Teilchenstrom entlang der Achse des Glasröhrchens. An den Wänden des Glasröhrchens und an der Quarzwolle zersetzt sich das Precursorgas. Die Abscheidezeiten liegen zwischen 30 Minuten und mehreren Tagen, je nach Abscheidetemperatur. Diese umfaßt einen Bereich von $350^\circ C$ bis $580^\circ C$.

9.1.2 Beschichtung von Glaskapillaren

Zur Innenbeschichtung von Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 80 bis 200µm mit TiO₂ wird der in Kapitel 3 beschriebene Aufbau benutzt. Als Precursor dient auch hier TTIP. Eine Duranglaskapillare, mit einem Außendurchmesser zwischen 1,7 und 2,5mm wird zwischen zwei Glaszylinder mit vergleichbarem Innendurchmesser eingeklebt. Dabei ist der eine Glaszylinder über einen Drei-Wege-Hahn mit einer Ölpumpe, der andere Glaszylinder über ein Ventil mit einer Turbomolekularpumpe verbunden. Als Kleber dient der oben beschriebene Zweikomponentenkleber.

Nach einer Aushärtezeit von zwei Stunden, kann die gesamte Apparatur evakuiert werden, bis hochvakuumseitig ein Druck von etwa $2,0 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht ist. Die Kapillaren werden aus einem Glasrohling mit einem Durchmesser von 10mm und einer Bohrung von 0,9mm durch thermisches Verstrecken hergestellt und ohne weitere Vorbehandlung für den CVD-Prozeß verwendet.

Über den Drei-Wege-Hahn kann zunächst das Volumen über der Precursorflüssigkeit mit der Ölpumpe evakuiert werden, bevor über die Kapillare Hochvakuum angelegt wird. Dieses „Vorpumpen“ ist nötig, da die Pumpleistung der Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers TMU 065) durch die Kapillare so stark herabgesetzt wird, daß ein Evakuieren des Precursorgefäßes nur über die Turbomolekularpumpe zu lange dauern würde. Außerdem gewährleistet dieses Verfahren den Ausschluß unerwünschter Restgase. Während der Beschichtung ist das Precursorgefäß vom Ölpumpenvakuum getrennt und der Precursor wird auf 90°C erwärmt, um seinen Dampfdruck entsprechend zu erhöhen. Hochvakuumseitig herrscht während der Beschichtung ein Druck zwischen $5,0 \cdot 10^{-6}$ und $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Zersetzung des Precursorgases wird auch hier über einen Keramikofen erreicht, der die Kapillare auf einer Strecke von 40 bis 80mm mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten zyklisch überstreicht. Die Zersetzungstemperaturen liegen zwischen 400°C und 480°C; die Abscheidezeiten betragen zwischen vier und 24 Stunden.

Die Zersetzungsprodukte des Precursors werden massenspektrometrisch analysiert (Quadrupolmassenspektrometer QMS 200 Fa. Balzers). Mit diesem Gerät ist es möglich, Moleküle oder Molekülfragmente mit einer Masse bis 200 atomaren Masseneinheiten je positiver Ladung ($m/z=200$) zu detektieren. Mit Hilfe der Mehrionendetektion (MID) lassen sich mehrere Massenzahlen simultan verfolgen. Zum Beenden der Beschichtung wird das

Precursorvorratsgefäß vom Hochvakuumteil getrennt, die Anlage evakuiert und die Temperatur des Heizofens auf Raumtemperatur gesenkt.

9.2 Beschichtung mit Rhodium und Palladium

Die Beschichtung von Glaskapillaren mit den Metallen Rhodium und Palladium verläuft ähnlich wie die TiO₂-Beschichtungen in Kapillaren. Als Precursor dienen Dicarbonylrhodium-2,4-dimethylpentadionat sowie Bis(1,1,1,5,5,5hexafluoroacetylacetonato)palladium. Die Abscheidetemperatur, der Druckbereich, die Abscheidedauer sowie die Ofengeschwindigkeit unterscheiden sich von denjenigen der TiO₂-Beschichtungen.

Die Abscheidetemperatur ist mit konstant 400°C im unteren Bereich dessen, was für TiO₂ üblich ist. Der Druckbereich, in dem die Abscheidung stattfindet, ist mit $5,0 \cdot 10^{-7}$ bis $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar durchschnittlich eine Größenordnung geringer als bei TiO₂-Beschichtungen. Die Dauer der Abscheidung liegt mit ein bis zwei Stunden deutlich unter der von TiO₂-Beschichtungen. Die Vorschubgeschwindigkeit des Heizofens ist mit ca 40mm/min etwa 10mal so hoch wie bei TiO₂-Beschichtungen.

9.3 Untersuchung der erzeugten Schichten

Die erzeugten Schichten werden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (Philips SEM 515) auf ihre Morphologie und mit einem angeschlossenen EDX-Detektor auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht. Die Modifikation des abgeschiedenen kristallinen TiO₂ wird über Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) ermittelt.

9.4 Durchführung der Katalyseversuche

Heterogene Gas-Feststoffkatalyse wird an den beschichteten Quarzwollfasern sowie an Glaskapillaren durchgeführt. Dazu wird die gleiche Anlage wie für die Beschichtungsversuche benutzt. Der Feinvakuumrezipient der Beschichtungsanlage dient als Gaseinlass- und Gasmischungsbehälter. Die als Gas in Stahlflaschen bzw. als Flüssigkeit vorliegenden Edukte werden über angeflanschte Spindelventile durch Unterdruck (ca. $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar) in den Feinvakuumrezipienten gesaugt. Die flüssigen Edukte verdampfen dabei und der Druck im Rezipienten übersteigt einen Grenzwert von 10mbar nicht.

Im kontinuierlichen Betrieb werden die Edukte vom Feinvakuumrezipienten durch die Reaktionszone in den Hochvakuumteil gezogen. Der Stoffdurchsatz ist dabei selbst bei mehrstündiger Dauer von Versuchen so gering, daß sich der Druck im Feinvakuumrezipienten nur geringfügig verändert. Zur Analyse der Reaktionsprodukte wird das Quadrupolmassenspektrometer verwendet. Sein maximaler Arbeitsdruck liegt bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Um diesen Grenzwert einzuhalten, darf der Druck im Feinvakuumrezipienten einen Wert von 10 mbar nicht übersteigen.

Die Reaktionszone besteht entweder aus beschichteter Quarzwolle, die in ein Glasröhrchen eingebracht ist, oder aus einer beschichteten Glaskapillare. Diese wird direkt zwischen dem Fein- und Hochvakuumteil eingeklebt. Jene wird über Kapillarstücke mit der Fein- und Hochvakuumseite verbunden (vgl. Abbildung 6). Jede Seite der Reaktionszone kann über ein Ventil vom jeweiligen Vakuum getrennt werden. Vor jeder Reaktion wird die gesamte Anlage evakuiert, so daß feinvakuumseitig ein Druck von $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar und hochvakuumseitig ein Druck von $1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht wird.

Die Anregung der Gase in der Reaktionszone erfolgt an den TiO_2 -Schichten photochemisch mit Hilfe einer 200W Quecksilberhochdrucklampe, deren Strahlung über einen Lichtwellenleiter auf die Schichten gelenkt wird (vgl. Abbildung 9).

In den metallbeschichteten Kapillaren werden die verschiedenen Reaktionen sowohl photochemisch als auch thermisch angeregt. Die thermische Anregung geschieht mit Hilfe der oben erwähnten Keramiköfen; dabei sind Temperaturen bis 400°C möglich.

9.5 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien

1-Buten	R: 12; S: 9-16-33	F⁺
Wasserstoff	R: 12; S: 9-16-33	F⁺
Sauerstoff	R: 8; S: 17	O
Kohlenmonoxid	R: 61-12-E23-E48/23; S: 53-45	F⁺ T
Titantetraisopropylat	R: 10-36; S: 26	Xi
$\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$	R: 20/21/22-36/37/38-63; S: 26-36	T C
$\text{Pd}(\text{hfac})_2$	R: 36/37/38; S: 26-36	Xi

10 Literaturverzeichnis

- [1] R.A. Fischer, *Chemie in unserer Zeit*, **1995**, 29, 141.
- [2] Patentnr. 19852722
- [3] A. Fujishima, K. Honda, *Nature.*, **1972**, 37, 238.
- [4] C. Gilmer, D.G Colombo, C.J. Taylor, J. Roberts, G. Haugstad, S.A. Campbell, H.-S. Kim, G.D. Wilk, M.A. Gribelyuk, W.L Gladfelter, *Chem. Vap. Deposition*, **1998**, 4, 9.
- [5] C.J. Taylor, D.C. Gilmer, D.G. Colombo, G.D. Wilk, S.A. Campbell, J. Roberts, W.L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5220.
- [6] A. Goossens, E.-L. Maloney, J. Schoonman, *Chem. Vap. Deposition*, **1998**, 4,109.
- [7] J. Yan, D.C. Gilmer, A.S. Campbell, W.L. Gladfelter, P.G. Schmid, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **1996**, 14, 1706.
- [8] M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3.
- [9] G. P. Fotou, T. T. Kostas, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 420.
- [10] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 135.
- [11] A. Nakajima, S. Koizumi, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Langmuir*, **2000**, 16, 7048.
- [12] S. H. Szczepankiewicz, A. J. Colussi, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 9842.
- [13] K. S. Finnie, D. J. Cassidy, J. R. Bartlett, J. L. Woolfrey, *Langmuir*, **2001**, publiziert im Internet.
- [14] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69.
- [15] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 417.
- [16] M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 341.
- [17] D. S. Muggli, J. L. Falconer, *J. Catal.*, **1999**, 187, 230.
- [18] J. Stark, J. Rabani, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 8524.
- [19] D. Chen, A. K. Ray, *Appl. Catal. B Environ.*, **1999**, 23, 143.
- [20] Z. Ding, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 4815.
- [21] P. Theron, P. Pichat, C. Guillard, C. Petrier, T. Chopin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 4663.
- [22] H. Kisch, L. Zang, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 3201.
- [23] A. Fujishima, N. R. Rao, D. A. Tryk, *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 4683.

- [24] A. Bianco Prevot, C. Baiocchi, M. C. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro, G. Marci, L. Palmisano, *Environ. Sci. & Technol B*, **2001**, publiziert im Internet
- [25] C. L. Hill, *Nature*, **1999**, *401*, 436.
- [26] J. A. Treadway, J. A. Moss, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4386.
- [27] G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8054.
- [28] M. Grätzel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1980**, *84*, 981.
- [29] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **1981**, *14*, 376.
- [30] P. Sommeling, *Chemisch Magazine*, **1998**, 361.
- [31] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, **1998**, *395*, 583.
- [32] O. Kohle, M. Grätzel, A. F. Meyer, T. B. Meyer, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 904.
- [33] M. K. Nazeeruddin, A. Kai, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382.
- [34] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, *353*, 737.
- [35] B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 3746.
- [36] N.-G. Park, J. van de Langemaat, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 8989.
- [37] S. A. Haque, Y. Tachibana, R. L. Willis, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 538.
- [38] S. Pelet, J. E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 1791.
- [39] R. Huber, S. Spörlein, J. E. Moser, M. Grätzel, J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 8995.
- [40] B. A. Gregg, F. Pichot, S. Ferrere, C. L. Fields, , *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, ASAP.
- [41] R.-D. Sun, A. Nakajima, I. Watanabe, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2000**, *136*, 111.
- [42] A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, C. K. Chan, *J. Catal.*, **2000**, *192*, 185.
- [43] Y. Luo, D. F. Ollis, *J. Catal.*, **1996**, *163*, 1.
- [44] S.-J. Hwang, C. Petucci, D. Raftery, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4388.
- [45] S.-J. Hwang, C. Petucci, D. Raftery, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7877.
- [46] C. A. Jenkins, D. M. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 1019.
- [47] H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 4903.
- [48] A. Huang, L. Cao, J. Chen, F.-J. Spiess, S. L. Suib, T. N. Obee, S. O. Hay, J. D. Freihaut, *J. Catal.*, **1999**, *188*, 40.

- [49] J. Zhuang, C. N. Rusu, J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 6957.
- [50] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 49.
- [51] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 735.
- [52] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 10871.
- [53] A. V. Emeline, V. K. Ryabchuk, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 1316.
- [54] J. L. Falconer, K. A. Magrini-Bair, *J. Catal.*, **1998**, *179*, 171.
- [55] S. Krishnamoorthy, J. A. Rivas, M. D. Amiridis, *J. Catal.*, **2000**, *193*, 264.
- [56] C. A. Bignozzi, R. Argazzi, C. L. Kleverlaan, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 87.
- [57] A.V. Vorontsov, I. V. Stoyanova, D. V. Kozlov, V. I. Simagina, E. N. Savinov, *J. Catal.*, **2000**, *189*, 360.
- [58] T. Abe, E. Suzuki, K. Nagoshi, K. Miyashita, M. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 1119.
- [59] S. Sato, J. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7206.
- [60] T. Miyao, Y. Suzuki, S. Naito, *Catal. Lett.*, **2000**, *66*, 197.
- [61] H. Tada, A. Hattori, Y. Tokihisa, K. Imai, N. Tohge, S. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 4584.
- [62] L. Cao, A. Huang, F.J. Spiess, S. Suib, *J. Catal.*, **1999**, *188*, 48
- [63] R.N. Ghoshtagore, A.J. Noreika; *J. Electrochem. Soc.*, **1970**, *117*, 1310
- [64] R.N. Ghoshtagore, *J. Electrochem. Soc.*, **1970**, *117*, 529
- [65] T.-K. Won, S.-G. Yoon, H.-G. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, *139*, 3284.
- [66] Y. Takahashi, H. Suzuki, M. Nasu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1985**, *81*, 3117.
- [67] H.Y. Lee, Y.H. Park, K.H. Ko, *Langmuir*, **2000**, *16*, 7289.
- [68] N. Rausch, E.P. Burte, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*, 145.
- [69] H.L.M. Chang, H. You, J. Guo, D.J. Lam, *Appl. Surf. Sci.*, **1991**, *48/49*, 12.
- [70] M. Anpo, T. Shima, T. Fujii, S. Suzuki, M. Che, *Chem. Lett.*, **1987**, 1997.
- [70] J.J. Gallegos III, T.L. Ward, T.J. Boyle, M.A. Rodriguez, L.P. Francisco, *Chem. Vap. Deposition*, **2000**, *6*, 21.
- [71] E.-C. Plappert, K.-H. Dahmen, R. Hauert, K.-H. Ernst, *Chem. Vap. Deposition*, **1999**, *5*, 79.
- [72] J.S. Kim, H.K. Joo, T.K. Lee, K. Itoh, M. Murabayashi, *J. Catal.*, **2000**, *194*, 484.
- [73] E.T. Fitzgibbons, K.J. Sladek, W.H. Hartwig, *J. Electrochem. Soc.*, **1972**, *119*, 735.
- [74] L. Shi, C. Li, A. Chen, Y. Zhu, D. Fang, *Mat. Chem Phys.*, **2000**, *66*, 51.
- [75] M. Schuisky, A. Hårsta, A. Aidla, K. Kukli, A.-A. Kiisler, J. Aarik, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*, 3319.

- [76] H.K. Jang, S.W. Whangbo, Y.D. Chung, T.G. Kim, H.B. Kim, I.W. Lyo, C.N. Whang, C.H. Wang, D.J. Choi, T.K. Kim, H.-S. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **2000**, *18*, 2394.
- [77] J. Yan, D.C. Gilmer, A.S. Campbell, W.L. Gladfelter, P.G. Schmid, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **1996**, *14*, 1706.
- [78] T. Fuyuki, T. Kobayashi, H. Matsunami, *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, *135*, 248.
- [79] Y. Takahashi, A. Ogiso, R. Tomoda, K. Sugiyama, H. Minoura, M. Tsuiki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1982**, *78*, 2563.
- [80] Y. Takahashi, K. Tsuda, K. Sugiyama, H. Minoura, D. Makino, M. Tsuiki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1981**, *77*, 1051.
- [81] E. Vigil, J. A. Ayllon, A. M. Peiro, R. Rodriguez-Clemente, X. Domenech, J. Peral, *Langmuir*, **2001**,
- [82] H. Yonehara, H. Etori, M. K. Engel, M. Tsushima, N. Ikeda, T. Ohno, C. Pac, *Chem. Mater.*, **2001**,
- [83] J.T. Spencer, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, *41*, 145.
- [84] M.J. Hamden-Smith, T.T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition*, **1995**, *1*, 8.
- [85] S. Dushman, *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, John Wiley & Sons, New York, **1949**.
- [86] P. Grassmann, *Grundlagen der chemischen Technik Band 1*, Verlag H.R. Sauerländer & Co., Frankfurt am Main, **1961**.
- [87] G.-W. Oetjen, *Vakuumtechnik*, Ullmann Bd.1 II. Teil, 3. Auflage.
- [88] H.L.M. Chang, H. You, J. Guo, D.J. Lam, *Appl. Surf. Sci.*, **1991**, *48/49*, 12.
- [89] R.N. Ghoshtagore, A.J. Noreika; *J. Electrochem. Soc.*, **1970**, *117*, 1310
- [90] P. Serp, R. Feurer, R. Morancho, P. Kalck, J.-C. Daran, J. Vaisserman, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *498*, 41.
- [91] R. Kumar, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.*, **1991**, *69*, 108.
- [92] J. Messelhäuser, E. B. Flint, H. Suhr, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 347.
- [93] P. Serp, R. Feurer, R. Morancho, P. Kalck, *J. Catal.*, **1995**, *157*, 294.
- [94] Z. Yuan, D. Jiang, S. J. Naftel, T.-K. Sham, R. J. Puddephatt, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 2151.
- [95] Y. Zhang, R. J. Puddephatt, *Chem. Vap. Deposition*, **1997**, *3*, 81.
- [96] J.-C. Hierso, C. Satto, R. Feurer, P. Kalck, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2481.
- [97] Y. Zhang, S. W.-K. Choi, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9295.
- [98] Y. Zhang, R. J. Puddephatt, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 51.

- [99] V. Bhaskaran, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition*, **1997**, *3*, 281.
- [100] W. Lin, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2265.
- [101] J. E. Gozum, D. M. Pollina, J. A. Jensen, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2688.
- [102] W. Lin, B. C. Wiegand, R. G. Nuzzo, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5977.
- [103] W. Lin, R. G. Nuzzo, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5988.
- [104] F. Moritz, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1999**.
- [105] Y. Nosaka, M. A. Fox, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 1893.
- [106] R. W. Matthews, *J. Catal.*, **1988**, *113*, 549.
- [107] Augustynski, *J. Electrochim. Acta*, **1993**, *38*, 43.
- [108] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates jr., *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 1893.
- [109] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature*, **1979**, *277*, 637.
- [110] V. E. Heinrich, G. Dresselhaus, H. J. Zeiger, *Solid State Commun.*, **1977**, *24*, 623.
- [111] W. Göpel, G. Rocker, R. Feierabend, *Phys. Rev. B.*, **1983**, *28*, 3427.
- [112] M. Anpo, N. Aikawa, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 2569.
- [113] C. C. Chuang, C.-C. Chen, J.-L. Lin, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 2439.
- [114] D. S. Muggli, J. T. McCue, J. L. Falconer, *J. Catal.*, **1998**, *173*, 470.
- [115] D. S. Muggli, K. H. Lowery, J. L. Falconer, *J. Catal.*, **1998**, *180*, 111.
- [116] S. Pilketon, S.-J. Hwang, D. Raftery, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 11152.
- [117] C. V. Rice, D. Raftery, *Chem. Comm.*, **1999**, 895.
- [118] D. S. Muggli, J. L. Falconer, *J. Catal.*, **2000**, *191*, 318.
- [119] D. S. Muggli, J. L. Falconer, *J. Catal.*, **1999**, *181*, 155.
- [120] N. Rausch, E.P. Burte, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*, 145.
- [121] D. S. Muggli, J. L. Falconer, *J. Catal.*, **1998**, *175*, 213.
- [122] M. Anpo, K. Chiba, M. Tomonari, S. Coluccia, M. Che, M. A. Fox, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 543.
- [123] M. Anpo, I. Tanahashi, Y. Kubokawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1982**, 78,
- [124] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 4305. 2121.
- [125] http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdb/owa/sdb_s_sea.cr
- [126] M. Subrahmanyam, S. Kaneco, N. Alonso-Vante, *Appl. Catal. B: Environ*, **1999**, *23*, 169.

- [127] S. Kaneco, H. Kurimoto, K. Ohta, T. Mizuno, A. Saji, *J. Photochem Photobiol A: Chem.*, **1997**, *109*, 59.
- [128] T. Mizuno, K. Adachi, K. Ohta, A. Saji, *J. Photochem Photobiol A: Chem.*, **1996**, *98*, 87.
- [129] B.-J. Liu, T. Torimoto, H. Yoneyama, *J. Photochem Photobiol A: Chem.*, **1998**, *115*, 227.
- [130] M. Anpo, K. Chiba, *J. Mol. Catal.*, **1992**, *74*, 207.
- [131] H. Inoue, T. Matsuyama, B.-J. Liu, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama, *Chem. Lett.*, **1994**, 653.
- [132] H. Yamashita, N. Kamada, H. He, K. Tanaka, S. Ehara, M. Anpo, *Chem. Lett.*, **1994**, 855.
- [133] F. Saladin, L. Forss, I. Kamber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 533.
- [134] A. Schaak, R. Imbihl, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 9822.
- [135] D. G. Castner, G. A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.*, **1980**, *6*, 29.
- [136] P. A. Thiel, J. T. Yates Jr., W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **1979**, *82*, 22.
- [137] A. D. Logan, K. Datye, J. E. Houston, *Surf. Sci.*, **1991**, *245*, 280.
- [138] K. C. Wong, W. Liu, K. A. R. Mitchell, *Surf. Sci.*, **1996**, *360*, 137.
- [139] H. Xu, K. Y. S. Ng, *Surf. Sci.*, **1997**, *375*, 161.
- [140] K. A. Peterlinz, S. J. Stibener, *Surf. Sci.*, **1995**, *344*, L1239.
- [141] K. A. Peterlinz, S. J. Stibener, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 2817.
- [142] A. Makeev, R. Imbihl, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 3854.
- [143] E. J. Walter, S. P. Lewis, A. M. Rappe, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 4388.
- [144] A. C. Luntz, J. Grimboldt, B. I. Lindquist, *Phys. Rev. B.*, **1989**, *39*, R4289.
- [145] C. T. Williams, C. A. Black, M. J. Weaver, C. G. Takoudis, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 2874.
- [146] T. Matsushima, T. Matsui, M. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 5151.
- [147] D. W. Goodman, C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 4839.
- [148] S. B. Schwartz, L. D. Schmidt, G. B. Fisher, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 6194.
- [149] S. H. Oh, G. B. Fisher, J. E. Carpenter, D. W. Goodman, *J. Catal.*, **1986**, *100*, 360.
- [150] L. S. Brown, S. J. Sibener, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 1163.
- [151] L. S. Brown, S. J. Sibener, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 2807.
- [152] C. H. F. Peden, D. W. Goodman, D. S. Blair, P. J. Berlowitz, G. B. Fisher, S. H. Oh, , *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 1563.
- [153] J.I. Colonell, K. D. Gibson, S. J. Sibener, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 6677.

- [154] M. J. P. Hopstaken, W. J. H. van Gennip, J. W. Niemantsverdriet, *Surf. Sci.*, **1999**, 433-435, 69.
- [155] A. Baraldi, L. Gregoratti, G. Comelli, V. R. Dhanak, M. Kiskinova, R. Rosei, *Appl. Surf. Sci.*, **1996**, 99, 1.
- [156] L. W. H. Leung, D. W. Goodman, *Catal. Lett.*, **1990**, 5, 353.
- [157] B. A. Gurney, L. J. Richter, J. S. Villarubia, W. Ho, , *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 6710.
- [158] C. T. Campbell, S.-K. Shi, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 2255.
- [159] T. Bunluesin, H. Cordatos, R. J. Gorte, *J. Catal.*, **1995**, 157, 222.
- [160] M. J. P. Hopstaken, J. W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 5457.
- [161] C. N. Satterfield, *Heterogenous Catalysis in Practise*, McGraw-Hill, New York, **1980**
- [162] M. L. Turner, H. C. Long, A. Shenton, P. K. Byers, P. M. Maitlis, *Chem. Eur. J.*, **1995**, 1, 549.
- [163] B. A. Sexton, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, **1977**, 46, 167.
- [164] D. G. Castner, R. L. Blackadar, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, **1980**, 66, 257.
- [165] M. W. Balakos, S. S. C. Chuang, G. Srinivas, M. A. Brundlage, *J. Catal.*, **1995**, 157, 51.
- [166] Z. Zhang, A. Kladi, X. E. Verykios, *J. Catal.*, **1995**, 156, 37.
- [167] A. M. Efstathiou, T. Chafik, D. Bianchi, C. O. Bennet, *J. Catal.*, **1994**, 148, 224.
- [168] T. Koertz, W. J. J. Welters, R. A. van Santen, *J. Catal.*, **1992**, 134, 1.
- [169] T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Catal.*, **1982**, 76, 1.
- [170] I. A. Fisher, A. T. Bell, *J. Catal.*, **1996**, 162, 54.
- [171] F. Solymosi, I. Tombacz, M. Kocsis, *J. Catal.*, **1982**, 75, 78.
- [172] E. Guglielminotti, E. Giamello, F. Pinna, G. Strukul, S. Martinengo, L. Zanderighi, *J. Catal.*, **1994**, 146, 422.
- [173] J. A. Chudeck, M. W. McQuire, G. W. McQuire, C. H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1994**, 90, 3699.
- [174] M. W. McQuire, C. H. Rochester, J. A. Anderson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1991**, 87, 1921.
- [175] P. R. Watson, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, **1981**, 72, 347.
- [176] R. M. Kroeker, W. C. Kaska, P. K. Hansma, *J. Catal.*, **1980**, 61, 87.
- [177] S. D. Worley, G. A. Mattson, R. J. Caudill, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 1671.
- [178] M. L. McKee, C. H. Dai, S. D. Worley, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 1056.
- [179] J. A. Chudeck, M. W. McQuire, C. H. Rochester, *J. Catal.*, **1992**, 135, 358.
- [180] D. G. Castner, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **1979**, 83, 60.

- [181] D.-M. Ren, W. Liu, *Surf. Sci.*, **1990**, 232, 316.
- [182] W. Liu, D.-M. Ren, *Surf. Sci.*, **1990**, 232, 323.
- [183] B. K. Cho, C. J. Stock, *J. Catal.*, **1989**, 117, 202.

Publikationsliste

B. Unrecht, S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, F. T. Edelmann, N. M. Edelstein, *J. Alloys Comp.*, **1997**, 250, 383.

B. Unrecht, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Alloys Comp.*, **1998**, 275-277, 323.

H.-D. Amberger, H. Reddmann, B. Unrecht, S. Jank, F. T. Edelmann, N. M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 566, 125.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Bernhard Unrecht
Geburtsdatum: 11. November 1969
Geburtsort: Passau

Schulbildung:

1976 – 1978 Grundschule Passau/Neustift
1978 – 1980 Grundschule Pleinting
1980 - 1989 Gymnasium Vilshofen
23. Juni 1989 Abitur

Wehrdienst:

Juni 1989 – September 1991 Bundeswehr

Studium:

WiSe 91 – WiSe 93 Grundstudium Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
14. Mai 1994 Vordiplom
SoSe 94 – WiSe 98 Hauptstudium Chemie an der Universität Hamburg
30. März 1998 Diplom
1998 – 2001 Promotionsstudium Chemie am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

Berufliche Tätigkeit:

01.10.1998 – 30.09.2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg