

Herstellung und Eigenschaften von Nickeldispersionswerkstoffen mit nanoskaligen Oxidkeramikpartikeln

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt der
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der
Technischen Universität Ilmenau
des Freistaates Thüringen

von
Dipl.-Ing. Frank Erler

- 1. Gutachter Prof. Dr.-Ing. habil. C. Jakob
- 2. Gutachter Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. rer. nat. C. Knedlik
- 3. Gutachter Prof. Dr.-Ing. habil. S. Steinhäuser
- 4. Gutachter Dr.-Ing. F. Krümmeling

Tag der Einreichung 29. November 2004
Tag der wissenschaftlichen Aussprache 28. Oktober 2005

Kurzfassung

Der Fortschritt in der Mikrotechnik fordert die Entwicklung neuer funktioneller Werkstoffe für die Erweiterung der technischen Einsatzfelder von Mikrobautteilen bei vertretbaren Kosten. Die Mitabscheidung von nanoskaligen Partikeln bei der galvanischen Beschichtung kann diese Weiterentwicklung fördern. Die vorliegende Arbeit liefert hierzu einen Beitrag mit oxidkeramischen Partikeln aus Al_2O_3 und TiO_2 . Der Primärteilchendurchmesser der zusammen mit einem konventionellen Watts-Nickelelektrolyten abgeschiedenen Partikel liegt im Bereich von 10 bis 30 nm. Für die galvanischen Prozesse wurde eine spezielle Laboranlage konzipiert.

Theoretische Überlegungen zu den Mechanismen des Partikeltransports in Elektrolyten und den hydrodynamischen Bedingungen während der Abscheidung führten zu einer Modellvorstellung über die Konzentrationsverhältnisse der Partikel bei fortschreitender Dispersionsabscheidung in tiefe Mikrostrukturen. Der Einbau von nanoskaligen Partikeln bei der Abscheidung in Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen konnte in der modellhaft vorhergesagten Größenordnung nachgewiesen werden.

Das Verhalten der nanoskaligen Partikel in Abhängigkeit von der Konzentration der Bestandteile eines Watts-Nickelelektrolyten wurde untersucht. Zur Messung des mittleren Teilchendurchmessers und des Zetapotentials kam ein „Malvern Zetasizer 3000HS[®]“ zum Einsatz. Insbesondere Nickelsulfat führt schon bei geringsten Konzentrationen zu einem verstärkten Agglomeratwachstum.

Eine Messmethode zur schnellen und einfachen Bewertung der Einbauraten von Partikeln mit der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) ist entwickelt und verifiziert worden. Der Einfluss der Anwesenheit von Partikeln auf die Kristallisation, die inneren Spannungen und Textur der abgeschiedenen Nickelschichten wurde mit verschiedenen Methoden wie z.B. Streifenkontraktometer, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Ausgehend von Partikeln konnten Zwillingkristalle beobachtet werden, die möglicherweise durch innere Spannungen hervorgerufen wurden.

Weitere Eigenschaften der nano-Dispersionsschichten werden im Vergleich zu partikelfrei abgeschiedenen Nickelschichten dargestellt.

Abstract

Fabrication and properties of nickel composite materials with nano-particles of oxidic ceramic

Advances in micro-technology demand that new functional materials be developed so that the technical fields of application of microdevices can be improved at reasonable cost. The co-deposition of nanoscaled particles during an electroplating process has been shown to bring such an improvement. This work focuses on particles of oxidic ceramics, in this case those of Al_2O_3 and TiO_2 . The diameters of the primary particles ranges from 10 to 30 nm, electrodeposited by means of a conventional Watts nickel electrolyte. A deposition cell was specially designed for use in all the electroplating processes.

Theoretical considerations about mechanisms of particle transportation in electrolytes and hydrodynamic conditions during the plating process led to a model idea of particle concentration during dispersion-coating in deep microstructures. The incorporation of particles in the predicted magnitude was verified by deposition into microstructures with high aspect ratios.

The behaviour of nanoscaled particles in relation to the concentration of the components of a Watts nickel electrolyte was studied. A “Malvern Zetasizer 3000HS[®]” was used to measure the average particle size and zeta potential. Even a low concentration of nickel sulphate results in enhanced growth of agglomerates.

A method of determining the incorporation rate of particles with photon correlation spectroscopy (PCS) in a speedy and easy manner was created and verified. The influence of the presence of particles on crystallisation behaviour, residual stress and texture of the deposited nickel coatings was examined by different methods such as in situ measurements of strip contraction, transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD). From particles, twins sometimes develop, having possibly been induced by inner stress.

Further properties of nano-dispersion coatings will be presented in comparison with particle free deposited nickel coatings.

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Verbundprojekts Nr. JA 825/2 & STE 758/5 im Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik des Instituts für Werkstofftechnik der Technischen Universität Ilmenau. Meinen besonderen Dank bekunde ich Frau Prof. Christine Jakob und Herrn Prof. Siegfried Steinhäuser für die interessante Themenstellung und die fachlich kompetente Betreuung während der Bearbeitung. Mit ihren wertvollen Anregungen haben sie zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Den Mitarbeitern und Studenten des Fachgebiets für Elektrochemie und Galvanotechnik, insbesondere Herrn Prof. Cordt Schmidt, Herrn Dr. Peter Kutzschbach und Frau Karin Keller, möchte ich sehr danken, da sie mir stets mit wertvollen Ratschlägen zur Seite standen und mich bei den experimentellen Arbeiten unterstützten.

Herzlich bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Verbundwerkstoffe der TU Chemnitz für die sehr konstruktive Zusammenarbeit und die Bereitstellung experimenteller Ergebnisse im Rahmen des DFG – Verbundprojektes.

Den beteiligten Mitarbeitern des Instituts für Werkstofftechnik und des Zentrums für Mikro- und Nanotechnologie an der TU Ilmenau gilt mein Dank für die fachlich kompetente Unterstützung bei experimentellen Arbeiten und die anregenden wissenschaftlichen Gespräche.

Mein Dank gilt dem Team von Frau Prof. Isabel Diaz am Instituto de Corrosión y Protección an der Pontificia Universidad Católica del Perú in Lima für die herzliche Aufnahme und kompetente Hilfestellung während meiner Untersuchungen zum Korrosionsverhalten.

Für die Bereitstellung von LIGA – Strukturen und die fachlich interessanten Diskussionen möchte ich mich bei den Mitarbeitern um Dr. W. Bacher vom Forschungszentrum Karlsruhe bedanken.

Auf Grund der Geduld und moralischen Unterstützung während der Fertigstellung dieser Dissertation gebührt meinen Eltern, Estela und den Mitarbeitern der TZO Leipzig GmbH mein spezieller Dank.

Inhalt

1	Einleitung und Zielstellung.....	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik.....	3
2.1	<i>Dispersionsabscheidung mit mikroskaligen Partikeln.....</i>	3
2.2	<i>Dispersionsabscheidung mit nanoskaligen Partikeln.....</i>	4
3	Theoretische Grundlagen.....	8
3.1	<i>Elektrokinetik an Partikeln.....</i>	8
3.1.1	Doppelschicht am Partikel.....	8
3.1.2	Zetapotential.....	12
3.1.3	Physikalische Stabilität einer Suspension.....	17
3.1.4	Herstellungsverfahren und Eigenschaften der Partikel.....	18
3.2	<i>Elektrolytische Metallabscheidung.....</i>	23
3.2.1	Potentialdifferenzen im unbelasteten elektrochemischen Zweiphasensystem.....	23
3.2.2	Polarisation und Überspannung an der stromdurchflossenen einfachen Elektrode.....	24
3.2.3	Ionen-transportmechanismen.....	24
3.2.4	Mechanismus der elektrolytischen Metallabscheidung.....	26
3.2.5	Einfluss der Inhibition auf die Kristallisation.....	28
3.2.6	Abscheidung von Nickel.....	30
3.3	<i>Dispersionsabscheidung.....</i>	32
3.3.1	Abscheidungen aus Dispersionselektrolyten.....	32
3.3.2	Partikeltransport im Dispersionselektrolyten.....	33
3.3.3	Partikeleinbau.....	35
3.4	<i>Vergleich zwischen makroskopischen Substraten und Mikrostrukturen.....</i>	37
3.4.1	Diffusion an Mikroelektroden.....	37
3.4.2	Zurückgesetzte Mikroelektrode.....	39
3.4.3	Dispersionsabscheidung an zurückgesetzten Mikroelektroden.....	43
4	Versuchsdurchführung / Experimentelles / Ergebnisse.....	48
4.1	<i>Partikel Auswahl – Partikelcharakterisierung.....</i>	48
4.2	<i>Design einer Modellabscheidezelle.....</i>	53
4.3	<i>Herstellung von Nickeldispersionsschichten mit nanoskaligen Partikeln.....</i>	56
4.3.1	Grundelektrolyt.....	56
4.3.2	Suspensionsherstellung.....	56
4.3.3	Abscheidung auf makroskopisch ebene Substrate.....	58
4.3.4	Abscheidung in Mikrostrukturen.....	59
4.4	<i>Charakterisierung der Nickeldispersionsschichten.....</i>	59
4.4.1	Messung innerer mechanischer Spannungen.....	59
4.4.2	Metallographische Untersuchungen und Härtemessung.....	60
4.4.3	Verschleißprüfung.....	61
4.4.4	SEM/EDX und TEM/EELS – Untersuchungen.....	63
4.4.5	Bestimmung der Partikeleinbaurate mit dem ZetaSizer®.....	66

4.4.6	Korrosionsverhalten	70
4.4.7	Duktilitätsmessung – Ductensiomat®	71
4.4.8	Röntgenfeinstrukturuntersuchung – XRD	72
4.4.9	Rasterkraftmikroskopie – AFM	72
5	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse	74
5.1	<i>Partikeleigenschaften von Aluminiumoxid C und Titanoxid P25.....</i>	<i>74</i>
5.1.1	Partikeloberflächenladung in wässriger Lösung	74
5.1.2	Zetapotential und Agglomeratgrößenverteilung	75
5.1.3	Zetapotential, Agglomeratgröße und pH-Wert in Abhängigkeit von den Bestandteilen eines Watts-Nickelelektrolyten.....	78
5.1.4	Zetapotential, Agglomeratgröße und pH-Wert in Abhängigkeit von der mechanischen Suspensionsaufbereitung.....	81
5.2	<i>Abscheidungen im Dispersionselektrolyt – Erfahrungen mit der Modell- abscheidezelle</i>	<i>83</i>
5.3	<i>Eigenschaften der Nickeldispersionssschichten</i>	<i>86</i>
5.3.1	Innere mechanische Spannungen	86
5.3.2	Metallographische Untersuchungen und Härtemessung.....	91
5.3.3	Abhängigkeit der Partikeleinbaurate von Stromdichte und Partikelgehalt im Elektrolyten	98
5.3.4	Verschleißverhalten	100
5.3.5	Korrosionsverhalten	102
5.3.6	Duktilität	105
5.3.7	Texturausbildung	109
5.3.8	Strukturuntersuchungen – SEM und TEM.....	111
5.3.9	Reliefuntersuchungen – AFM	115
5.4	<i>Nickeldispersionsabscheidungen in Mikrostrukturen.....</i>	<i>117</i>
6	Zusammenfassung und Ausblick	119
7	Literaturverzeichnis	123
8	Tabellenverzeichnis	131
9	Abbildungsverzeichnis	132
10	Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen	138

1 Einleitung und Zielstellung

Die Mikrotechnik hat sich in den vergangenen Jahren zu einer der wichtigsten innovativen Zukunftstechnologien entwickelt. Sie erweitert die allgegenwärtige Mikroelektronik um mechanische, magnetische, optische, fluidische und chemische Funktionalitäten. Mikrotechnische Funktionselemente und Sensoren werden bereits heute in allen modernen Industriezweigen, wie zum Beispiel Automobil-, Kommunikations-, Medizin- oder Umwelttechnik in großem Maßstab eingesetzt [1]. Für die fortschreitende Miniaturisierung der Baugruppen und weiteren Steigerung der Integrationsdichte ist der Einsatz einer immer breiteren Materialpalette erforderlich. Dabei kann die von der Mikroelektronik perfektionierte Silizium-Strukturtechnik einerseits nur eingeschränkt neue Anwendungsfelder erschließen, andererseits sind für massenmarktaugliche Produkte preiswerte Herstellungsverfahren unabdingbar.

Galvanische Abscheidungen ergänzen hierbei die wirtschaftlich einsetzbaren Technologien und Werkstoffe erheblich [2], [3], [4]. Neben reinen Metallen [5] und Legierungen [6] sind Dispersionswerkstoffe von besonderem Interesse, da die in die Metallmatrix eingelagerten Partikel spezifische mechanische, elektrische, piezoelektrische, magnetische, photoaktive [7] oder chemisch-katalytische Eigenschaften aufweisen können. Darüber hinaus erscheint eine Beeinflussung der Metallabscheidung selbst durch die Anwesenheit der Partikel gegeben.

Auf diesem Gebiet der galvanischen Dispersionsabscheidung findet man in den letzten Jahren und Jahrzehnten zahlreiche Veröffentlichungen und Forschungsarbeiten, die sich u.a. ausführlich mit Problemen des Partikeleinbaus, der Transportprozesse und der Werkstoffcharakterisierung befassen. Jedoch sind diese standardisierten Dispersionsabscheidungen mit Partikelgrößen im Bereich von 100 nm bis 100 µm nicht für die Fertigung von Mikrotechnikbauteilen mit Endmaßen bis in den µm-Bereich geeignet. Nachdem die Mitabscheidung kleinster Partikel lange Zeit nur in Grundlagen untersucht wurde [8], [9], ermöglichen die seit den 1990er Jahren in industriellem Maßstab verfügbaren „Nano-Pulver“ mit Primärpartikeldurchmessern im Bereich unter 100 nm die angewandte Forschung von „Nano-Dispersionsschichten“ [10], bis [12], die jedoch noch keinen Einzug in die Mikrotechnikfertigung fanden, weil

über den Einbau nanoskaliger Partikel noch weitgehend schlüssige Theorien und Erkenntnisse fehlen. Die Dispersionsabscheidung mit nanoskaligen Partikeln wirft neue Probleme bezüglich der Herstellung, des Partikeltransportes, des Einbaus und der Charakterisierung der Schichten auf. Die eingelagerten Partikel sind, vereinzelt eingebaut, am Rasterelektronenmikroskop nicht mehr zu beobachten bzw. mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) nicht mehr sicher zu detektieren.

Die hier vorgestellte Arbeit liefert einen Beitrag bezüglich der Nickeldispersionsabscheidung aus Watts-Elektrolyten unter Zugabe nanoskaliger keramischer Partikel aus Al_2O_3 und TiO_2 und trägt zur Aufklärung des Abscheidungsmechanismus und der Schichteigenschaften bei.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 *Dispersionsabscheidung mit mikroskaligen Partikeln*

Die Dispersionsschichten haben heute Anwendung in vielen Industriezweigen gefunden. Materialkombinationsmöglichkeiten und Herstellungsbedingungen sowie das zu erzielende Eigenschaftsspektrum der Kompositschichten sind mannigfaltig. Sie werden bevorzugt als Verschleißschutzschichten eingesetzt. [14] bis [16] beschreiben Schichten, die bezüglich ihrer verschleißhemmenden Eigenschaften z.B. im Motorenbau Verwendung finden. Als dispergierte Phase wurden in diesem Anwendungsfall SiC, Diamant oder keramische Pulver, die in einer zähen Matrix fixiert sind, eingesetzt.

Zur Herstellung von selbstschmierenden Beschichtungen werden beispielsweise geeignete Polymere, Graphit oder Molybdänsulfid in die metallische Schicht eingebaut. Beispielhaft dafür stehen die in [17], [18] beschriebenen autokatalytisch bzw. elektrolytisch erzeugten NiP/Ni-PTFE Schichten, die besonders gute Gleiteigenschaften aufweisen.

Weiterhin wird für die Anwendung von Dispersionsschichten deren Korrosionsbeständigkeit ausgenutzt. Zink-Aluminiumdioxid-Dispersionsschichten zeigen z.B. ein günstigeres Korrosionsverhalten als reine Zink-Schichten [19]. Da die Einlagerung von dispergierten Partikeln in die Metallmatrix deren innere Spannungen beeinflussen [20] bis [22], ist es denkbar, z.B. die Rissbildungsneigung von Schichten (z.B. Hartchrom) durch inkorporierte Partikel zu verringern und damit deren Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen oder spannungsarme Schichten abzuscheiden.

Dispersionsschichten werden außerdem zum Erzielen von dekorativen und funktionalen Oberflächeneffekten z.B. in der Schmuckindustrie verwendet [23], [24]. Der Einbau von Mikrokapseln wird für Zwecke der Schmierungstechnik, des Korrosionsschutzes und der Kosmetik angewandt [25], [26]. Diese haben den Vorteil, dass die Außenhaut der Kapseln unabhängig von deren Inhalt aus dem gleichen Material bestehen kann. Einmal optimierte Prozessparameter sind somit für grundverschiedene Anwendungsfälle (Einbau von Schmierstoffen, Duftstoffen sowie verschie-

denster Feststoffe) geeignet. Auch flüssige und gasförmige Stoffe können auf diese Weise in metallische Schichten eingebaut werden.

Die Beeinflussung der Schichteigenschaften der Dispersionsschichten durch die inkorporierten Partikel erfolgt auf zwei Wegen. Zum einen wird der Werkstoffaufbau der Schichten während der Abscheidung beeinflusst, zum anderen wirkt sich das Vorhandensein der Partikel in der Schicht auf deren Eigenschaften aus (z.B. Dispersionshärtungseffekt). Die feindispersierten Teilchen bilden mechanische Hindernisse (durch den Aufbau von z.T. weitreichenden Spannungsfeldern und als Quellen nicht immer gleitfähiger Versetzungen) oder behindern die Bewegung von Gleitversetzungen und damit die Gleitprozesse in den Metallen. Die gegenseitige Verschiebung der Matrixkristallite und die Wanderung von Korngrenzen bei Raumtemperatur und bei erhöhten Temperaturen schränken weitgehend das Kornwachstum und die Rekristallisation ein und bedingen eine hohe Warm- und Kriechfestigkeit. Sie können nur durch Schneiden oder Umgehen überwunden werden. Der dafür erforderliche zusätzliche Energiebetrag äußert sich in einer Festigkeitserhöhung. Für weiteres Verformen, d.h. für weitere Versetzungsbewegungen, ist ein zusätzlicher Spannungsbetrag erforderlich [27], [28]. Um einen optimalen Dispersionshärtungseffekt zu erzielen, müssten die Abstände der Teilchen untereinander etwa 100 nm betragen und die eingelagerten Partikel einen Durchmesser von ca 10 nm aufweisen [27].

2.2 Dispersionsabscheidung mit nanoskaligen Partikeln

Im Unterschied zu den bereits vorgestellten „konventionellen“ Dispersionsschichten, d.h. Schichten mit eingelagerten Teilchen mit Partikelgrößen im Mikrometerbereich, deren Herstellung und Eigenschaften umfangreich untersucht worden sind, besteht bei Dispersionsschichten mit nanoskaligen Partikeln (< 100 nm) die Notwendigkeit breit angelegter Untersuchungen. Bisher existieren zu wenig Arbeiten und zu viele ungelöste Probleme, die besonders auf dem Sektor der Mikrosystemtechnik eine breite Anwendung behindern.

In [29] wird über die galvanische Dispersionsabscheidung von Nickelschichten mit eingelagerten Diamantpartikeln aus Watts-Elektrolyten berichtet. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei 2-10 nm. Um das Auftreten von Partikelagglom-

meraten im Elektrolyten zu vermindern, wird eine speziell geformte Ultraschall-Sonotrode mit hohem Energieeintrag eingesetzt. Das Verfahren führt trotz unregelmäßiger Verteilung der Partikel in der Schicht zu Verminderungen der Abrasivverschleißneigung um 40 % gegenüber den reinen Nickelschichten.

Mit dem Abscheiden von Nickel-Zircondioxid-Dispersionsschichten beschäftigt sich [30]. In die aus Watts-Nickel-Elektrolyten abgeschiedenen Schichten werden ZrO_2 Partikel mit einigen 10 nm Durchmesser inkorporiert. Beim Einrühren in den Elektrolyten treten Agglomerate von ca. 4 μm Durchmesser auf, die in die Schichten eingebaut werden. Die Partikel beeinflussen das Kornwachstum der Nickelschicht. Es entstehen dadurch Schichten mit feinerem Gefüge im Vergleich zu reinen Nickelschichten, die unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurden.

Nach [31] ist die Konzentration der Partikel im Elektrolyten beim Herstellen von Kupfer-Dispersionsschichten aus Kupfersulfatelektrolyten mit inkorporierten TiO_2 bzw. SiO_2 Partikeln im Nanometerbereich der einzig signifikante Einfluss auf den Gehalt an Partikeln in der Schicht. Die verwendeten SiO_2 Partikel ließen sich nicht in die Kupfermatrix einbauen, während die erzeugten Cu- TiO_2 -Schichten einen Anstieg in der Mikrohärtigkeit und im Verschleißwiderstand zeigen.

Aus dem Vergleich der Gefüge von Nickel- Al_2O_3 -Dispersionsschichten mit reinen, bei höheren Stromdichten abgeschiedenen Nickelschichten zieht Müller in [32] den Schluss, dass die Nano-Partikel im Elektrodenfilm als Inhibitor wirken. Die Nano-Dispersionsschicht weist trotz niedriger Stromdichte von 0,7 A/dm^2 eine sehr feine, dem unorientierten Dispersionstyp ähnliche Textur auf, während die bei 2,7 A/dm^2 erzeugte Nickelschicht den feldorientierten Texturtyp zeigt.

Die Härte von Nickel- Al_2O_3 -Dispersionsschichten hat einen direkten Zusammenhang mit dem pH-Wert und dem Gehalt von eingebauten nanoskaligen Partikeln in der abgeschiedenen Metallmatrix. Der pH-Wert beeinflusst den Wasserstoffgehalt der abgeschiedenen Schicht und den Grad der Agglomeration der nanoskaligen Partikel im Elektrolyten [33].

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Herstellung von Kupfer- Al_2O_3 -Dispersionsschichten wird die Reduktion der an den Al_2O_3 -Partikeln adsorbierten Ionen an der Elektrode angesehen. Weiterhin ist die Dispersionsabscheidung ab-

hängig vom Stofftransport an die Elektrode und damit von den hydrodynamischen Bedingungen in der Abscheidezelle sowie der auftretenden Überspannung [34].

Die Einbaurrate von Al_2O_3 -Partikeln (10-40 nm) in aus Watts-Elektrolyten abgeschiedene Nickelschichten [35] steigt mit Zunahme der Partikelkonzentration im Elektrolyten. Eine obere Grenze (50 g/l) wird dabei durch die erhöhte Viskosität der Suspension gesetzt, die ein gutes Rühren des Elektrolyten verhindert. Der pH-Wert hat zwischen pH 2 und pH 5 keinen Einfluss auf die Mitabscheidung der Partikel, unterhalb pH 2 sinkt die Einbaurrate stark. Wegen der großen Oberflächenenergie der Partikel wird ein Dispergiergerät benutzt, um die Partikel-Elektrolyt-Suspension zu stabilisieren.

In [10] wird festgestellt, dass bei Dispersionsabscheidung von Nickel- Al_2O_3 -Schichten an einer rotierenden Scheibenelektrode die Einbaurrate und die Härte mit der Umdrehungszahl der Elektrode, also durch die Verringerung der Diffusionsschichtdicke, ansteigt.

Die Untersuchung der Löslichkeit von keramischen (Al_2O_3) Partikeln in Watts-Elektrolyten [36] zeigte die Erhöhung der Löslichkeit mit steigender Temperatur und fallendem pH-Wert. 30 nm große Partikel lösen sich stärker auf als 300 nm große Partikel, was auf die erhöhte Oberflächenenergie der kleineren Teilchen zurückzuführen ist.

Signifikanten Einfluss auf den Einbau der Partikel und die Eigenschaften der Dispersionsschichten hat die Art des Suspendierens der Partikel in den Elektrolyten. Abscheidungen aus Elektrolyten mit eingerührten Partikeln, zeigen eine erhöhte Clusterbildung der Partikel in der Schicht und damit eine große Streuung der Schichteigenschaften. Bei Verwendung eines Dispergiergerätes zum Suspendieren der Partikel werden der Clustereinbau, die Streuung der Eigenschaften, aber auch die Einbaurrate verringert [37].

In [9] werden geringere Einbauraten von 50 nm großen Al_2O_3 -Partikeln gegenüber 300 nm Partikeln in Kupfermatrizes festgestellt. Allerdings ist ein größerer Härteanstieg bei Einbau der kleineren Partikel zu verzeichnen, was die Theorie der Dispersionshärtung bestätigt.

Auf den Einfluss von Elektrolytzusätzen wird in [38] eingegangen. Thallium (Tl_2SO_4) unterstützt den Einbau von 50 nm Al_2O_3 -Partikeln in Kupfermatrizes, da es den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Dispersionsabscheidung, die Reduktion der an den Partikeln adsorbierten Ionen, beeinflusst.

Als bedeutendste Schwierigkeit bei der Herstellung von Dispersionsschichten mit nanoskaligen Partikeln wird in [39] ihr Bestreben, Agglomerate zu bilden, angesehen. Dieses führt dazu, dass die Partikel weder vereinzelt noch gleichmäßig verteilt in die Schichten eingebaut werden.

Dispersionsgehärtete galvanische Schichten ($Ni-ThO_2$, 15 nm) haben Gefüge und mechanische Eigenschaften, die es möglich machen, sie bei Temperaturen, die über den Einsatztemperaturen reiner Metallschichten liegen, anwenden zu können [40].

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die Werkstoffeigenschaften der Feststoffteilchen, deren Gestalt und Größe sowie deren Menge und Verteilung in der Matrix die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes wesentlich bestimmen. Auf Härtesteigerungen, Verschleißwiderstandserhöhungen bzw. Gefügebeeinflussung durch Partikeleinbau wird in den meisten Veröffentlichungen hingewiesen (siehe auch [41], [42]). Leider werden die auftretenden Schwierigkeiten wie Agglomeration, Einfluss des pH-Werts auf die Partikel, Absetzverhalten, Schichtcharakterisierung, völlig verschiedenes Einbauverhalten unterschiedlicher Pulver u.v.a.m., die die Dispersionsabscheidung mit nanoskaligen Partikeln mit sich bringt, in der Literatur zu wenig kommentiert.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Elektrokinetik an Partikeln

3.1.1 Doppelschicht am Partikel

Befinden sich ein Festkörper und eine wässrige Lösung im chemischen Gleichgewicht, so existiert zwischen den beiden Phasen eine elektrochemische Doppelschicht [43], [44]; zum Spezialfall einer Phasengrenze Metall/Metallionenlösung s.a. Abschnitt 3.2.1. Die Existenz einer solchen Doppelschicht wurde schon 1859 von *Quincke* bei der Untersuchung elektrokinetischer Erscheinungen vermutet [45]. Aufbau und Eigenschaften dieser Doppelschicht beschrieb erstmals *Helmholtz* im Jahr 1879 [46]. *Perrin* führte 1904 den Begriff des „elektrokinetischen Potentials“ ein, für das *Freundlich* 1922 den griechischen Buchstaben ζ (zeta) verwendete.

Aus der Lösung der Poisson-Gleichung für die räumliche Verteilung von Ladungen leiteten unter Berücksichtigung der Boltzmann-Verteilung für die thermische Molekularbewegung *Gouy* [47] und *Chapman* [48] neue Doppelschichtmodelle ab, die durch *Stern* [44] 1924 mit dem Helmholtz-Modell kombiniert wurden [45]. Dieses Stern-Modell ist eine allgemein anerkannte Vorstellung von Partikeln in Elektrolytlösungen [49] und soll nachfolgend beispielhaft beschrieben werden.

An einen Partikel mit negativer Oberflächenladung lagert sich zunächst eine Monoschicht aus negativen, dehydratisierten Ionen an. Die aus elektrostatischer Sicht widersinnige Anlagerung negativer Ionen auf eine negative Oberfläche kann durch die van der Waals Wechselwirkungen erklärt werden, welche bei geringen Abständen über die elektrostatischen Kräfte dominieren. Zudem begünstigt die weniger stark ausgeprägte Hydrathülle negativer Ionen die van der Waals Wechselwirkungen. Bei der Adsorption verlieren die Ionen ihre Hydrathülle vollständig, die innerste Schicht besteht also aus dehydratisierten Ionen, Bild 1. Bei Partikeln mit positiver Oberflächenladung lagern sich dagegen aufgrund der geringer ausgeprägten Hydrationsneigung ebenfalls negative Ionen an die Grenzfläche an, die Anlagerung wird hier zusätzlich durch die elektrostatische Anziehung begünstigt [50], [51].

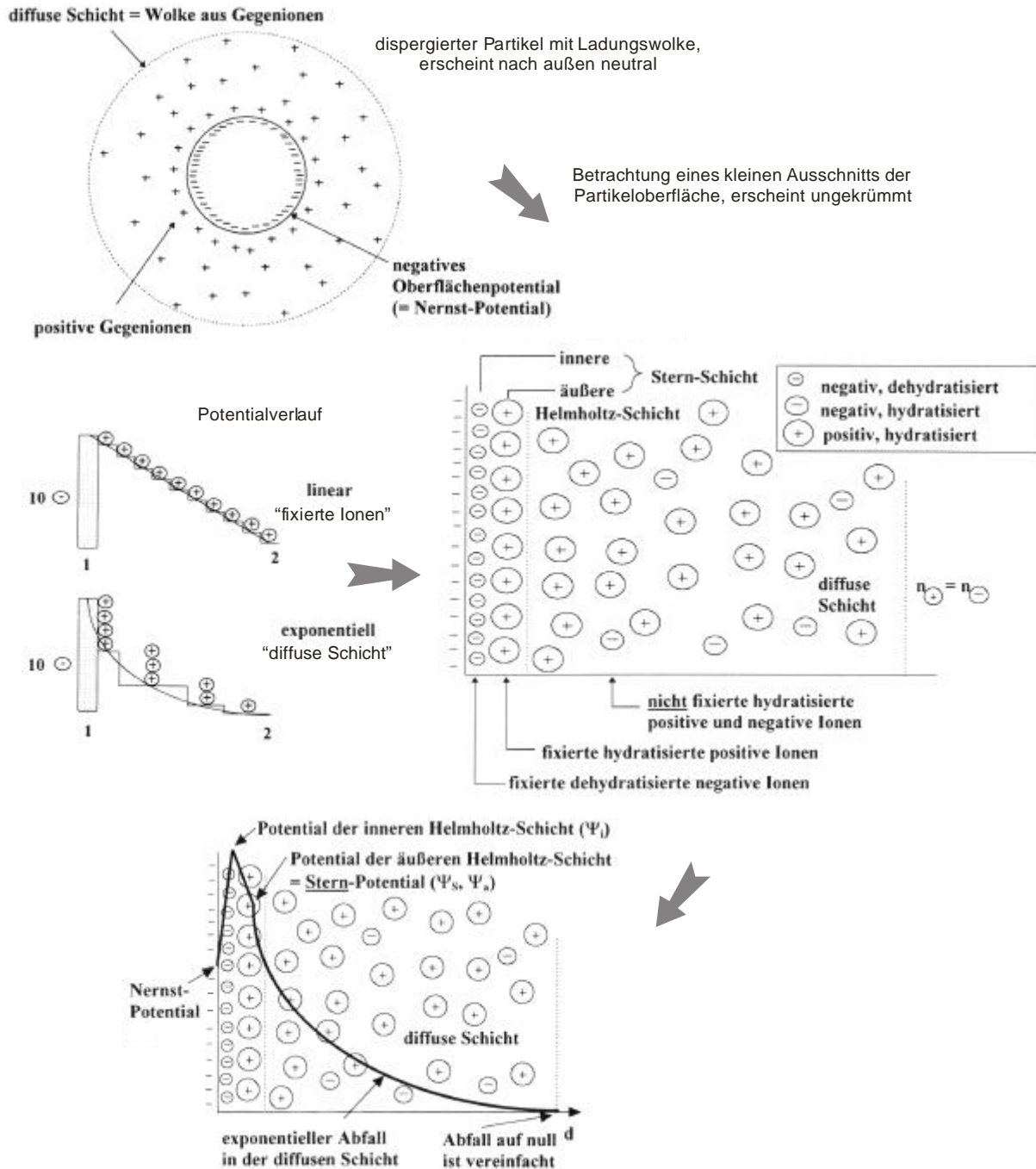


Bild 1: Modell nach Stern des Potentialverlaufs im Schichtaufbau um einen Partikel mit negativer Oberflächenladung, Einzelbilder aus [49]

Auf die erste Monoschicht aus negativen Ionen lagert sich eine zweite Monoschicht aus positiv geladenen, hydratisierten Ionen an. Diese beiden Schichten bezeichnet man als innere und äußere Helmholtz-Schicht. In der äußeren Schicht wirkt neben den elektrostatischen Anziehungskräften ebenfalls noch die van der Waals Anziehung, die jedoch wegen des größeren Abstandes zur Partikeloberfläche nicht so stark ausgeprägt wie bei der ersten Schicht ist. Die in der Regel positiven Ionen der

zweiten Schicht behalten üblicherweise ihre Hydrathülle. Die beiden Helmholtz-Schichten werden auch als Stern-Schicht oder Stern'sche Doppelschicht bezeichnet. In einigen wenigen Fällen kann die Stern-Schicht auch nur aus einer Ionenschicht bestehen, etwa wenn sich in Elektrolytsystemen an der negativen Festkörperoberfläche gleich direkt positive Ionen anlagern.

Durch den größeren Raumbedarf der positiven Ionen aufgrund der Hydrathülle – es sind zahlenmäßig weniger Ionen in der zweiten als in der ersten Helmholtz-Schicht vorhanden – kommt es zu keiner vollständigen Kompensation der negativen Ladung der Teilchenoberfläche und der inneren Helmholtz-Schicht. Die weiteren zur Kompensation des negativen Potentials erforderlichen Ionen befinden sich in einer diffusen Wolke um das Teilchen, welche auch als Gouy-Schicht oder Gouy-Chapman-Schicht bezeichnet wird. In dieser sind die positiven Gegenionen nicht fixiert, sondern frei beweglich und unterliegen der Diffusion. In der Nähe der Grenzfläche ist deren Konzentration sehr hoch, mit zunehmendem Abstand befinden sich mehr negative Ionen in der Schicht, bis schließlich positive und negative Ionen im Gleichgewicht sind, hier endet die diffuse Schicht. Das Potential verläuft in der Stern-Schicht linear. Das schon negative Potential an der Partikeloberfläche (Nernst-Potential Ψ_0) erhöht sich durch die negativen Ionen der inneren Helmholtz-Schicht auf das Potential der inneren Helmholtz-Schicht Ψ_i . [Anmerkung: Das Potential wird in der Laborpraxis oft in absoluten Werten diskutiert, da etwa ein betragsmäßig höheres Potential mit gleichsinnigem Vorzeichen eine höhere Stabilität von Suspensionen bewirkt.] In der äußeren Helmholtz-Schicht erniedrigt sich das Potential auf den Wert Ψ_a oder auch als Ψ_s bezeichnet, das sogenannte Stern-Potential. Aufgrund der regelmäßigen Anordnung der Ionen verhalten sich die Potentialverläufe linear. Der weitere Potentialabfall in der diffusen Schicht erfolgt wegen der abnehmenden Konzentration der positiven Gegenionen exponentiell [50], [52], Gleichung (1).

$$\Psi(d) = \Psi_s \exp(-k d) \quad (1)$$

Der Debye-Hückel-Parameter κ ist abhängig von der Elektrolytkonzentration, der Wertigkeit der Gegenionen und der Dielektrizitätskonstante des flüssigen Mediums [49], Gleichung (2). Für Wasser bei 293,15 K (20 °C) vereinfacht sich dieser Ausdruck zu Gleichung (3).

$$k = \left(\frac{8pe_0^2 N_A I}{e_0 e_r kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$k = 3,66 \cdot 10^8 \cdot I^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Bei sehr geringen Elektrolytkonzentrationen ist die Konzentration an Gegenionen, die das Potential vom Stern-Potential neutralisieren, sehr klein. Der Potentialabfall erfolgt daher über eine sehr lange Strecke. Mit zunehmender Konzentration beider Ionenarten reichern sich die Gegenionen in der Nähe des Partikels an, der Potentialabfall erfolgt über eine viel kürzere Strecke. Mit steigender Elektrolytkonzentration nimmt die Dicke der Doppelschicht ab, was in der Literatur gelegentlich auch als „Kompression“ der diffusen Schicht bezeichnet wird, Bild 2a. Eine höhere Wertigkeit der Gegenionen bewirkt ebenfalls eine geringere Schichtdicke. Bei einwertigen Ionen kann jedes Ion nur eine Ladung kompensieren. Sind dagegen z.B. dreiwertige Gegenionen vorhanden, so kann ein Ion drei Ladungen kompensieren. Um das Potential zu neutralisieren ist also eine geringere Zahl von Ionen nötig, die Ladungen werden über eine wesentlich kürzere Distanz abgebaut, der Potentialabfall ist steiler, Bild 2b.

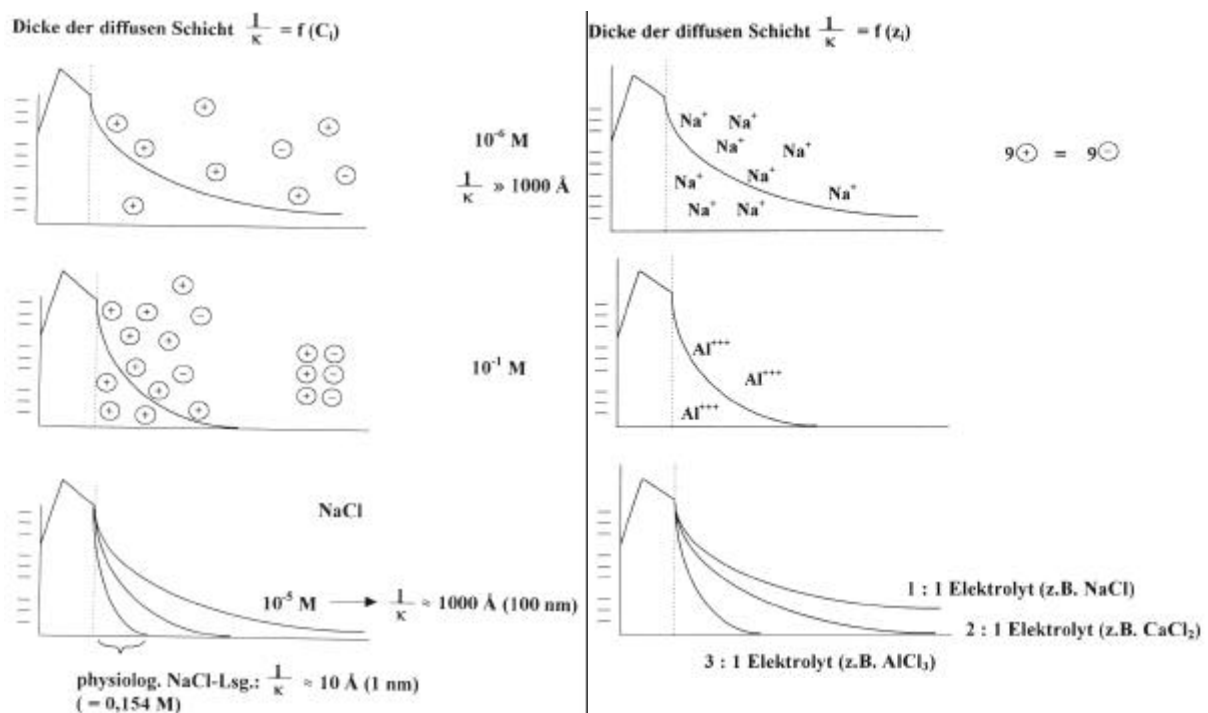


Bild 2: Skizze des Potentialabfalls in der diffusen Schicht, Parameter:
 a) Elektrolytkonzentration (links)
 b) Wertigkeit der Gegenionen (rechts), [49]

Da die Abnahme des Potentials exponentiell erfolgt, fällt das Potential strenggenommen nicht, wie in vielen Publikationen dargestellt, vollständig auf Null ab, sondern nähert sich nur asymptotisch an. Die diffuse Schicht wäre theoretisch also unendlich dick. Für Berechnungen ist dies nicht praktikabel. Deshalb wurde die rechnerische Schichtdicke eingeführt: Die Dicke der diffusen Schicht ist der Bereich, in dem der Wert des Potentials vom Stern-Potential auf dessen $1/e$ -fachen Wert abfällt. Diese Schichtdicke ist der reziproke Wert des Debye-Hückel-Parameters, Bild 3.

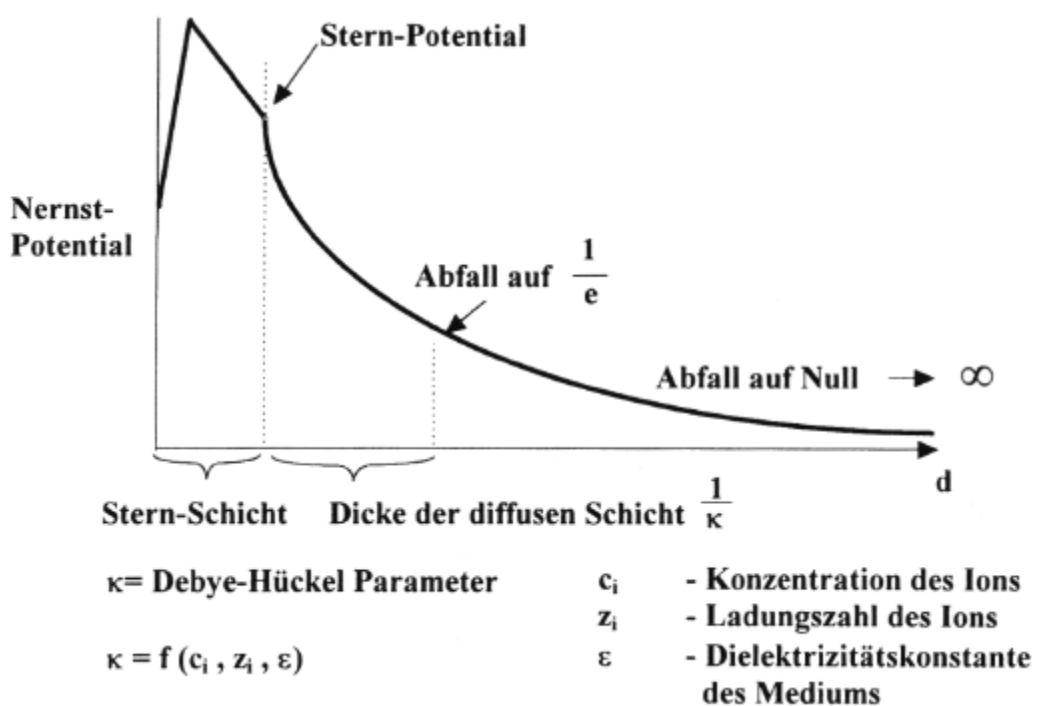


Bild 3: Skizze zur Definition der Dicke der diffusen Schicht, [49]

Es muss darauf hingewiesen werden, dass der Begriff „elektrische Doppelschicht“ in der Literatur unterschiedlich verwendet wird. Zum einen für die beiden Helmholtz-Schichten, zum anderen aber für das System aus Stern-Schicht und diffuser Schicht.

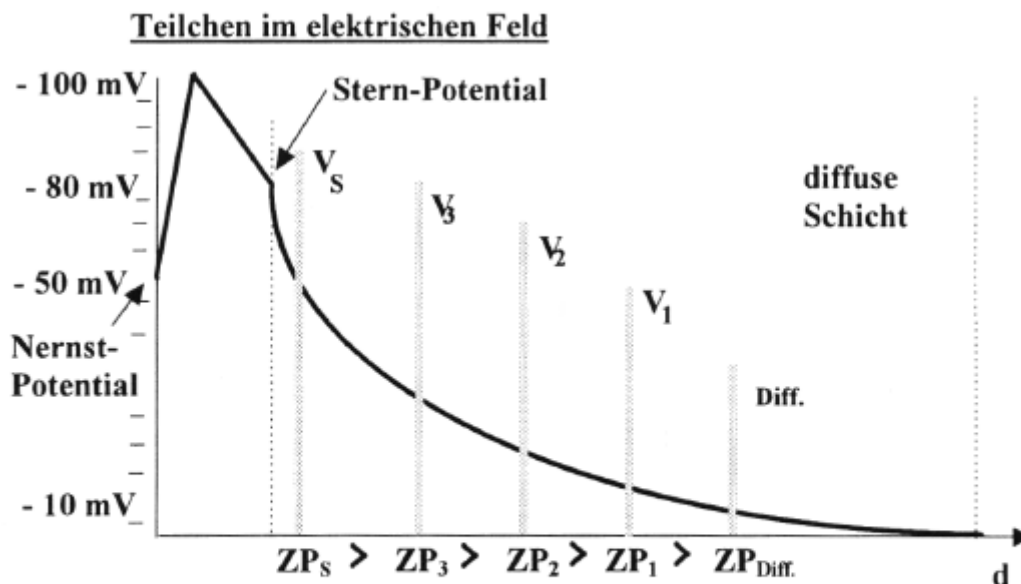
3.1.2 Zetapotential

Die diffuse Schicht besteht aus beweglichen Ionen, welche nicht am Partikel fixiert sind. Deshalb kommt es bei Bewegung der Teilchen durch Reibungskräfte zum teilweisen Abstreifen der Schicht. Das Teilchen ist damit nicht mehr elektrisch neutral. Es existiert eine wirksame Potentialdifferenz zwischen der Scherebene, an der die diffuse Schicht durch Teilabriss endet und der neutralen Umgebung. Dieses Potential an der Scherebene wird als Zetapotential bezeichnet. Im elektrischen Feld erfahren die Teilchen, bei denen bereits ein Teil der diffusen Schicht abgestreift wurde oder

bei denen es aufgrund des angelegten Feldes zu einer Dipolbildung durch Ladungsverschiebung kommt, eine Beschleunigung. Nach dem Stokes'schen Gesetz ist die auftretende Reibungskraft proportional zur Geschwindigkeit des Teilchens [49], Gleichung (4).

$$F_R = 6\pi r \eta v \quad (4)$$

Mit zunehmender Reibungskraft wird der abgestreifte Teil der diffusen Schicht immer größer. Die Scherebene verschiebt sich bei höheren Teilchengeschwindigkeiten näher zur Partikeloberfläche. Durch die kleiner werdende diffuse Schicht erhöht sich die Nettoladung der Teilchen und die Partikel werden weiter beschleunigt. Bei ausreichend hoher Teilchengeschwindigkeit wird nahezu die gesamte diffuse Schicht abgestreift, Bild 4. Ein Abstreifen der Stern-Schicht ist jedoch nicht möglich, da die Ionen durch Adsorption fixiert sind. Die Hydrathülle der Ionen der äußeren Helmholtz-Schicht ist dafür verantwortlich, dass ein kleiner Teil der diffusen Schicht haften bleibt. Das Potential an der Scherebene nach fast völligem Abstreifen der diffusen Schicht ist das durch elektrophoretische Messung bestimmte Zetapotential, welches in der Praxis oft mit dem Stern-Potential gleichgesetzt wird.



Wichtig : $ZP \approx$ Stern-Potential

Annahme in der Praxis : $ZP =$ Stern-Potential

Bild 4: Abhängigkeit des Zetapotentials von der Partikelgeschwindigkeit, [49]

Ist die angelegte Feldstärke jedoch zu klein, so kann die erforderliche Teilchengeschwindigkeit zum fast vollständigen Abstreifen der diffusen Schicht nicht erreicht werden. Deshalb ist das Zetapotential deutlich niedriger als das Stern-Potential. Mit zunehmender Feldstärke werden höhere Teilchengeschwindigkeiten erreicht, das Zetapotential steigt. Ist die Feldstärke nun so groß, dass die diffuse Schicht abgestreift wird, so führen auch höhere Feldstärken nicht mehr zu größeren Messwerten, das Zetapotential ist näherungsweise gleich dem Stern-Potential. Die Feldstärke, die gerade zum fast vollständigen Abstreifen der diffusen Schicht reicht, wird oft als kritische Feldstärke bezeichnet, Bild 5. In der Praxis werden Messungen des Zetapotentials meist oberhalb dieser kritischen Feldstärke durchgeführt.

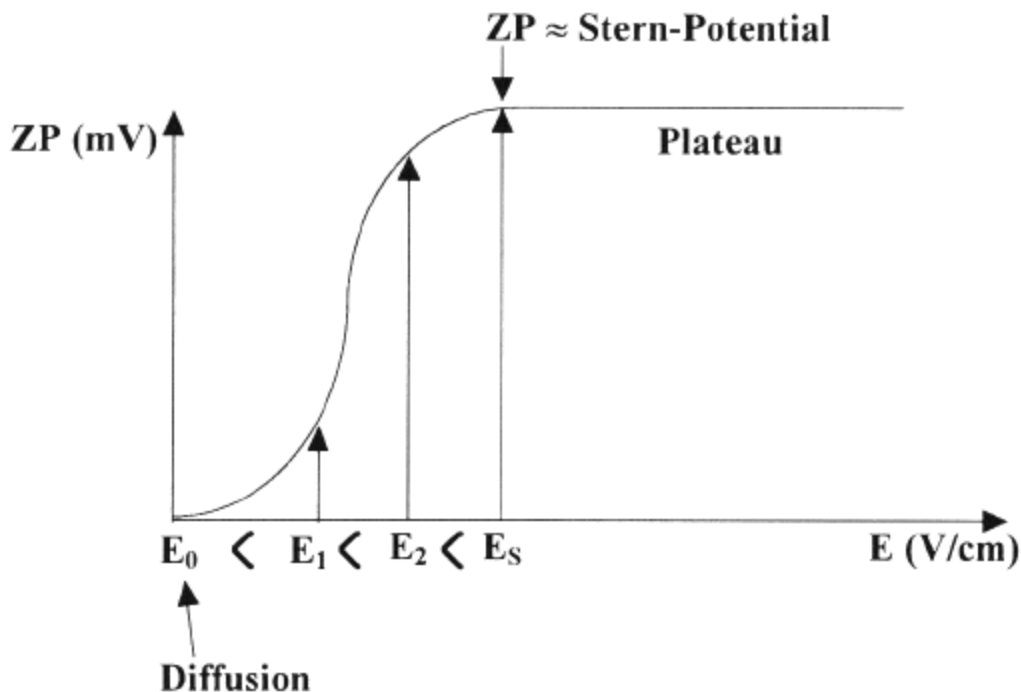


Bild 5: Abhängigkeit des Zetapotentials von der elektrischen Feldstärke, [49]

Die Steilheit dieses Potentialabfalls und damit die Dicke der diffusen Schicht hat auch einen Einfluss auf das gemessene Zetapotential. Wie schon erwähnt, bleibt immer noch ein kleiner Rest der diffusen Schicht am Partikel haften. Deshalb ist das gemessene Zetapotential betragsmäßig immer ein wenig kleiner als das Stern-Potential. Erfolgt nun ein steilerer Abfall des Potentials etwa aufgrund höherer Elektrolytkonzentration (Komprimierung der Doppelschicht), so werden auch in diesem verbleibenden Rest der diffusen Schicht mehr Ladungen kompensiert, die Differenz zwischen Stern- und Zetapotential nimmt zu [53].

Die Messung des Zetapotentials beruht auf den elektrokinetischen Erscheinungen Elektrophorese, Elektroosmose, Sedimentationspotential oder Strömungspotential. Obwohl alle vier Effekte zur Bestimmung des Zetapotentials geeignet sind, werden in der Praxis hauptsächlich Elektrophorese und Strömungspotential zur Messung genutzt. In [54] wird über die Messung des Strömungspotentials mit einem Ladungsdetektor ECA 2000 von Chemtrac Systems® in Elektrolyten mit einem Feststoffgehalt an nanoskaligem SiC von 0,01 %_{Vol.} bei einer Konzentration an Nickelchlorid bis 0,023 mol/l und Nickelsulfamat bis 0,1 mol/l berichtet. Der für eigene Messungen verwendete Zetasizer 3000HS® von Malvern Instruments nutzt hingegen den elektrophoretischen Effekt. Anstelle der konventionellen mikroskopischen Techniken erfolgt die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit mit Hilfe der Laserdoppleranemometrie (LDA) [55]. Aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel bzw. Agglomerate kann bei bekannter elektrischer Feldstärke das Zetapotential berechnet werden.

Die elektrophoretische Mobilität hängt, gemäß Gleichung (13), direkt mit der Wanderungsgeschwindigkeit und der elektrischen Feldstärke zusammen [53], Gleichung (5).

$$\mathbf{m}_E = \frac{v}{E} \quad (5)$$

Des Weiteren ist sie von der relativen Dielektrizitätskonstante und der dynamischen Viskosität der Flüssigkeit sowie vom Zetapotential der Partikel abhängig. Obwohl die primäre Messgröße die elektrophoretische Mobilität ist, hat sich in der Praxis die Angabe des Zetapotentials durchgesetzt. Die Umrechnung erfolgt dabei mit der Henry-Gleichung (6), [49].

$$\mathbf{m}_E = \frac{\mathbf{e}_r \mathbf{z} f(\kappa r)}{6\pi \eta} \quad \text{Achtung - keine SI-Einheiten! (esuV, Poise)} \quad (6)$$

Der Korrekturfaktor $f(\kappa r)$ ist dabei von der Doppelschichtdicke und dem Partikeldurchmesser abhängig. Für „größere“ Partikel in polaren Medien nimmt er den Wert 1,5 an, während bei kleinen Partikeln in Medien mit niedriger relativer Dielektrizitätskonstante der andere Grenzfall $f(\kappa r) = 1,0$ gilt [53]. Nach Einsetzen der Gleichung (5) in Gleichung (6) und Umrechnung in SI-Einheiten ergibt sich das Zetapotential, i.A. in mV angegeben, aus Gleichung (7).

$$z = \frac{6phv}{4pe_0e_{rf}(\mathbf{kr})E} [V]; z = \frac{3hv \cdot 10^3}{2e_0e_{rf}(\mathbf{kr})E} [mV] \quad (7)$$

Die Messung erfolgt in einer abgeschlossenen Elektrophoresezelle. Sie besteht aus einer langgestreckten Quarzglas Kapillare mit je einer Elektrode an den Enden. Die Partikel bewegen sich in der eingeschlossenen Flüssigkeit entsprechend ihrer Ladung im angelegten elektrischen Wechselfeld. Um Effekte der Elektrodenpolarisation auszuschließen wird ein Wechselfeld verwendet. Zu beachten ist, dass sich an der Wand der Quarzglas Kapillare ebenfalls eine Doppelschicht ausbildet. Diese verursacht eine elektroosmotische Flüssigkeitsströmung. Da die Zelle jedoch abgeschlossen ist, kann im Zentrum der Kapillare ein ausgleichender Flüssigkeitsrückstrom beobachtet werden. Diese Strömungen beeinflussen die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel zusätzlich. Lediglich in einem bestimmten Abstand von der Kapillarwand ist die Flüssigkeitsströmung gleich Null. Diese Position wird als stationäre Ebene bezeichnet. Da zusätzliche Einflüsse beim elektrophoretischen Experiment jedoch unerwünscht sind, erfolgt die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit genau an dieser stationären Ebene.

Die Messung in den Geräten von Malvern Instruments® erfolgt dabei mit Hilfe von zwei sich in der stationären Ebene kreuzenden Laserstrahlen. Einer der Strahlen dient dabei als Referenzstrahl, der andere als Streustrahl. Das Licht des direkt in den Photomultiplier führenden Referenzstrahles wird dabei mit dem durch die Partikelwanderung gestreuten Licht des Streustrahles verglichen. Die Auswertung des Signals erfolgt durch einen Korrelator. Die Wanderungsgeschwindigkeit ergibt sich dabei aus der Anzahl der pro Zeiteinheit durchlaufenden Interferenzstreifen.

Aufgrund der Verwendung eines elektrischen Wechselfeldes ändern die Teilchen ihre Bewegungsrichtung periodisch. Zur Bestimmung der Bewegungsrichtung und damit des Ladungsvorzeichens des Partikels wird einer der Laserstrahlen mit einem oszillierenden Spiegel moduliert, so dass das Interferenzmuster selbst eine Bewegungsrichtung zeigt. Die Teilchen bewegen sich nun entweder mit oder gegen das Interferenzbild und erzeugen somit eine Frequenzverschiebung. Aus dieser Frequenzverschiebung lässt sich die Wanderungsrichtung des Partikels ablesen und damit das Ladungsvorzeichen des Partikels festlegen [53].

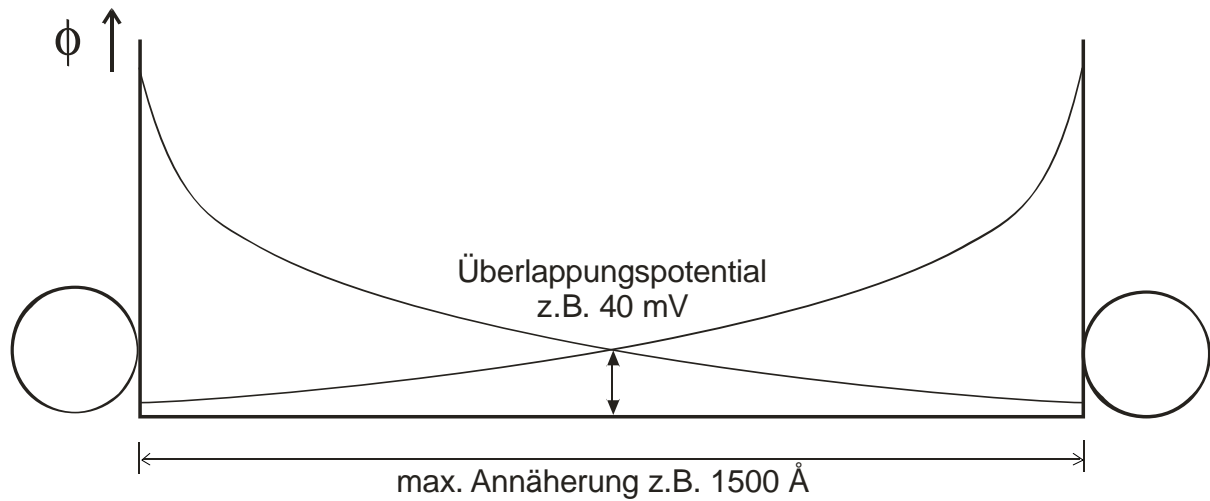
3.1.3 Physikalische Stabilität einer Suspension

Eine Suspension ist physikalisch stabil, wenn es zeitabhängig zu keiner Änderung der Teilchengrößenverteilung außerhalb definierter Grenzwerte kommt. Zur Einschätzung der physikalischen Stabilität von Suspensionen kann das Zetapotential herangezogen werden. Dabei bedeutet ein hohes Zetapotential i.A. eine hohe Stabilität. Dies kann durch die elektrostatische Abstoßung gleichsinnig geladener Partikel erklärt werden. Eine große Oberflächenladungsdichte (Nernst-Potential) führt zu einer hohen elektrostatischen Abstoßung und damit zu einer hohen Stabilität. Da das Zetapotential mit dem Nernst-Potential zusammenhängt und über die Beweglichkeit messtechnisch zugänglich ist, werden in der Praxis Zetapotentialmessungen zur Bestimmung der Oberflächenladungsdichte verwendet [49].

Solange sich zwei Teilchen in ausreichendem Abstand zueinander befinden, findet keine Wechselwirkung zwischen ihnen statt. Bewegen sie sich aber aufeinander zu, etwa angeregt durch die Brownsche Molekularbewegung, kommt es zu einer Überlappung ihrer diffusen Schichten und der damit verbundenen Potentialabfälle. Die Annäherung kann so lange stattfinden, bis die elektrostatische Abstoßungskraft gleich der die Teilchen bewegenden Kraft ist. Die kinetische Energie der Teilchen ist nun genauso groß wie die Abstoßungsenergie. Eine weitere Annäherung ist nicht mehr möglich, die Teilchen sind elektrostatisch stabilisiert [50].

Ist nun die Dicke der diffusen Schicht reduziert, etwa durch hohe Ionenkonzentrationen in den auf optimale Metallabscheidung abgestimmten Elektrolyten, können sich die Partikel weitaus stärker annähern. Dabei werden durchaus Bereiche von nur wenigen Angström erreicht. Auf solch kurzen Distanzen wird eine weitere, destabilisierend wirkende Wechselwirkung zwischen den Teilchen wirksam, die van der Waals Anziehung der Teilchen. Während sie auf großen Distanzen vernachlässigt werden kann, ist ihre Wirkung bei diesen starken Annäherungen dominierend und stärker als die elektrostatische Abstoßung, Bild 6. Es erfolgt eine Agglomeration der Partikel.

niedrige Leitfähigkeit des Elektrolyten



hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten

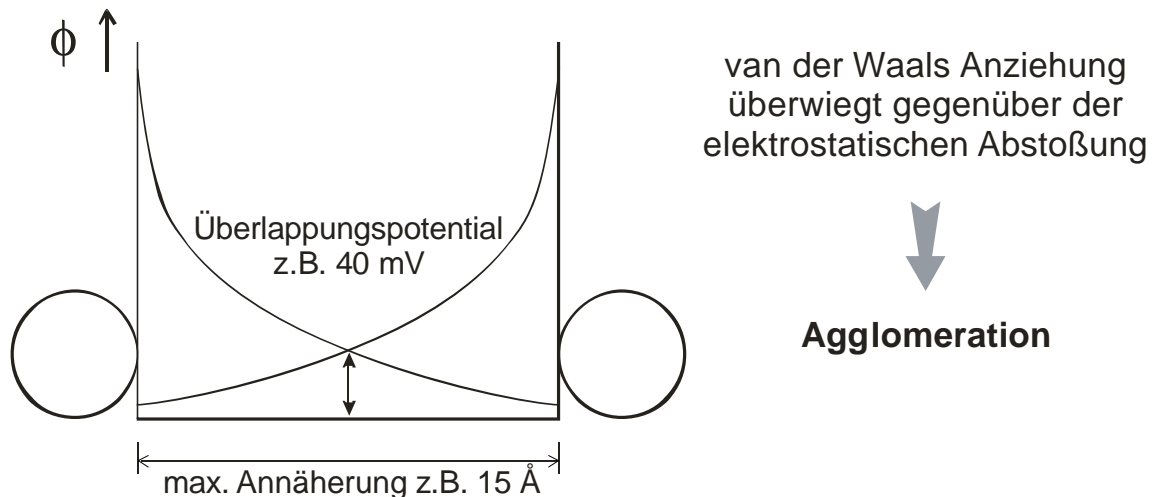


Bild 6: Abhängigkeit der maximal möglichen Partikelannäherung in einer Suspension von der Elektrolytleitfähigkeit, [49]

Eine ausführliche Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen allen beteiligten Anziehungs- und Abstoßungskräften aufbauend auf der DLVO-Theorie [56] erfolgt z.B. in [49].

3.1.4 Herstellungsverfahren und Eigenschaften der Partikel

In den letzten Jahren wurden verschiedene Anstrengungen unternommen, Partikel im Nanometerbereich herzustellen. Eine ganze Reihe von Verfahren und Methoden sind dazu entwickelt worden, Bild 7.

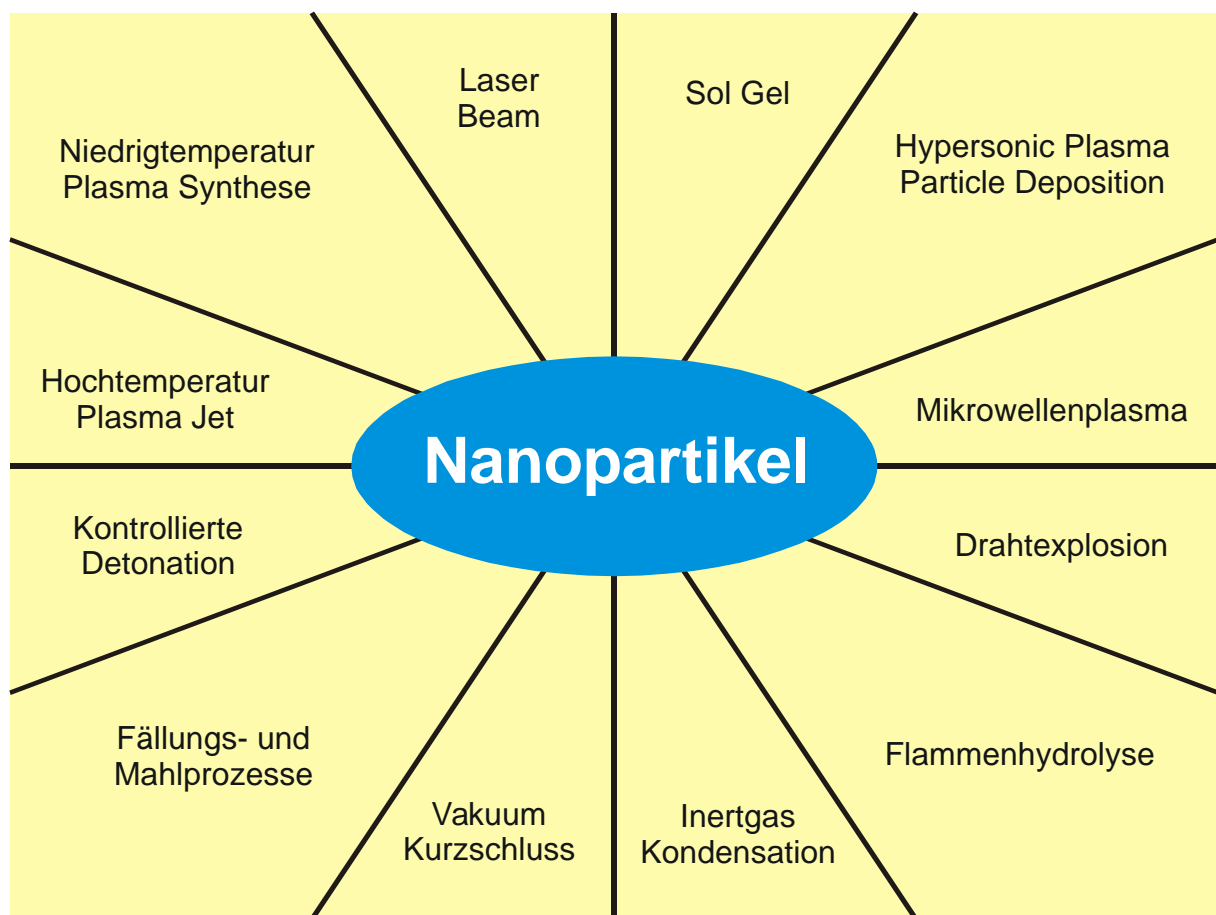
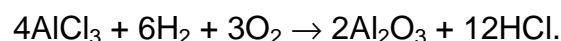
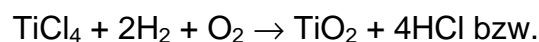
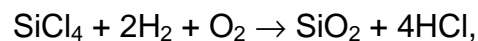


Bild 7: Übersicht über einige Herstellungsverfahren von nanoskaligen Partikeln [57]

Aus der Vielzahl der Möglichkeiten sei stellvertretend die Flammenhydrolyse herausgegriffen [58], [59], [60]. Mittels dieses Verfahrens wurden die in dieser Arbeit verwendeten Partikel erzeugt. Grundlage des Prozesses ist die Hydrolyse gasförmiger Metallchloride in einer Wasserstoffflamme unter dem Einfluss des bei der Knallgasreaktion entstehenden Wassers. Dabei laufen folgende Reaktionen ab:



Im Prinzip lässt sich auf diesem Wege aus jeder verdampfbaren hydrolysierbaren Metallverbindung das entsprechende hochdisperse Oxid gewinnen.

Eine Modifizierung der Partikeloberfläche, z.B. zur gezielten Belegung mit Oberflächenladungen, ist während oder nach dem Partikelherstellungsprozess möglich [61].

Die Angabe wesentlicher Partikeleigenschaften erfolgt durch die Hersteller bereits in Sicherheitsdatenblättern [62] und Verkaufsprospekten [58]. Die entsprechenden Messverfahren sind als Norm festgelegt, Tabelle 1.

Tabelle 1: Messverfahren zur Charakterisierung von keramischen Partikeln

Partikeleigenschaft	Einheit	Messverfahren
spezifische Oberfläche	m ² /g	Gasadsorption BET (DIN 66131)
mittlere Primärteilchengröße	nm	TEM - Bildverarbeitung
Größenverteilung der Primärteilchen		PCS - Photonen Korrelations Spektroskopie (ISO 13321)
pH-Wert einer Suspension		Bestimmung des pH-Wertes einer wässrigen Suspension (DIN EN ISO 787/9)
Stampfdichte	g/l	Bestimmung des Stampfvolumens und der Stampfdichte (DIN EN ISO 787/11)
Trocknungsverlust (2 h bei 105°C)	%	Bestimmung der bei 105 °C flüchtigen Anteile (DIN EN ISO 787/2)
Glühverlust (2 h bei 1000°C)	%	Füllstoffe; synthetische Kieselsäure und Silicate; technische Lieferbedingungen (DIN 55921)

Zu den als gesichert geltenden Eigenschaften (Sicherheitsdatenblatt) zählen Schmelzpunkt, Dichte, Stampfdichte, Löslichkeit und pH-Wert einer wässrigen Lösung. Weiterhin garantieren die Hersteller Angaben zur mittleren Primärteilchengröße, spezifischen Oberfläche, Trocknungs- und Glühverlusten sowie Maximalwerte der chemischen Verunreinigungen.

Demgegenüber finden sich bei den Herstellern weder Angaben zu mechanischen Eigenschaften von nanoskaligen Partikeln, wie z.B. Härte und E-Modul, noch Hinweise zu geeigneten Messverfahren hierfür in der Literatur.

Zur Messung der Partikelgrößenverteilung in flüssigen Medien ist die Photonen Korrelations Spektroskopie (PCS) etabliert [63], [64], [65]. Sie ist neben der Elektronenmikroskopie das einzige Verfahren zur Bestimmung von Partikelgrößen im Submikrobereich (< 1µm). Aufwändige Probenpräparationen entfallen und zudem ist

eine zerstörungsfreie Messung von biologischem Material in der natürlichen Umgebung (in wässriger Suspension) möglich [66].

PCS misst die thermisch angeregte ungeordnete Brownsche Teilchenbewegung. Ein Laserstrahl durchleuchtet ein Messvolumen mit einer niedrigen Partikelkonzentration. Während der regellosen Bewegung dieser Teilchen kann durch eine Blende über einen Photonendetektor die Lichtstreuung der wenigen Teilchen im Laserstrahl registriert werden. Da die Teilchengeschwindigkeit u.a. von der Teilchengröße und der Viskosität des Umgebungsmediums abhängt, kann über mathematische Modelle auf die Größenverteilung der Partikel geschlossen werden [67], [68], [69], [70], [71]. Kleinere Partikel werden durch die Solvensmoleküle stärker angeregt und bewegen sich schneller. Durch eine höhere Temperatur wird aufgrund der höheren kinetischen Energie der Moleküle die Geschwindigkeit größer. Deshalb ist es sehr wichtig, die Temperatur während der ganzen Messung konstant zu halten. Zudem ist es bedeutend, die Viskosität der umgebenden Flüssigkeit bei der Messtemperatur zu kennen. Die PCS ist nicht anwendbar, wenn die Brownsche Bewegung durch eine andere Bewegung, etwa Vibration, überlagert ist. Dies bedingt auch eine Begrenzung des Messbereichs der Partikelgröße mittels PCS nach oben. Große Partikel neigen leicht zur Sedimentation, diese Absetzbewegung überlagert die Brownsche Bewegung. Das heißt, dass die Obergrenze der messbaren Partikelgrößen hauptsächlich vom spezifischen Gewicht der Probenpartikel abhängt und weniger vom Messprinzip [66]. Die genaue Ermittlung des hydrodynamischen Durchmessers erfolgt mit der Stokes-Einsteinschen Gleichung (8).

$$d_H = \frac{kT}{3\eta D} \quad (8)$$

Aus diesem hydrodynamischen Durchmesser, der auch als Stokes Durchmesser bezeichnet wird, kann mit Hilfe der Mie-Theorie oder in bestimmten Größenbereichen auch mit der Fraunhofer- ($d_P > 5\lambda$) oder der Rayleigh-Näherung ($d_P < \lambda/10$) die Masse oder der Volumendurchmesser berechnet werden.

Da bei kleinen Partikeln bis $d_P < \lambda/10$ die Streuung des Lichtes winkelunabhängig ist, das heißt, das Partikel streut in alle Richtungen intensitätsgleich, kann hier die Rayleigh-Näherung (9) angewendet werden, die winkelunabhängig ist.

$$I_S \propto \frac{d_p^6}{I_L^4} \quad (9)$$

Der Term (9) zeigt, dass ein Teilchen mit nur zehnfachem Durchmesser bereits eine 10^6 -fache Streulichtintensität erzeugt. Das bedeutet, dass es schwierig ist polydisperse Proben mit Teilchendurchmessern zwischen 10 und 1000 nm zu messen, da kleine Teilchen überstrahlt werden und deren Streuungen nicht mehr detektierbar sind. Es zeigt auch, dass eine große Reinheit der Systeme bei Proben mit sehr kleinen Teilchendurchmessern erforderlich ist, da sonst wenige Staubkörner die kleinen Partikel überstrahlen. Damit bestimmt die Reinheit eines Systems die untere Grenze der Messbarkeit von Partikelgrößen [50], [66].

Bei größeren Partikeln ist aufgrund der Winkelabhängigkeit der Streuung die Mie-Theorie anzuwenden. Sie ermöglicht es, die gemessenen Intensitätsdaten in Volumen umzurechnen. Die Mie-Theorie kann die Maxwell Gleichung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie lösen und ist anwendbar für Gasmoleküle von 2 Angström bis zu Asteroiden im All von 1 km Durchmesser. Erst durch die moderne Rechentechnik wurde es möglich, die Mie-Theorie mit ihren aufwändigen Rechenoperationen in der Messtechnik einzusetzen. Selbst für komplizierte Partikelgeometrien ist diese Theorie anwendbar. Die Messung der Lichtstreuintensität erfolgt dabei mit Hilfe von geeigneten Detektoren. Die beste Möglichkeit der Auswertung der PCS-Daten ist die Benutzung eines digitalen Autokorrelators. Bei der Autokorrelation werden die Signale der Lichtstreuintensitäten in sehr kurzen Abständen miteinander verglichen. Man kann sich das ganze wie eine gedankliche Filmaufnahme der Partikelbewegung vorstellen. Der Korrelator veranschaulicht dabei die Aufnahmen von $t=\tau$, $t=\tau+\delta\tau$, $t=\tau+2\delta\tau$ bis $t=\infty$. Die Aufnahmen von $t=\tau$ und $t=\tau+\delta\tau$ zeigen die größte Ähnlichkeit, die Partikel haben sich nur geringfügig bewegt. Bei $t=\tau+2\delta\tau$ zeigen sich schon mehr Unterschiede, die Korrelation gegenüber $t=\tau$ ist geringer. Setzt man das Ganze fort, so ist eine abnehmende Korrelation mit zunehmender Zeit zu beobachten, bis sie schließlich für $t=\infty$ auf Null abfällt. Bei großen Partikeln, die sich langsamer bewegen, erfolgt dieser Abfall langsamer als bei kleinen Partikeln, die sich schneller bewegen. Je kleiner die Partikel, desto schneller verläuft also der Abfall der Korrelationsfunktion [50], [66].

Einen Überblick über die Morphologie der Partikel liefern Untersuchungen im Raster- und Transmissionselektronenmikroskop, während zur Aufklärung der Kristallstruktur röntgendiffraktometrische Aufnahmen dienen. So sind z.B. in Aluminiumoxid C[®], einer durch Hydrolyse hergestellten Partikelart, die thermodynamisch stabile α - und die instabile γ -Modifikation parallel nachweisbar [59].

3.2 Elektrolytische Metallabscheidung

3.2.1 Potentialdifferenzen im unbelasteten elektrochemischen Zweiphasensystem

Berühren sich zwei leitende homogene Phasen, die eine einzige Ionenart in je einer definierten Bindungsart gemeinsam haben, z.B. beim Eintauchen eines Metalls in einen entsprechenden Elektrolyten, so bilden sie eine einfache Elektrode [72], [76]. Im außenstromlosen Zustand, dem Gleichgewichtszustand dieser Redoxreaktion, gehen gleich viele Atome aus dem Metall als Ionen in Lösung (Oxidation), wie sich Atome aus der Lösung abscheiden (Reduktion). Die Geschwindigkeit dieses wechselseitigen Übergangs wird durch die Austauschstromdichte beschrieben. An der Grenze zwischen Metall und Elektrolyt bildet sich eine elektrische Doppelschicht, die so genannte Helmholtz-Doppelschicht, aus. In verdünnten Elektrolyten setzt sich diese zur Elektrolytseite hin als diffuse Doppelschicht fort, s.a. Abschnitt 3.1.1.

Die über der gesamten Doppelschicht, welche als Kondensator vorstellbar ist, abfallende Spannung ist das Elektrodenpotential E . Das Standardelektrodenpotential E^0 ist für die Standardbedingungen $T = 298,15 \text{ K}$, $p = 101,325 \text{ kPa}$ und $a_{\text{Me}^{z+}} = 1$ definiert. Der Absolutwert des Elektrodenpotentials ist messtechnisch nicht zugänglich, es wird immer gegen eine Bezugselektrode gemessen. Die Potentiale dieser Elektroden werden bezugnehmend auf die Normalwasserstoffelektrode angegeben, wobei deren Potential per Definition Null gesetzt ist. Eine Berechnung des Elektrodenpotentials außerhalb von Standardbedingungen kann mit der von Nernst aus den Gesetzen der chemischen Thermodynamik hergeleiteten Gleichung (10) erfolgen [77].

$$f = f^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}^0}} \quad (10)$$

Die für Berechnungen bei der Standardtemperatur von $T = 298,15 \text{ K}$ gebräuchliche Gleichung (11) ergibt sich durch Einsetzen der Naturkonstanten, der Metallaktivität von 1 und die Umrechnung vom natürlichen in den dekadischen Logarithmus aus Gleichung (10).

$$f = f^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg a_{\text{Me}^{z+}} \quad (11)$$

3.2.2 Polarisation und Überspannung an der stromdurchflossenen einfachen Elektrode

Wird der Phasengrenze Metall/Elektrolyt von außen eine Potentialdifferenz aufgeprägt, so läuft eine Reaktionsrichtung bevorzugt ab. Ein negatives Potential an der Metallelektrode führt zu einem verstärktem Übertritt von Metallionen aus dem Elektrolyten durch die Phasengrenze, der die Reduktion zu Metallatomen und deren Einbau ins Metallgitter folgen [76]. Die bei diesem Vorgang auftretenden Hemmungen werden als Überspannungen bezeichnet, Tabelle 2.

Tabelle 2: Überspannungsarten an der stromdurchflossenen einfachen Elektrode

Name der Überspannung	Hemmung durch:
h_D Diffusionsüberspannung	Verarmung bzw. Anreicherung von Ionen in einer Diffusionsschicht an der Phasengrenze aufgrund der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit
h_R Reaktionsüberspannung	der eigentlichen Elektrodenreaktion vor- oder nachgelagerte Reaktionen, wie z.B. De-/Hydratations- und Komplexbildungs-/zerfallsreaktionen
h_K Konzentrationsüberspannung	Summe aus Diffusions- und Reaktionshemmung
h_{ct} Durchtrittsüberspannung	endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze Metall/Elektrolyt, Potentialschwelle
h_{Kr} Kristallisationsüberspannung	Oberflächendiffusion der Ad-Atome und Einbau ins Kristallgitter
h_G Gesamtüberspannung	Summe der vorgenannten Prozesse

3.2.3 Ionentransportmechanismen

In der Praxis der galvanischen Metallabscheidung erfolgt der Nachtransport von umgesetzten Ionen aus dem Elektrolytinneren zur Elektrodenoberfläche durch folgende, sich überlagernde Prozesse [76], [80]: Diffusion, Konvektion, Migration.

Ist die Triebkraft des Stofftransports ein Konzentrationsunterschied des betrachteten Stoffes in benachbarten Volumenelementen, handelt es sich um Diffusion. Sie ist immer in Richtung von höherer zu niedrigerer Stoffkonzentration gerichtet, der Stofffluss ist proportional dem Konzentrationsgradienten und kann mit dem 1. Fickschen Gesetz, Gleichung (12), beschrieben werden.

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{dc}{dx} \quad (12)$$

Ohne weitere Transportmechanismen würde sich bei fortlaufender Metallabscheidung eine Diffusionsgrenzschicht vor der Katode, gekennzeichnet durch eine Verarmung an Metallionen, immer weiter in den Elektrolyten ausdehnen.

Konvektion ist der Stofftransport aufgrund eines Austausch von Volumenelementen durch mechanische Einwirkung. Dabei wird zwischen natürlicher Konvektion, hervorgerufen durch Dichteunterschiede, und erzwungener Konvektion, z.B. durch Rührung, Probenbewegung, Ultraschall, Anströmen oder Gasblasen, unterschieden. Die Konvektion bewirkt eine annähernd konstante Metallionenverteilung im Elektrolytvolumen. In [81] ist eine ausführliche Darstellung zu Berechnungsmodellen für den konvektiven Stofftransport in der Galvanotechnik enthalten.

Die Bewegung von elektrisch geladenen Teilchen in einem äußeren elektrischen Feld wird als Migration bezeichnet. Die Ionengeschwindigkeit hängt neben dem Potentialgradienten von der Ionenmobilität ab, Gleichung (5), die ihrerseits mit der Ionenleitfähigkeit beschrieben werden kann [82], Gleichung (13).

$$v = m_e \cdot E = \frac{I}{F} \cdot E \quad (13)$$

Im Fall der Metallabscheidung aus einem Elektrolyten mit hohem Leitsalzüberschuss trägt die Migration nur vernachlässigbar klein zum Stofftransport bei.

Direkt vor einer planen, makroskopischen, stromdurchflossenen Phasengrenze Metall/Elektrolyt bildet sich eine Diffusionsschicht aus, die zwar in ihrer Dicke durch eine erzwungene Konvektion beeinflussbar ist, jedoch nie ganz Null erreichen kann. Hierbei beträgt die Dicke δ_N dieser Nernstschen Diffusionsschicht bei laminarer Strömung etwa 1/10 der Prandtlschen Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} [72], [83]. Der Konzentrationsgradient der Metallionen in dieser Diffusionsschicht ist proportional der

Stromdichte. Je stärker die Hydrodynamik vor der Elektrode wirkt, siehe Fall II in Bild 8, desto dünner ist die Diffusionsschicht und desto höhere Grenzstromdichten, Gleichung (14), bzw. Stromdichten bei gegebener Metallionenkonzentration an der Phasengrenzfläche sind erreichbar.

$$j_{Gr} = z_m F D \frac{c_0}{d_N} \quad (14)$$

(Voraussetzung: die Elektrodenkinetik ist nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt)

Die Grenzstromdichte ist erreicht, wenn alle antransportierten Metallionen sofort in den Niederschlag eingebaut werden. Der Faktor z_m enthält außer der Wertigkeit die Überföhrungszahl des Metallions. Er betrögt für zweiwertige Ionen mindestens zwei (kein Migrationseinfluss, großer Leitsalzüberschuss) und maximal vier (maximaler Migrationseinfluss, kein Leitsalz). Wird der Antransport der Ionen nur durch die Diffusion gewährleistet, ($z_m = z$) spricht man von der Diffusionsgrenzstromdichte.

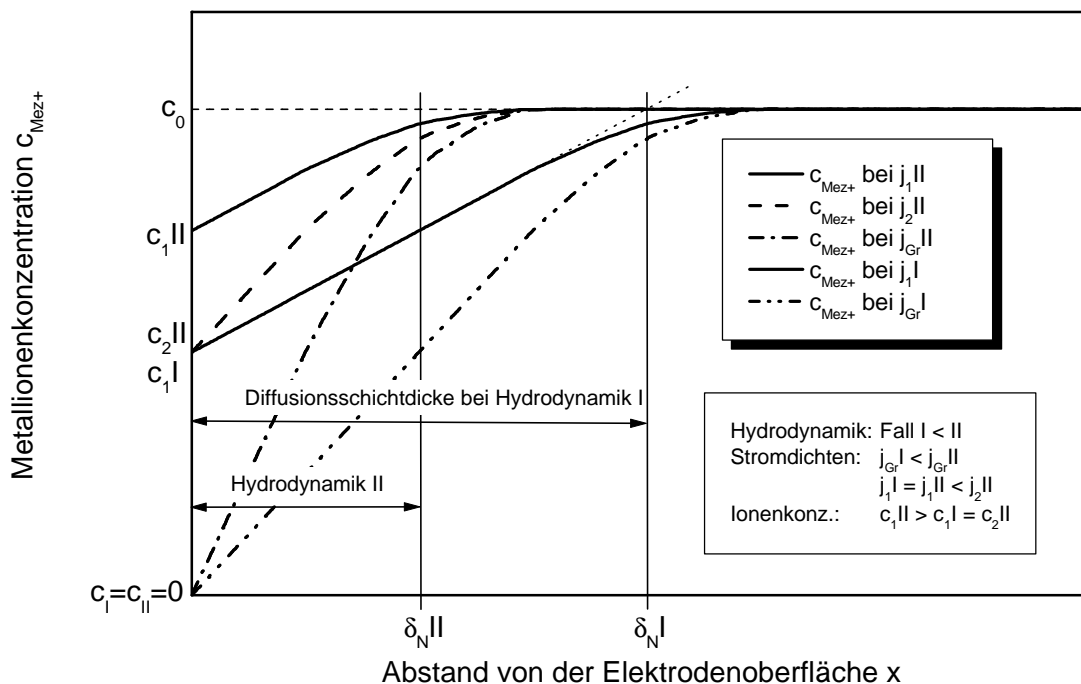


Bild 8: Skizze der Metallionenkonzentration in der Diffusionsschicht vor einer katodisch strombelasteten Metallelektrode

3.2.4 Mechanismus der elektrolytischen Metallabscheidung

Eine vereinfachte Vorstellung zum Mechanismus der katodischen Metallabscheidung skizziert Bild 9.

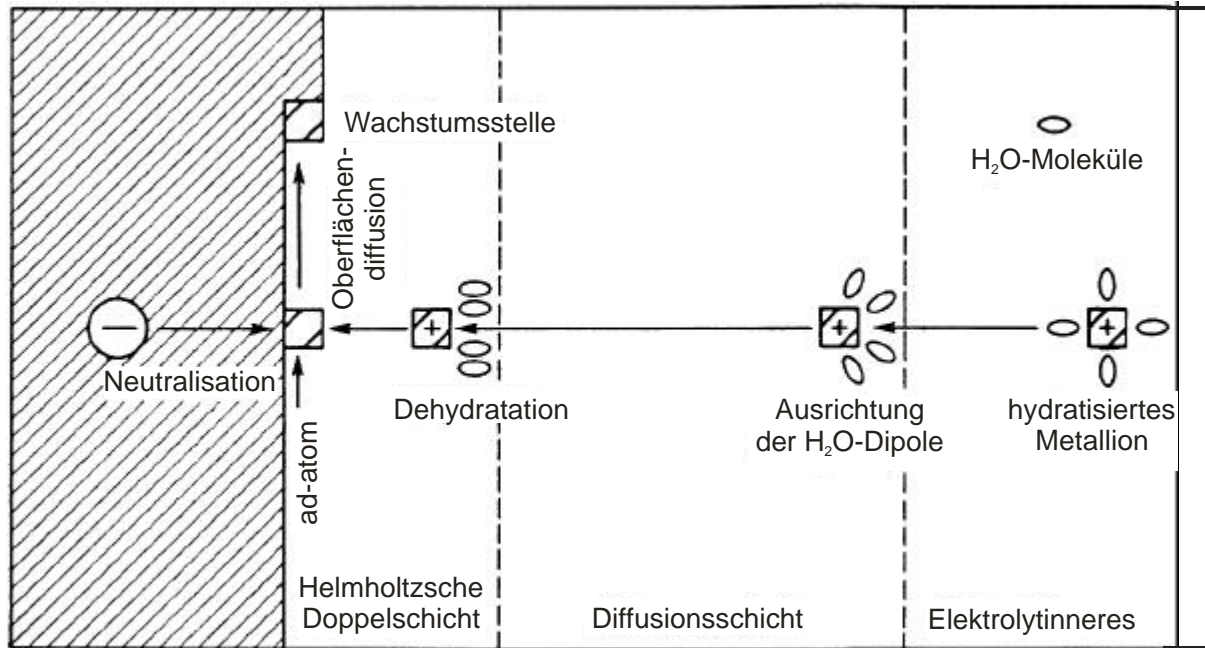


Bild 9: Skizze zum Mechanismus der katodischen Metallabscheidung [72], [84]

Einfache Metallsalze bilden in wässriger Lösung hydratisierte Metallionen, deren Konzentration, hervorgerufen durch Konvektion im Elektrolytvolumen, als konstant angenommen werden kann. Ein abzuscheidendes Metallion trifft vor der Katode auf die Diffusionsschicht, in der es nur noch aufgrund eines Konzentrationsgradienten zur Katodenoberfläche transportiert wird (Diffusionsüberspannung). Die hier vorherrschende elektrische Feldstärke führt zu einer Ausrichtung der Wasserdipole. Eine vollständige Dehydratation des Metallions (Reaktionsüberspannung) erfolgt erst im viel stärker ausgeprägten elektrischen Feld der Helmholtz'schen Doppelschicht. Da deren Dicke nur etwa 1 nm beträgt, ergeben sich bei den bekannten Spannungsabfällen von größenordnungsmäßig 1 V Feldstärken von bis zu 10^9 V/m [72], [76]. Das Metallion tritt anschließend durch die Doppelschicht, wird an der Katodenoberfläche entladen und zunächst adsorbiert (Durchtrittsüberspannung). Dieses ad-Atom diffundiert zu einer energetisch günstigen Wachstumsstelle (Wachstumstheorie nach Kossel und Stranski, [85], [86]) und wird in das Kristallgitter der Katode eingebaut. Zur Berechnung der dabei wirksamen Kristallisationsüberspannung kann die Nernstsche Gleichung (10) auf die Aktivität der ad-Atome bei Stromfluss und im Gleichgewichtsfall angewendet werden [87], Gleichung (15).

$$h_{Kr} = -\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{Me}(i)}{a_{Me}} \quad (15)$$

Eine ausführliche Darstellung der Keimbildung und des Keimwachstums unter den Bedingungen der Elektrokristallisation findet sich in [72] und [88]. Zusammenfassend wird die Regel aufgestellt, dass mit zunehmender Polarisierung die 3D-Keimzahldichte steigt, da die 3D-Keimbildungsarbeit sinkt und die Kristallitgröße entsprechend abnimmt. Es werden jedoch auch Ausnahmen von dieser Regel erörtert.

Polarisationssteigernd wirken i.A.:

- Inhibitoren,
- eine Verringerung der Konzentration an abscheidbaren Metallionen,
- die Erhöhung der Abscheidestromdichte,
- die Absenkung der Temperatur und
- die Verringerung der Hydrodynamik vor der Elektrode.

3.2.5 Einfluss der Inhibition auf die Kristallisation

Inhibitoren beeinflussen die Gesamtüberspannung bei der galvanischen Abscheidung und sind oft Ursache für eine starke Polarisierung [72]. Dabei wirken nicht nur Elektrolytbestandteile, wie z.B. organische oder kolloide Substanzen, inhibierend, sondern auch Reaktionsprodukte der Elektrodenreaktionen, wie Wasserstoff oder Metallhydroxid (sekundäre Inhibition). Der Elektrolytzusatz von nanoskaligen Partikeln im Größenbereich von organischen Molekülen lässt bei entsprechender Belegung der Katode mit diesen Partikeln ebenfalls eine Inhibitorwirkung und somit einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten vermuten.

Bei sehr starker Belegung der Oberfläche mit Inhibitoren kommt es zu einer lokalen Stromdichteerhöhung aufgrund der verkleinerten lokalen Oberfläche. Eine Tendenz zur Verringerung der 3D-Keimbildungsarbeit aufgrund erhöhter Polarisierung ist jedoch nur bei „mittlerer und starker“ Inhibition zu beobachten. Eine „schwache“ Inhibition hingegen hemmt die 1D- und 2D-Keimbildung und fördert das Kristallwachstum, da die zur Keimbildung notwendige Aktivierungsenergie offenbar nicht aufgebracht wird.

Im Bereich mäßiger Inhibition entwickelt sich ein basisorientierter Reproduktionstyp (BR-Typ) nach *Fischer* [72], [89]. Wird die Inhibition verstärkt, durchläuft der Kristallisationsprozess einen Übergangsbereich, in dem sich Kristallzwillinge (Z-Typ) ausbilden können. In Tabelle 3 sind in kubisch flächenzentrierten Kristallen rechnerisch mögliche Primär- und Sekundärzwillingsorientierungen zusammengefasst.

Tabelle 3: Übersicht über für kubisch flächenzentrierte Kristalle kristallographisch mögliche Zwillingsorientierungen [75]

$[uvw]_{\text{Basis}}$	$[uvw]_{z1}$	$[uvw]_{z2}$
[100]	[221]	[211], [744], [841]
[110]	[110] [411]	[110], [411] [110], [877], [11.54]
[111]	[111] [511]	[111], [511] [111], [11.11.1], [13.75]
[211]	[211] [552] [721]	[211], [552], [721] [211], [19.11.2], 22.11 [211], [14.13.11], [17.14.1], [19.10.5]

Bei weiter steigender Inhibition entsteht eine feldorientierte Kristallanordnung, die gewöhnlich eine weit ausgeprägtere Vorzugsorientierung als ein arteigener BR-Typ besitzt, man spricht vom feldorientierten Texturtyp (FT-Typ), wobei häufig eine Fasertextur vorliegt. Der unorientierte Dispersionstyp (UD-Typ) entsteht schließlich bei sehr starker Inhibition. Ein spezieller Wachstumstyp entsteht bei rhythmisch lamellarem Kristallwachstum (RL-Typ). Ursache hierfür können durch Anwesenheit von Additiven hervorgerufene oszillierende Reaktionen sein [73].

Elektrodenpotential (somit Stromdichte) und pH-Wert sind die Haupteinflussfaktoren auf die Vorzugsorientierung bei der Ausbildung einer Fasertextur während Abscheidungen aus einem Watts-Elektrolyten [73]. Bild 10 skizziert 5 Bereiche der Faserorientierung in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen. Die Fasertextur wird durch die Orientierung der am schnellsten wachsenden Kristallite bestimmt. Dabei wirkt eine unterschiedliche Inhibition an den Wachstumsflächen der Kristallite als Selektionsmechanismus. Die [100] Textur wurde als frei wachsende Form gefunden, während die anderen Vorzugsorientierungen an Reaktionsprodukte infolge der Wasserstoffmitabscheidung, die wiederum von Elektrodenpotential und pH-Wert abhängt, wie folgt gekoppelt sind [73]:

- adsorbierte Wasserstoffionen stabilisieren die [110] Orientierung,
- molekularer Wasserstoff fördert eine [210] Orientierung,
- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ inhibiert das Wachstum aller Orientierungen außer [211].

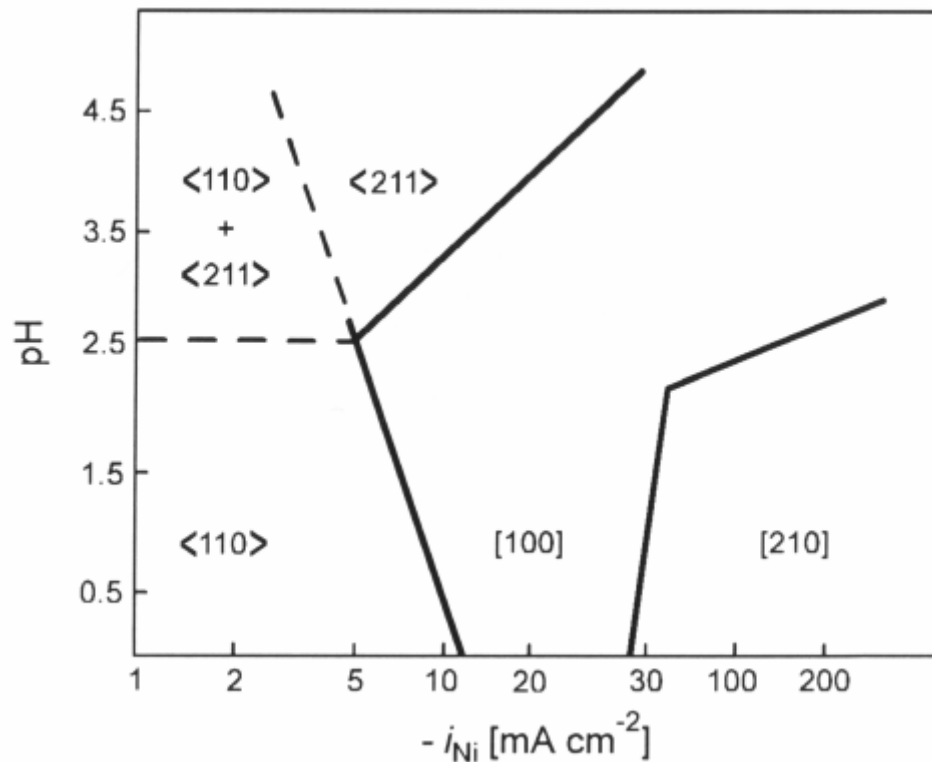


Bild 10: Bereiche von verschiedenen Vorzugsorientierungen der Fasertextur bei der Nickelabscheidung aus einem Watts-Elektrolyten in Abhängigkeit von Stromdichte und pH-Wert [74]

3.2.6 Abscheidung von Nickel

1916 veröffentlichte Watts [90] eine Zusammensetzung für einen Nickelelektrolyten, wie sie leicht modifiziert lange Zeit technisch genutzt wurde [91].

- 240 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Nickellieferant)
- 20 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Anodenlöslichkeit)
- 20 g/l H_3BO_3 (Puffern des pH-Werts)

Dieses einfache, überschaubare Elektrolytsystem ohne Zusätze zur Einebnung und Glanzbildung, dessen Abscheidungsmechanismus bereits intensiv untersucht ist, soll in dieser Arbeit zur Erforschung der Wirkung von nanoskaligen Partikeln auf Abscheidung und Schichteigenschaften dienen.

Aufgrund steigender technologischer Anforderungen, wie höhere Arbeitsstromdichten und geringere innere Spannungen, wurden weitere Nickelelektrolyte entwickelt. Ein Beispiel sind Sulfamatelektrolyte. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Wasserlöslichkeit aus, d.h. es können Lösungen mit einem sehr hohen Metallionen-

gehalt hergestellt werden. Mit solchen hochkonzentrierten Lösungen sind sehr hohe Diffusionsgrenzstromdichten und damit auch hohe Arbeitsstromdichten erzielbar, was zu einer erheblichen Verkürzung der bei galvanischen Verfahren notwendigen Expositionszeiten führt [92]. Im Vergleich zu Watts-Nickelschichten weisen Schichten, die aus Nickelsulfamatelektrolyten abgeschieden sind, deutlich geringere innere Spannungen und vergleichsweise höhere Härtewerte auf [93].

Auf die Bedeutung des pH-Wertes während der Nickelabscheidung bei behindertem konvektiven Stofftransport, z.B. in Mikrostrukturen, macht [76] aufmerksam. Da während der Nickelabscheidung immer Wasserstoff mit abgeschieden wird, kann der pH-Wert im Diffusionsfilm vor der Katode erheblich höher als im Elektrolytinneren sein. Die Folge einer zu geringen Wasserstoffionenkonzentration ab pH-Werten zwischen 5 und 6 ist die kolloidale Fällung der Nickelkationen als Hydroxid. Der Einbau dieses Hydroxids in den Nickelniederschlag führt zur Versprödung der Schichten. Zum Gegensteuern kann jedoch der pH-Wert im Elektrolytinneren nicht beliebig abgesenkt werden, da im Watts-Elektrolyt bei $\text{pH} < 3$ die Stromausbeute stark abfällt [94].

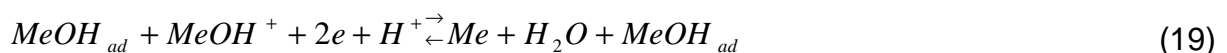
In [92] wird die Theorie zur Nickelabscheidung zusammenfassend beschrieben. Obwohl keine einwertigen Ionen existieren, ist eine einfache, direkte Durchtrittsreaktion nur bei pH-Werten $< 1,5$ wahrscheinlich. Bei höheren pH-Werten sprechen alle elektrochemischen Untersuchungen dagegen. Aus diesem Grund muss der Mechanismus bei höheren pH-Werten komplexer verlaufen. Es werden zur Zeit drei Mechanismen unterschieden:

1. Mechanismus nach Bockris [95]



2. Mechanismus nach Lorenz, Fischer, Heusler [72]

Die ersten beiden Schritte (16) und (17) verlaufen wie beim Mechanismus nach Bockris. Es wird dabei angenommen, dass die MeOH_{ad} eine katalytische Wirkung besitzen (19).



3. Mechanismus nach Matulis [96]

Während die vorangegangenen zwei Mechanismen eine relative Allgemeingültigkeit für Eisen, Nickel und Kobalt besitzen, wurde dieser Mechanismus vorwiegend für Nickel formuliert. Die ersten zwei Schritte (16) und (17) erfolgen analog der Mechanismen 1 und 2. Bei der Entladung wirkt das H_{ad} katalytisch (20).



Die Abscheidung beginnt immer mit dem vorgelagerten Schritt der Wasserstoffentwicklung, H_{ad} ist also immer vorhanden, ist aktiv und könnte entsprechend reagieren. Es ist denkbar, dass in Abhängigkeit von den gegebenen Bedingungen jeweils einer der drei Mechanismen vorherrscht, da für keinen der drei Mechanismen eine Allgemeingültigkeit für alle Abscheidungsbedingungen nachgewiesen werden konnte.

3.3 Dispersionsabscheidung

3.3.1 Abscheidungen aus Dispersionselektrolyten

Galvanische Dispersionsschichten gehören zu den Kompositschichten, welche aus einer metallischen Matrix (Metall bzw. Legierung) und einer zweiten, feinverteilten, zumeist nichtmetallischen Komponente bestehen. Die Eigenschaften der Dispersionsschichten werden hierbei durch die Eigenschaften und die Wechselwirkungen von Matrix und disperser Phase bestimmt. Oft werden feste, doch noch zähe Matrices mit harten Partikeln kombiniert. Der genaue Reaktionsmechanismus der Koabscheidung beider Phasen ist noch nicht vollständig geklärt, lässt sich aber formal in vier Schritte einteilen [97]:

- Freisetzen der Teilchen aus Teilchenkoagulaten
- Teilchentransport zur wachsenden Metalloberfläche
- Adhäsion der Teilchen an der Metalloberfläche
- Umwachsen der Teilchen durch das Matrixmetall

Die technologische Umsetzung der elektrolytischen Abscheidung von Dispersionsschichten basiert auf zwei Prinzipien. Zum einen können kleinere, leichtere Partikel im Elektrolyten dispergiert und durch mechanische Bewegung, Lufteinblasen oder Zugabe organischer Zusätze in Schwebelage gehalten, zur Katode bewegt und in die

Schicht eingebaut werden (Dispergiervverfahren). Zum anderen müssen größere, schwerere Partikel die Möglichkeit haben, auf die Katode aufzusinken oder müssen über ein Festbett inkorporiert werden. Der Übergang zwischen beiden Verfahrensvarianten ist fließend.

3.3.2 Partikeltransport im Dispersionselektrolyten

- Gravitation

Zusätzlich zu den Transportmechanismen der Ionen (Abschnitt 3.2.3) ist der Einfluss der Gravitation auf die Partikel in Flüssigkeiten zu diskutieren. Die Sedimentationsgeschwindigkeit steigt, je größer Partikel bzw. Agglomerate sind und je höher deren Dichte gegenüber der Flüssigkeit ist. Dem entgegen wirken kann eine elektrostatische Stabilisierung (Abschnitt 3.1.3). So gelingt es in Keramiksclickern, die Partikelsedimentation zu verhindern, obwohl oft große und schwere Partikel vorliegen. Weiterhin ist bei hinreichend kleinen und leichten Partikeln die Gravitationswirkung so gering, dass z.B. Latexkügelchen (Malvern-Kalibrierstandard 205 nm) keine Sedimentationsneigung in wässrigen Lösungen zeigen.

Teilweise beruhen Dispersionsabscheidungen mit Partikeln im μm – Maßstab auf der gravitationsbedingten Sedimentation der Partikel auf der Katode und dem anschließenden Umwachsen mit Metall (Abschnitt 3.3.1). Z.B. kann auf rotationssymmetrischen Bauteilen der Partikelgehalt und die –verteilung in einer Chemisch-Nickel-Schicht über den zeitlichen Ablauf der konvektiven Aufwirbelung der Partikel durch kurzzeitig eingeblasene Luft und der folgenden längeren Sedimentationsphase auf den langsam drehenden Bauteilen gesteuert werden [98].

- Migration

In [99] und [100] wird von einer elektrophoretischen Abscheidung (EPD) von verschiedenen keramischen und metallischen Pulvern auf katodisch geschalteten Substraten berichtet (Al_2O_3 , YSZ/ ZrO_2 , SiC, Al). Die Migration der durch spezielle Zusätze mit einem hohen Zetapotential ausgestatteten Partikel erfolgt bei Feldstärken bis zu 100 V/cm in einer Alkohol-Wasser-Mischung mit geringer Ionenstärke und somit niedriger Leitfähigkeit. In einem zur Metallabscheidung geeigneten Elektrolyten liegen jedoch Ionen vor, die eine um mehrere Zehnerpotenzen höhere spezifische Ladung bezogen auf ihre Masse haben, so dass eine Migration von

Partikeln nahezu ausgeschlossen ist. Des Weiteren erreicht die elektrische Feldstärke in den sehr gut leitfähigen Metallelektrolyten nur sehr geringe Werte, die einen Partikeltransport durch Migration unwahrscheinlich erscheinen lassen. Die oft zitierten „zum elektrophoretischen Transport geeigneten sehr hohen Feldstärken“ [101], [102], [103] vor der Katode resultieren aus der bei der Feldstärkeberechnung benutzten Durchtrittsüberspannung bezogen auf quasi einen Ionendurchmesser. Somit besitzt dieses „elektrische Feld“ keine genügende räumliche Ausdehnung und steht nicht für eine Partikelmigration zur Verfügung.

- Diffusion

Ein zur Partikeldiffusion notwendiger Konzentrationsgradient ist auch in Partikelsuspensionen denkbar, z.B. wenn sphärische Latexpartikel vorsichtig ohne Rührung in Leitsalzlösung gegeben werden. Jedoch werden bei größeren Partikeln oder Agglomeraten ($> 1 \mu\text{m}$) die Gravitation und konvektive Durchmischung den Diffusionseffekt stark überlagern. Es ist keine Literaturquelle bekannt, die einen Diffusionskoeffizienten für Partikel in Flüssigkeiten aufführt. Ein Durchqueren der Prandtlischen Strömungsgrenzschicht könnte kleineren Partikeln ($< 1 \mu\text{m}$) durch die Brownsche Molekularbewegung gelingen. Celis bezeichnet diesen Transportschritt durch die hydrodynamische Grenzschicht als Diffusion [103], [104].

- Konvektion

Als die effektivste Methode des Partikeltransportes ist die Konvektion anzusehen. Bei Partikeln bzw. Agglomeraten mit geringer Dichte und kleinen Abmessungen wird die natürliche Konvektion trotz wirkender Gravitation für eine ausreichende Durchmischung der Suspension sorgen. Ab einer individuellen Grenze der Dichteunterschiede zwischen Flüssigkeit und Partikeln und der Partikelgröße verhindert eine erzwungene Konvektion die Sedimentation.

Der konvektive Transport der Partikel zur zu beschichtenden Oberfläche überschreitet wesentlich deren Möglichkeit zur Adhäsion und zum Einbau der Partikel durch Umwachsen mit Matrixmetall [105]. Denkbar ist, dass die Prandtlische Strömungsgrenzschicht hierbei von den auf die Katode hin beschleunigten Partikeln aufgrund deren Trägheit durchquert und ein Anteil durch Adhäsion bis zum Einbau in die Matrix gehalten wird.

3.3.3 Partikeleinbau

Ein Modell für die Dispersionsabscheidung von sphärischen „non-Brownian“ Partikeln ($< 1 \mu\text{m}$) wird in [106] vorgestellt. Zur Vorhersage der Einbaurrate muss geklärt werden, wie die Partikel und Metallionen an die Katodenoberfläche gelangen und wie sie dort gehalten werden. Auf Grundlage der Erkenntnisse der Fluidodynamik und Kolloidchemie können aus dem 2. Newtonschen Gesetz die Flugbahnen der Partikel und somit die Anzahl der die Katode erreichenden Partikel vorausgesagt werden. Dabei sind verschiedene auf den Partikel wirkende Kräfte zu berücksichtigen Bild 11.

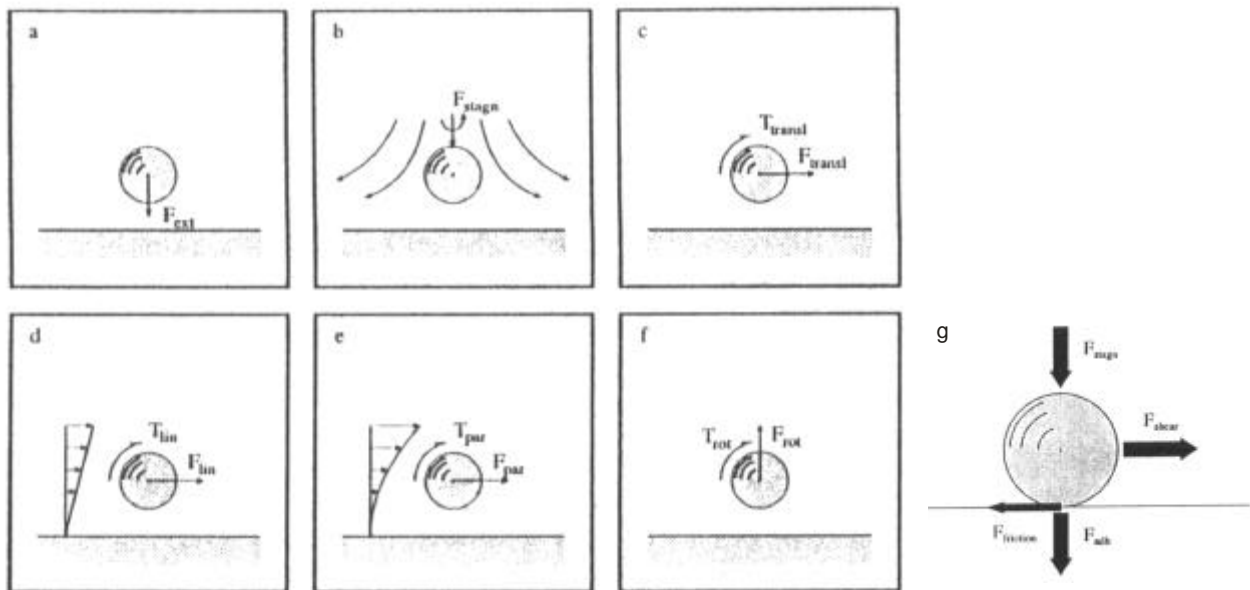
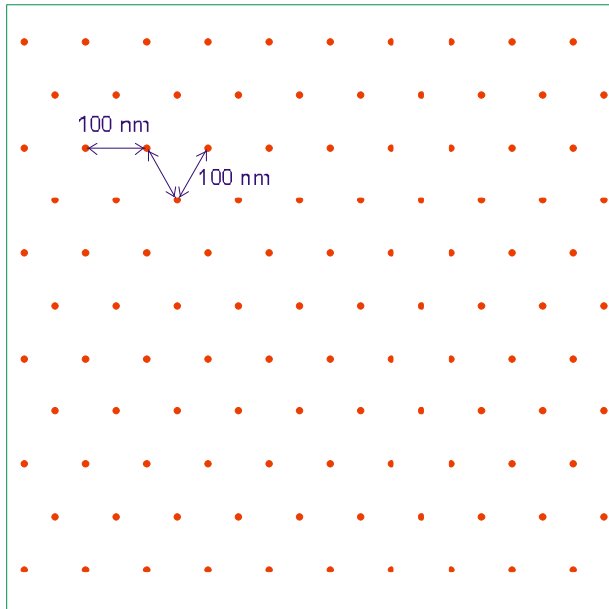


Bild 11: Wirkungen von hydrodynamischen Kräften auf Partikel in der Nähe einer Elektrode [106]; a) Partikel bewegt sich in Normalenrichtung zur Oberfläche aufgrund einer externen Kraft; b) stationärer Partikel im Punkt stagnierender Strömung; c) Partikel bewegt sich parallel zur Oberfläche, d) stationärer Partikel in einem linearen Scherfluss; e) stationärer Partikel in einem parabolischen Scherfluss; f) Partikel rotiert um eine zur Oberfläche parallelen Achse; g) Kräfte auf einen Partikel an einer ebenen Oberfläche

Die Gültigkeit dieses Modells konnte für sphärische Modellpartikel aus Polystyren bei Abscheidungsversuchen mit Kupfer nachgewiesen werden [107].

Um einen optimalen Dispersionshärtungseffekt zu erzielen, müssen die Abstände der Teilchen untereinander etwa 100 nm betragen und die eingelagerten Partikel Durchmesser von ca. 10 nm aufweisen [108]. Eine Skizze zur Abschätzung des hierfür notwendigen Partikelgehaltes in der Dispersionsschicht ist in Bild 12 dargestellt. Bei einem betrachteten Schichtausschnitt von $1 \mu\text{m}^2$ und der Annahme,

dass die Näherung nach Gleichung (21) auch ins Volumen fortgesetzt gilt, ergibt sich eine geschätzte Partikeleinbaurrate von 0,86 %_{Vol.} bei Verwendung von nanoskaligen Partikeln.



Beispiel:

Fläche von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ mit 110 Partikeln

$$\begin{aligned} & \text{Partikeleinbaurrate } [\%_{\text{area}}] \\ &= (A_{\text{Partikel}} \cdot N_{\text{Partikel}}) \cdot 100 / A_{\text{Schicht}} \\ &\approx \text{Partikeleinbaurrate } [\%_{\text{vol.}}] \end{aligned}$$

In dem hier dargestellten Beispiel beträgt die Einbaurrate der Partikel nur 0,86 %_{Vol.}

Bild 12: Skizze zur Abschätzung der optimalen Partikeleinbaurrate für eine Dispersionshärtung (10 nm-Partikel im Abstand von 100 nm, $P_V = 0,86 \%$)

$$P_A = \frac{\mathbf{p} \cdot r^2 \cdot N_P}{A_S} \cdot 100 \% \quad (21)$$

Gegenüber herkömmlichen Dispersionsschichten, abgeschieden aus Elektrolyten mit mehreren 100 g mikroskaligen Partikeln und erzielten Einbauraten bis teilweise 50 %_v, erscheint dies sehr wenig. Aufgrund der wesentlich größeren spezifischen Oberfläche von nanoskaligen Partikeln und damit verbundener viel höheren Teilchenanzahl pro Gewichtseinheit kann jedoch auch nur ein Bruchteil als Einwaage im Elektrolyten suspendiert werden. Der Partikelanteil am Gesamtvolumen des Dispersionselektrolyten ist dann ebenfalls um diesen Faktor geringer. Beispielsweise ergibt die Zugabe von $m_P = 33 \text{ g TiO}_2$ mit der Dichte $\rho = 3,8 \text{ g/cm}^3$ zu 1 l Elektrolyt ($V_E = 1000 \text{ cm}^3$) einen Partikelgehalt von 0,86 %_{Vol.}, Gleichung (22).

$$P_{V_E} = \left(1 + V_E \frac{\mathbf{r}}{m_P} \right)^{-1} \cdot 100 \% \quad (22)$$

3.4 Vergleich zwischen makroskopischen Substraten und Mikrostrukturen

3.4.1 Diffusion an Mikroelektroden

Als Mikroelektroden werden Katoden mit Abmessungen im Mikrometerbereich in mindestens einer Dimension bezeichnet [76], die in einem Isolator eingebettet sind [2]. Die an makroskopischen Elektroden geltende Annahme, die Werkstückabmessungen seien groß gegenüber der Diffusionsschichtdicke, ist hier nicht mehr gültig. Der Stofftransport während der Metallabscheidung wird zu einer Funktion der Elektrodenabmessungen, da die mittlere Diffusionsschichtdicke größer als die Abmessung der Elektrode sein kann. Methoden zur Simulation des Stofftransportes in Abhängigkeit der geometrischen Parameter Elektrodengröße, Elektrodenabstand und mittlere Diffusionsschichtdicke werden in [81] vorgestellt. Es wird ein Überhöhungsfaktor eingeführt, der das jeweilige Verhältnis der mittleren Diffusionsgrenzstromdichte an der aufgeteilt isolierten Fläche zur Diffusionsgrenzstromdichte bei einer geschlossenen Fläche angibt, Gleichung (23). d_{N0} und d_{Ni} sind die mittleren Diffusionsschichtdicken bei makroskopischer und aufgeteilt isolierter Elektrode.

$$f_{\ddot{U}} = \frac{j_{Gr\ddot{U}}}{j_{Gr0}} = \frac{d_{N0}}{d_{Ni}} \quad (23)$$

Während an einer planen, makroskopischen Elektrode ein lineares Diffusionsfeld ausgebildet wird (Abschnitt 3.2.3), überwiegt bei sehr kleinen Elektrodenflächen die Seitendiffusion. Es bildet sich ein sphärisches, nichtlineares Diffusionsfeld aus, Bild 13. Es diffundieren pro Zeiteinheit mehr Metallionen zur Mikroelektrode und es wird eine höhere Grenzstromdichte erreicht [76], Gleichung (24).

$$j_{Gr} = 4zFD \frac{c_0}{r_E} \quad (24)$$

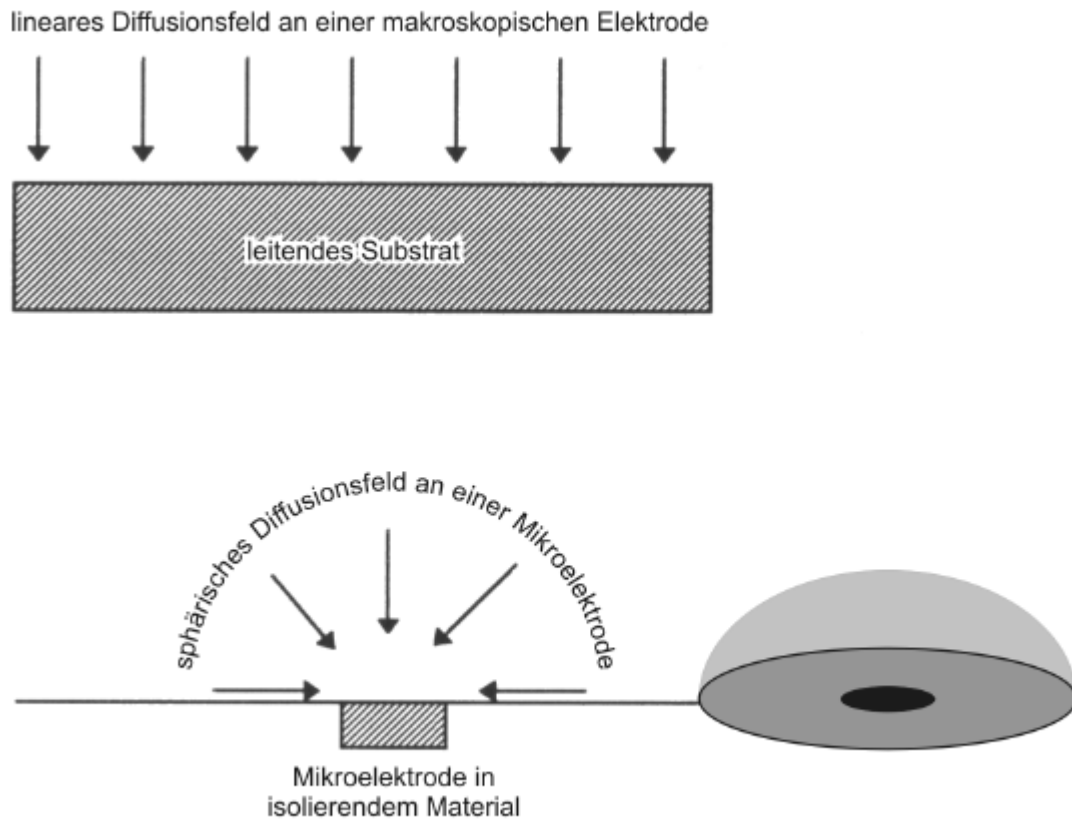


Bild 13: Schematische Darstellung der Diffusionsfelder einer Mikroelektrode im Vergleich zu einer planen, makroskopischen Elektrode [2], [76]

Liegen die Mikroelektroden zu dicht beieinander, überlappen sich die einzelnen Diffusionsfelder. Der Grenzfall (Mikroelektrodenabmessung \gg isolierende Zwischenflächen) führt zum bekannten linearen Diffusionsfeld, Bild 14.

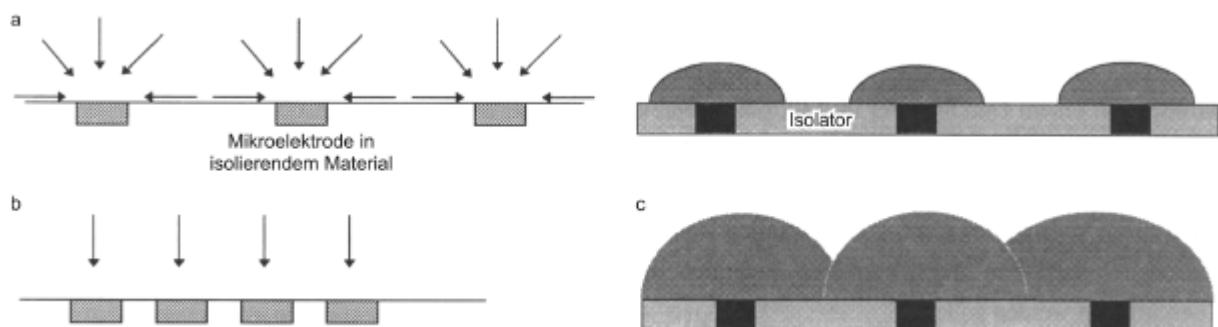


Bild 14: Schematische Darstellung der Diffusionsfelder einer Mikroelektrodenanordnung [2], [76]; a) ohne; b) mit gegenseitiger Beeinflussung; c) Beeinflussung nach zeitlich fortschreitender Entwicklung der einzelnen Diffusionsfelder

Besteht ein Array von Mikroelektrodenanordnung nicht aus identischen Elektrodenflächen, entstehen an den einzelnen Mikroelektroden unterschiedliche Stofftransportverhältnisse. Messungen der Grenzstromstromdichte führen dann zu einem integralen Wert [2].

3.4.2 Zurückgesetzte Mikroelektrode

Eine spezielle Form von Mikroelektroden sind zurückgesetzte Elektroden. Bei der Betrachtung der Stofftransportverhältnisse kann vereinfachend von der Hintereinanderschaltung von sphärischer Diffusion in der äußeren Diffusionsschicht und linearer Diffusion im Inneren der Struktur ausgegangen werden [2], Bild 15.

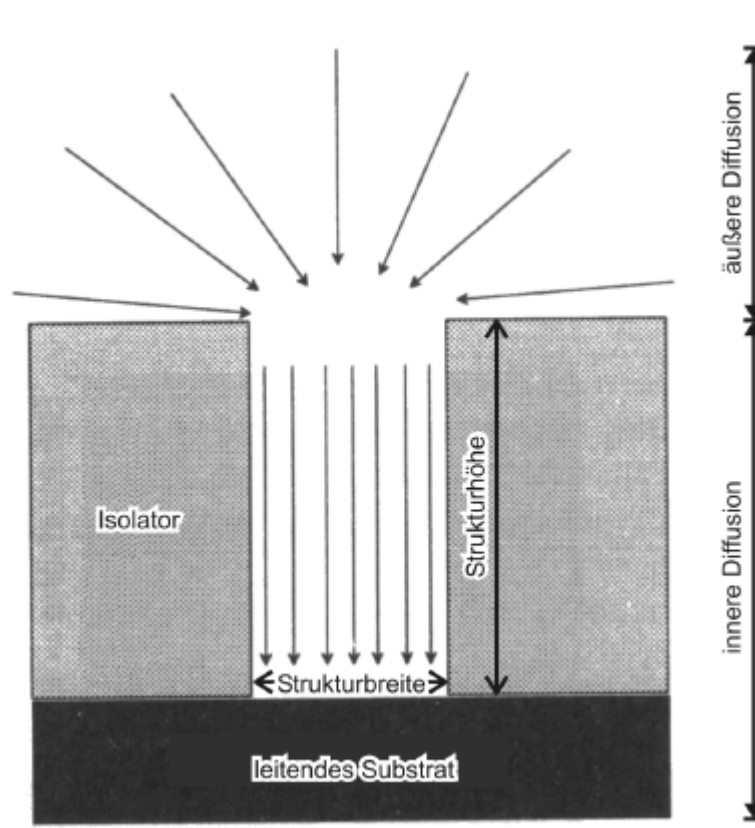


Bild 15: Schematisches Diffusionsfeld an einer zurückgesetzten Mikroelektrode, das Verhältnis von Strukturhöhe zu Elektrodenbreite wird als Aspektverhältnis bezeichnet [2]

Die Diffusionsgrenzstromdichte für eine zurückgesetzte Mikroelektrode ohne äußere Konvektion kann nach Gleichung (25) abgeschätzt werden [76].

$$j_{Gr} = 4zFD \frac{c_0}{4h + p r_E} \quad (25)$$

Bild 16 veranschaulicht die Tatsache, dass die Tiefe der Wirkung von erzwungener Konvektion in einer zurückgesetzten Mikroelektrode nicht nur von der Strömungsgeschwindigkeit und Viskosität sondern auch von den lateralen Abmessungen der Mikroelektrode abhängt. In größeren Strukturen kann durch die eindringende Konvektion Elektrolyt ausgetauscht werden, die Diffusionsschichtdicke ist gering. Ist die laterale Abmessung klein, wird ein Eindringen der Konvektion verhindert. Somit bewirkt das Zurücksetzen der Mikroelektrode eine Ausdehnung der Diffusionsschicht auf die Strukturhöhe. Für diesen Fall kann unabhängig von der äußeren Elektrolytströmung die Gleichung (14) in erster Näherung als Funktion der Strukturhöhe formuliert werden [76], Gleichung (26).

$$j_{Gr} = zFD \frac{c_0}{h} \quad (26)$$

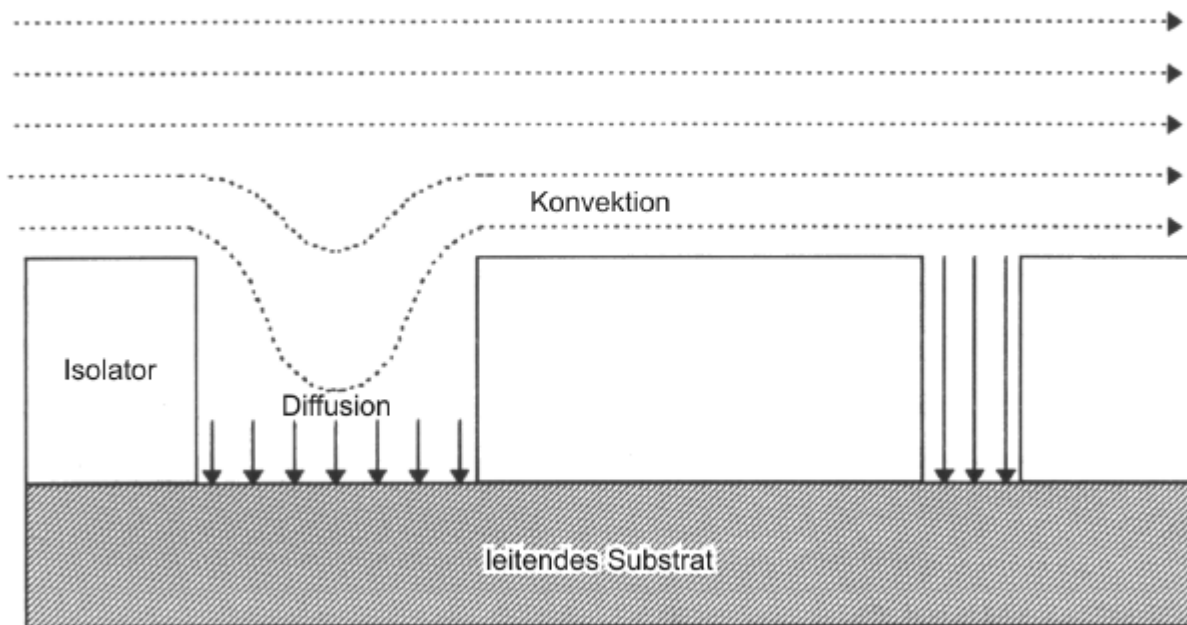


Bild 16: Schematische Darstellung der Stofftransportbedingungen in zurückgesetzten Mikroelektroden mit unterschiedlichen lateralen Abmessungen, die Konvektion dringt unterschiedlich tief ein [76]

Versuche zur Bestimmung der Grenzstromdichte und der Nernstschen Diffusionsschichtdicke an rotierenden Scheiben- und Mikrostrukturelektroden werden in [109] vorgestellt. Sie wurden unter Verwendung eines Redoxelektrolyten ($K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$) nach [110] ausgeführt. Der Vorteil eines Redoxsystems liegt in der nicht vorhandenen Beeinflussung der Katodeneigenschaften durch einen Metallniederschlag, z.B. einer Flächenvariation durch Änderung der Rauheit der wachsenden

Schicht. In Bild 17 sind die ermittelten Nernstschen Diffusionsschichtdicken als Funktion der Drehzahl dargestellt. Die laterale Abmessung der Mikrostrukturen wurde als Parameter gewählt, während die Strukturhöhe konstant bei $350\ \mu\text{m}$ lag.

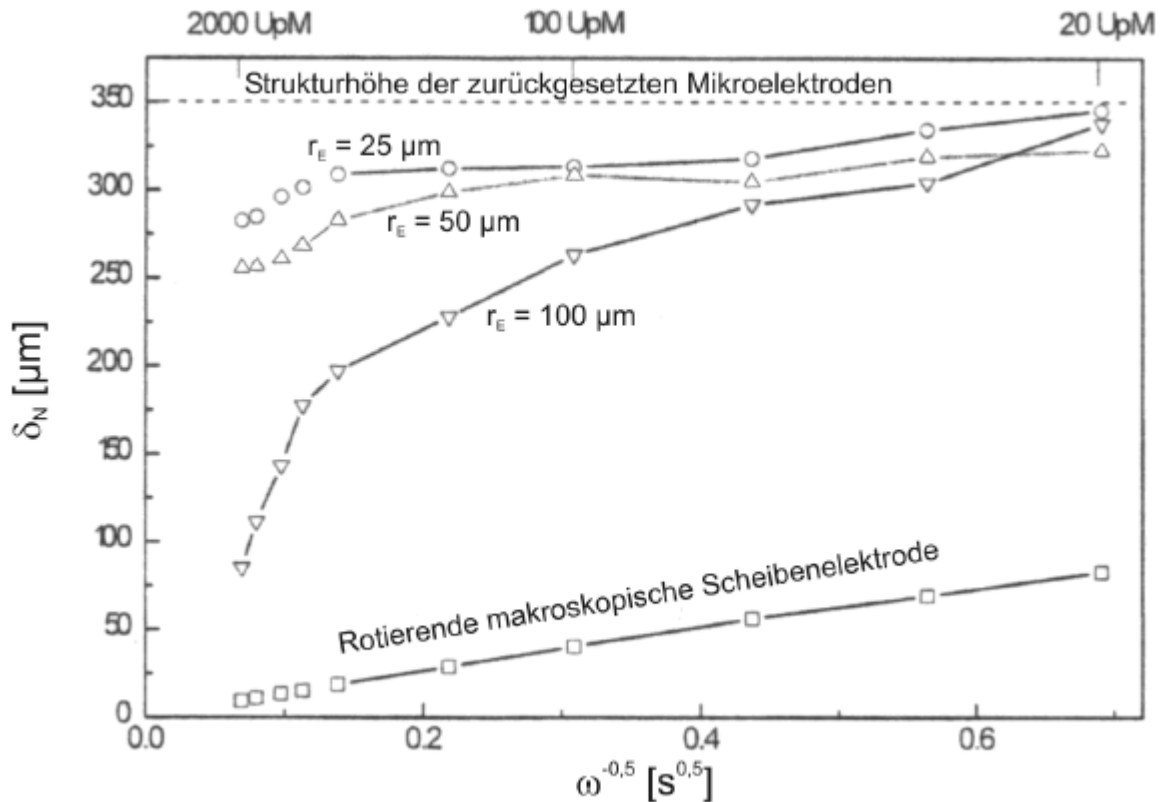


Bild 17: Vergleich der Nernstschen Diffusionsschichtdicke an einer makroskopischen rotierenden Scheibenelektrode mit Ergebnissen an rotierenden Mikrostrukturelektroden mit konstanter Strukturhöhe von $350\ \mu\text{m}$ [109]

Es können folgende zusammenfassenden Ergebnisse formuliert werden:

- Bei gleicher Drehzahl sind die Diffusionsgrenzstromdichten an rotierenden Mikroelektroden kleiner als an makroskopischen Scheibenelektroden.
- Der Einfluss der Konvektion auf die Diffusionsgrenzstromdichte sinkt mit kleineren lateralen Elektrodenabmessungen und größeren Strukturhöhen.
- Die Diffusionsschichtdicken an rotierenden Mikroelektroden sind größer als an Scheibenelektroden und nähern sich bei Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit asymptotisch der Strukturhöhe.
- Die Diffusionsschichtdicke wird durch die Mikrostrukturierung künstlich erhöht, sie hat im Fall eines Elektrodenradius $r_E = 25\ \mu\text{m}$ in einem großen Drehzahlbereich annähernd den Wert der Strukturhöhe.

- Turbulente Strömungsbedingungen sind ungünstig für die Mikrogalvanoformung, da keine gleichmäßigen Stofftransportbedingungen erzielt werden können, wenn die lateralen Abmessungen der zurückgesetzten Mikroelektroden variieren.
- Die Grenzstromdichte in Mikrostrukturen kann ausschließlich durch Steigerung der Temperatur oder Metallionenkonzentration erhöht werden.

Zu beachten ist weiterhin die Tatsache, dass die verbleibende Strukturhöhe im Laufe der Metallabscheidung beständig kleiner wird, wodurch sich die Stofftransportbedingungen mit der Zeit verändern [2], Bild 18. Im Fall der Mikrogalvanoformung sind die lateralen Abmessungen der einzelnen Mikroelektroden selten identisch, somit ergibt sich aufgrund der Verteilung des elektrischen Feldes in jeder Einzelstruktur eine unterschiedliche Schichtwachstumsgeschwindigkeit. Zum vollständigen Füllen auch der letzten verbleibenden Struktur lässt sich ein Überwachsen der anderen Strukturen nicht vermeiden. Ein nachträgliches Abschleifen ist unumgänglich [3].

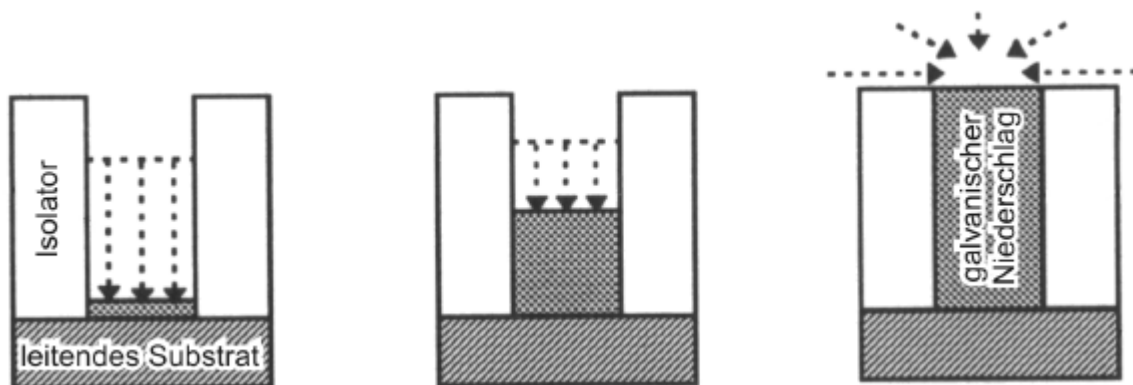


Bild 18: Die Stofftransportbedingungen an zurückgesetzten Mikroelektroden sind eine Funktion der Abscheidedauer [109]

In [111] wird das für die Kupfermetallisierung von mikroelektronischen Bauelementen entwickelte Damaszenerverfahren beschrieben. Es werden Gräben mit hohem Aspektverhältnis gefüllt, jedoch sind im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Strukturen die Seitenwände elektrisch leitfähig und katodisch kontaktiert. Dies führt bei Verwendung standardisierter Abscheidungen zu Hohlräumen, da die Strukturöffnungen vom wachsenden Kupferniederschlag verschlossen werden, bevor die Struktur vollständig gefüllt ist. Um eine porenfreie Füllung zu erreichen, ist ein „superfilling“ notwendig, bei dem die Abscheidung am Strukturboden wesentlich beschleunigt gegenüber den Strukturöffnungen abläuft. Es wird eine inerte Anode

eingesetzt und eine Kupferergänzung mittels Redoxsystem $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ vorgenommen.

3.4.3 Dispersionsabscheidung an zurückgesetzten Mikroelektroden

Gegenwärtig werden in der Mikrotechnik eine Reihe von Metallen und Legierungen elektrolytisch in Mikrostrukturen mit leitender Grundfläche und isolierenden Seitenwänden abgeschieden [5], [112] bis [115]: Nickel, Kupfer, Gold, Silber, Palladium, Eisen, Chrom, Zink, Nickel-Kobalt, Nickel-Eisen, Nickel-Wolfram, Nickel-Bor, Nickel-Phosphor, Kupfer-Zinn, Kupfer-Zink.

Demgegenüber wird in der Literatur selten über Versuche zu Dispersionsabscheidungen in Mikrostrukturen berichtet, submikro- bis nanoskalige Partikel aus SiC, Al, Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 und Diamant verwendeten [116] bis [118]. Als Metallelektrolyte kamen Nickelsulfamatbäder zum Einsatz. Tabelle 4 fasst die erzielten Ergebnisse zusammen.

Tabelle 4: Ergebnisse aus der Literatur von Versuchen zu Dispersionsabscheidungen an zurückgesetzten Mikroelektroden

Partikelart	Partikelgröße	Bedingungen (Partikelgehalt, Stromdichte, Elektrolyt)	Einbaurrate	Härte ? keine Kraftangabe	Ref.
SiC	< 200 nm	1-30 g/l, 1-5 A/dm ² , Ni-Sulfamat	< 3 % _{Masse}	< 350 HV0,05	[116]
Al_2O_3	< 800 nm	200 g/l, 0,5-15 A/dm ² , Ni-Sulfamat	< 30 % _{Masse}	< 545 HV?	[117]
Al	< 1 μm	200 g/l, 0,5-3,5 A/dm ² , „verdünntes Watts-Bad“	< 19 % _{Masse}	< 515 HV?	[117]
SiC	20-50 nm	11,4 g/l, 5-13 A/dm ² , Ni-Sulfamat	$1,2 \cdot 10^{-2}$ % _{Masse}	2976 HM?	[118]
ZrO_2	20-50 nm	12,1 g/l, 5-13 A/dm ² , Ni-Sulfamat	$5 \cdot 10^{-3}$ % _{Masse}	2752 HM?	[118]
TiO_2		10,0 g/l, 5-13 A/dm ² , Ni-Sulfamat	$3 \cdot 10^{-3}$ % _{Masse}	2211 HM ?	[118]
Diamant	20-50 nm	10,0 g/l, 5-13 A/dm ² , Ni-Sulfamat	$3 \cdot 10^{-3}$ % _{Masse}	3150 HM ?	[118]

Theoretische Betrachtungen zur Dispersionsabscheidung in Mikrostrukturen konnten in der Literatur nicht gefunden werden, deshalb soll hier eine denkbare Theorie entwickelt werden.

Mit der Überführung des zu beschichtenden Wafers in den Dispersionselektrolyten füllen sich die Mikrostrukturen mit Elektrolyt, Bild 19a. Zunächst entspricht die Konzentration an Ni-Ionen und Partikeln der Ausgangskonzentration im Elektrolyt-

volumen. Es ist anzunehmen, dass dies für die Partikelkonzentration nur gilt, wenn die Partikel bzw. Agglomerate genügend klein gegen die lateralen Strukturabmessungen sind. Andernfalls könnte die Strukturöffnung wie ein Sieb wirken. Eine Entmischung der Partikelfraktion wäre aufgrund der hydrodynamischen Randschicht schon denkbar, wenn die Agglomerate nur geringfügig kleiner als die Strukturöffnung sind.

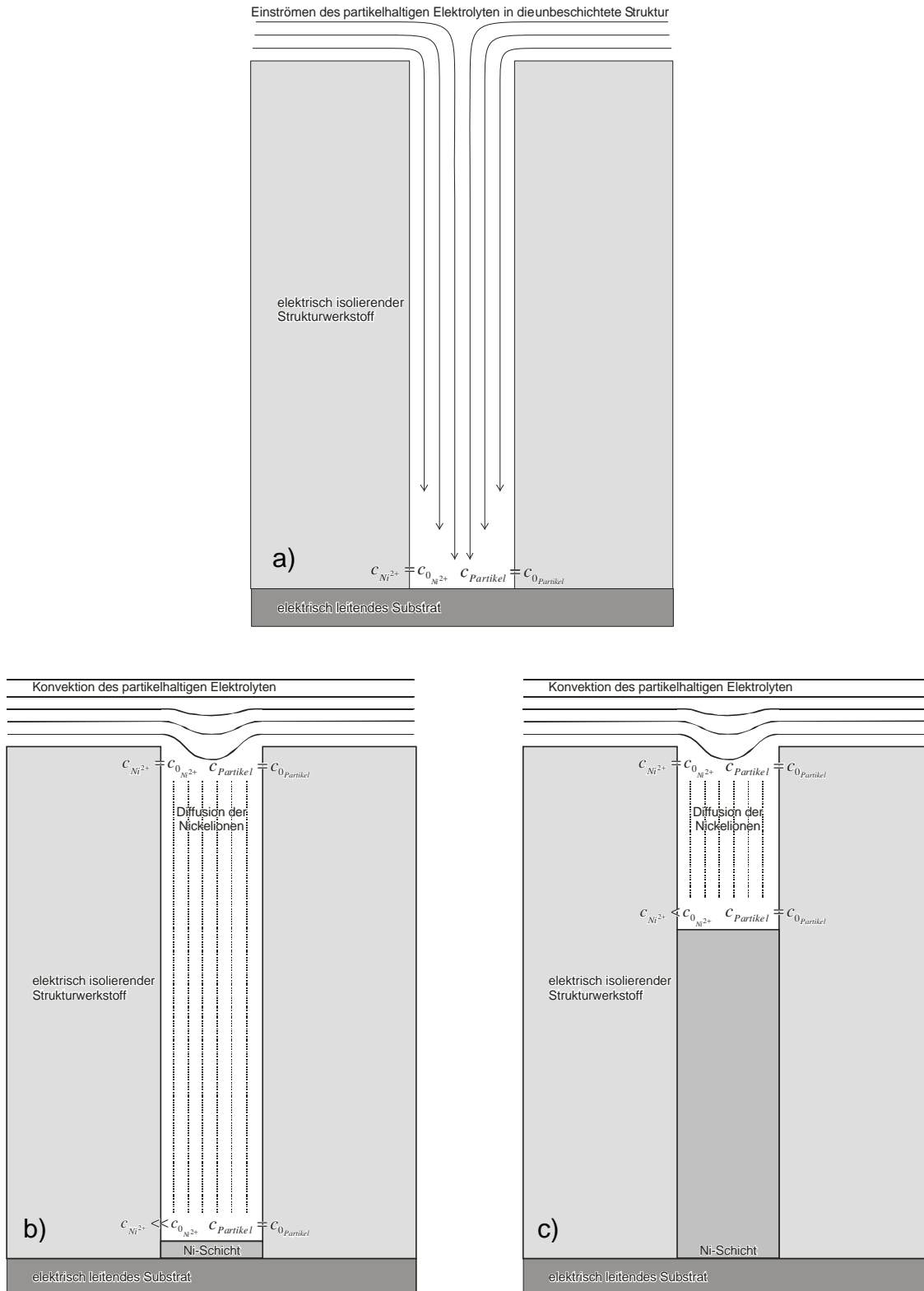


Bild 19: Konzentrationsverhältnisse während der Nickeldispersionsabscheidung an zurückgesetzten Mikroelektroden

- Überführung in den Dispersionselektrolyten
- kurz nach dem Start der Abscheidung, Einstellung eines stationären Konzentrationsverlaufs der Ni-Ionen (vgl. Abschnitt 3.2.3)
- nach weiterem Fortschreiten der Abscheidung

Die Ni-Abscheidung startet, es kommt zu einer Verarmung an Ni-Ionen, Bild 19b, und Ausbildung eines Diffusionsgradienten entsprechend Abschnitt 3.2.3. Da kein gezielter „Verbrauch“ von Partikeln an der Wachstumsoberfläche eintritt, Abschnitt 3.3, sollte die Partikelkonzentration während des Auffüllens der Mikrostruktur konstant bei der Ausgangskonzentration liegen. Somit könnte eine über der Struktur-tiefe konstante Einbaurrate erzielt werden. Dies setzt voraus, dass gravitative Einflüsse vernachlässigbar bleiben, z.B. indem die Partikel bzw. Agglomerate genügend klein oder in der Dichte an den Elektrolyten angepasst sind. Andernfalls ist die Lage des Substrats, ob waagrecht (wie in Bild 19), senkrecht oder „über Kopf“, entscheidend.

Mit fortschreitender Abscheidung kann die Ni-Ionenkonzentration ansteigen, wenn die katodische Stromdichte konstant gehalten wird, da die Diffusionswege kürzer werden, Bild 19c. Insgesamt muss während des gesamten Abscheidungsprozesses die 148-fache Menge Ni-Ionen durch die Öffnung der Mikrostruktur transportiert werden, als im Initialstadium in die Mikrostruktur einströmt, Gleichungen (27), (28).

$$\frac{n_S}{n_E} = \frac{r}{M} \cdot \frac{V_E \cdot M}{m_E} = \frac{V_E \cdot r}{m_E} \quad (27)$$

$$\frac{n_S}{n_E} = \frac{10^3 \text{ cm}^3 \cdot 8,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{59,7 \text{ g}} = 149; \quad m_E \text{ aus } 250 \text{ g } \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ und } 30 \text{ g } \text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad (28)$$

Demgegenüber scheint die Partikelkonzentration davon unberührt. Es stehen zum Einbau in die Schicht nur die Partikel zur Verfügung, die zu Beginn entsprechend der Ausgangskonzentration mit dem Elektrolyten in die Mikrostruktur eingeströmt sind, Gleichung (22), Tabelle 5. Ob jedoch all diese Partikel vom Nickelniederschlag umwachsen oder teilweise von der voranschreitenden Wachstumsfront mit dem Elektrolyt aus der Mikrostruktur gedrängt werden, ist von vielen Faktoren abhängig, Abschnitt 3.3.3.

Tabelle 5 Partikelgehalt im Elektrolytvolumen als Funktion der Partikelzugabe zu 1 l Elektrolyt, Gleichung (22)

phys. Größe / Quelle	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Partikelzugabe
r [g/cm ³] / [62]	2,9	3,8	
P _{VE} [%Vol.]	3,333	2,564	100 g
P _{VE} [%Vol.]	1,695	1,299	50 g
P _{VE} [%Vol.]	0,685	0,524	20 g
P _{VE} [%Vol.]	0,344	0,262	10 g
P _{VE} [%Vol.]	0,034	0,026	1 g
P _{VE} [%Vol.]	0,003	0,003	0,1 g

Eine konvektive Durchmischung innerhalb einer Mikrostruktur durch austretende Wasserstoffbläschen im Falle der Wasserstoffmitabscheidung wird in dieser Modellvorstellung nicht beachtet, da kein relevanter Einfluss auf die Partikelkonzentration vor der Katode vermutet wird. Ebenfalls im Modell unberücksichtigt bleibt die Änderung des pH-Werts als Störgröße für die Dispersionsabscheidung.

4 Versuchsdurchführung / Experimentelles / Ergebnisse

4.1 Partikelauswahl – Partikelcharakterisierung

Zur Dispersionsabscheidung mit Partikeln kleiner 100 nm standen Al_2O_3 - und TiO_2 -Pulver zweier Hersteller (Degussa-Hüls AG, Institut für Baustoff- und Umwelttechnik Weimar) zur näheren Auswahl. Die SEM-Aufnahmen (Bild 20) verdeutlichen die Kugelform der Partikel, wobei die IBUtec-Pulver größer sind. Hervorzuheben ist das herstellungsbedingt enge Körnungsband, d.h. die schmale Partikelgrößenverteilung. Bei den Al_2O_3 -Aufnahmen wird die Auflösungsgrenze des verwendeten SEM deutlich. Einzelpartikel sind nicht mehr eindeutig auszumachen.

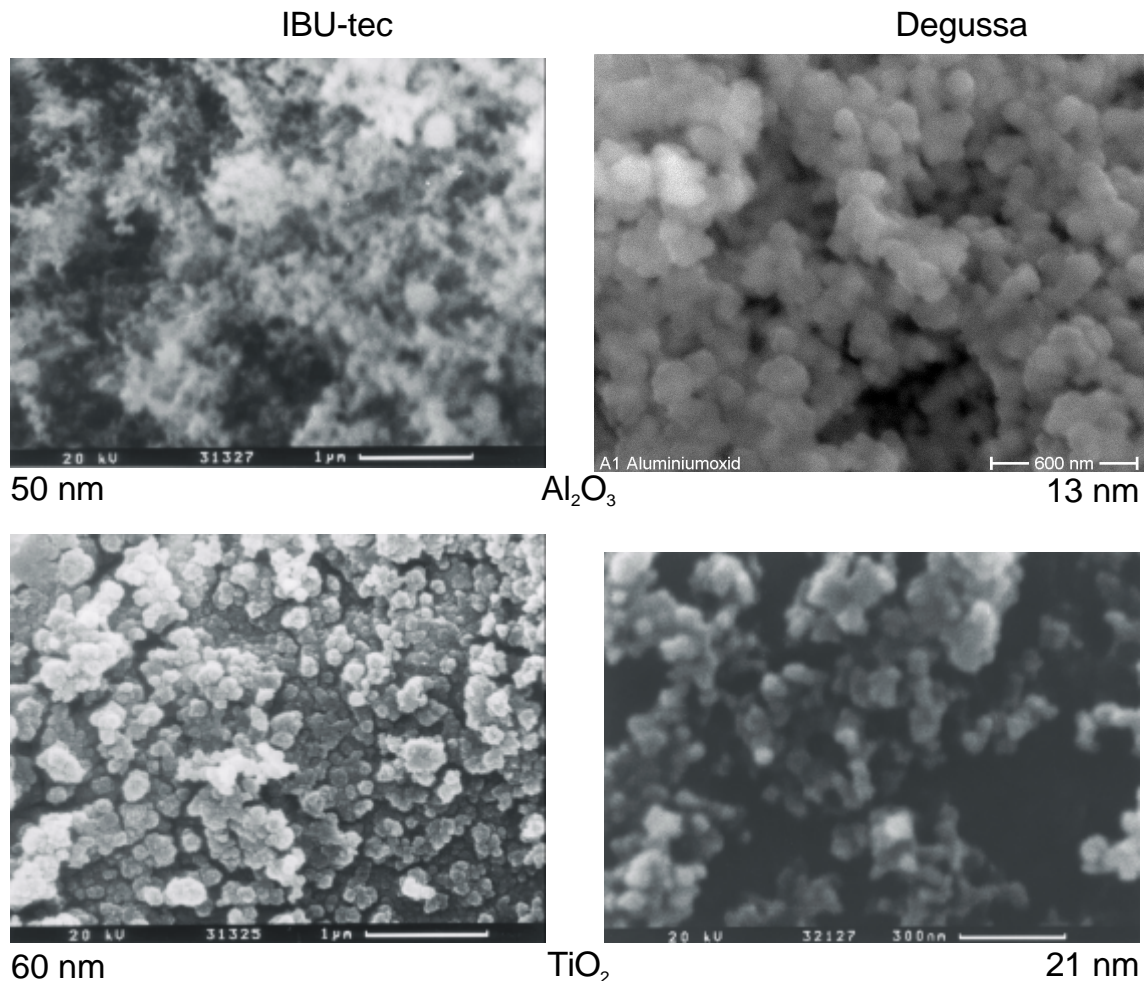


Bild 20: SEM-Aufnahmen von Partikeln zweier Hersteller (auf Probenträger aufgestäubt, goldbedampft) mit Angabe der mittleren Primärteilchengröße (Angaben der Hersteller)

An den Pulvern wurde anschließend eine Strukturanalyse vorgenommen, um eventuell vorhandene Unterschiede im strukturellen Aufbau zu erkunden. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ergaben einen weitgehend ähnlichen Strukturaufbau innerhalb einer Partikelart, sowohl der im Pulsationsreaktor (IBUtec Weimar) als auch der durch Hydrolyse von Metallchloriden (Degussa-Hüls) hergestellten Partikel (Bild 21). Bemerkenswert bei den Titanoxid-Pulvern ist nur der unterschiedlich hohe Anteil der bei Raumtemperatur thermodynamisch instabilen Anatase-Kristallform, die bei den kleineren und damit schneller abkühlenden Degussa-Partikeln überwiegt.

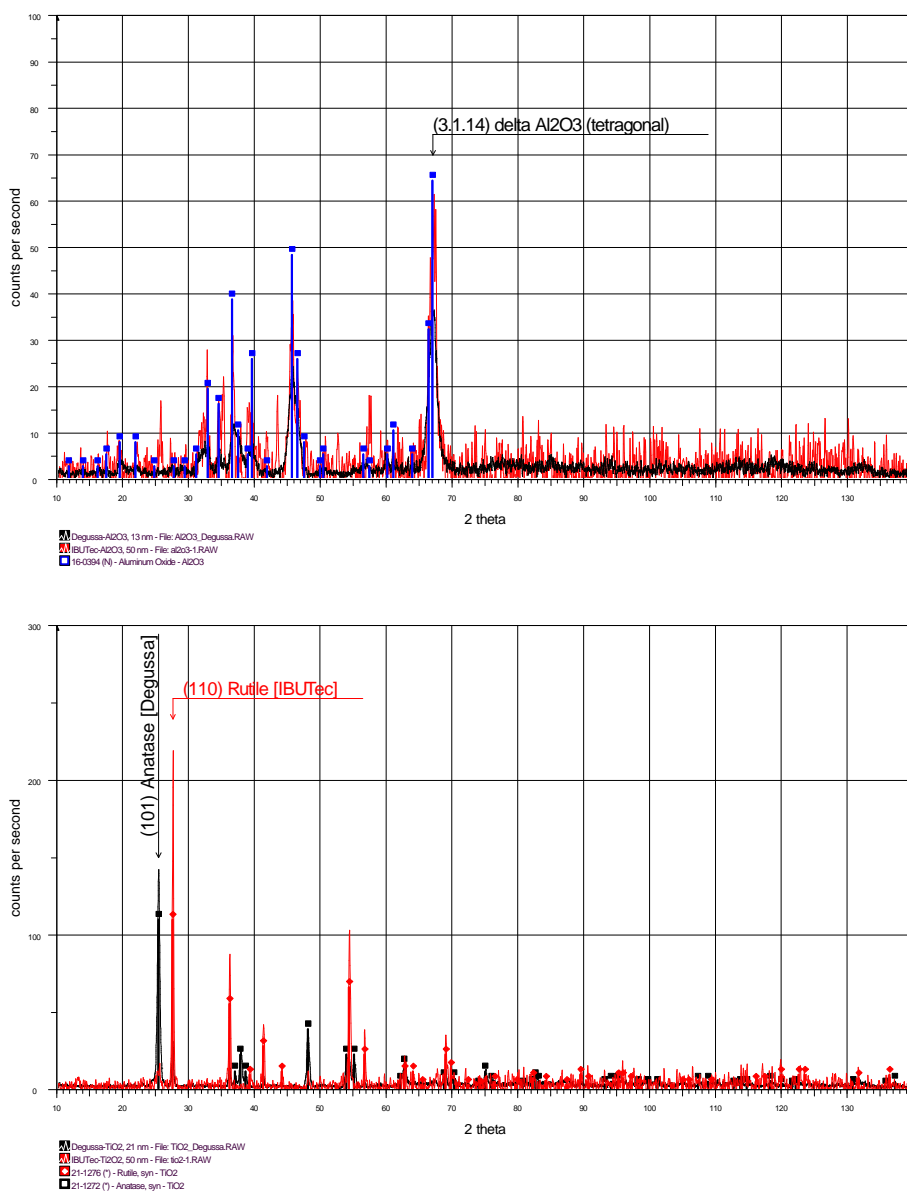


Bild 21: Röntgendiffraktogramme (Cu-K α -Strahlung) der Aluminium- und Titanoxidpulver der Hersteller IBUtec Weimar und Degussa-Hüls

Ausschlaggebend für die Verwendung der Degussa-Hüls-Pulver waren neben den kleineren mittleren Primärteilchengrößen und der gleichbleibenden Qualität (eine Liefercharge für den gesamten Versuchszeitraum) nicht zuletzt die geringeren Kosten (etwa 1/20 der IBUtec-Pulver). Die für die Keramikherstellung nachteilige starke Kontamination der Degussa-Hüls-Pulver durch Chloridionen im Vergleich mit den IBUtec-Pulvern spielt aufgrund der im Watts-Nickel-Elektrolyten enthaltenen Chloridionen (als NiCl_2 zugegeben) bei Dispersionsabscheidungen keine Rolle.

In Tabelle 6 sind die verfügbaren Herstellerangaben zu Partikeleigenschaften des ausgewählten Aluminiumoxid C und Titanoxid P25 zusammengefasst. Zu mechanischen Eigenschaften konnte der Hersteller keine Aussagen treffen.

Tabelle 6: Herstellerangaben (Degussa-Hüls) zu Partikeleigenschaften (Quellen: Sicherheitsdatenblätter, Verkaufsprospekt [58] bis [62])

Partikeleigenschaft	Einheit	Aluminiumoxid C	Titanoxid P25
spezifische Oberfläche	m ² /g	100 ± 15	50 ± 15
mittlere Primärteilchengröße	nm	13	21
pH-Wert einer Suspension		4,5 bis 5,5	3 bis 4
Stampfdichte	g/l	50	100
Trocknungsverlust (2 h bei 105°C)	%	<5	<1,5
Glühverlust (2 h bei 1000°C)	%	<3	<2
Dichte	g/cm ³	2,9	3,8
Reinheit	%	>99,6	>99,5

Eigene Versuche konkretisieren die Herstellerangaben bzgl. des Gewichtsverlusts durch Behandlung im Trockenofen, Bild 22. Daraus ergibt sich, dass spezielle Vorkehrungen zur Kontrolle der Luftfeuchte beim Abwägen der Partikel nicht notwendig sind.

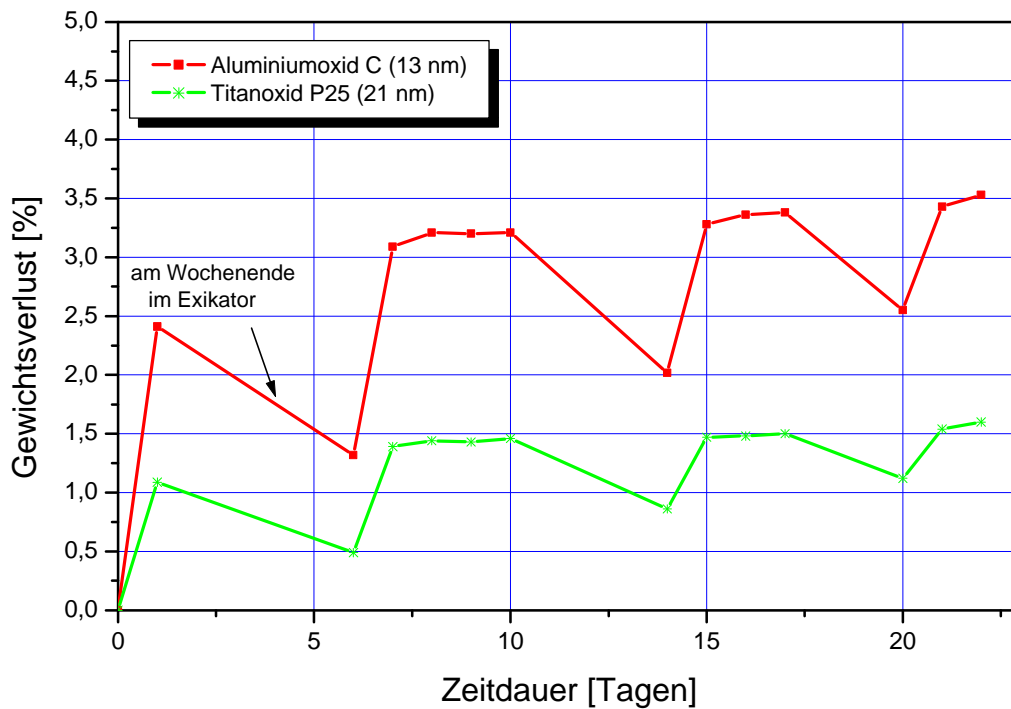


Bild 22: mehrwöchige Trocknungsversuche an Degussa-Partikeln im Trockenofen, $T = 125\text{ °C}$

Die Untersuchung der wässrigen Pulver-Dispersionen bezüglich pH-Wert-Verlauf über mehrere Tage ergab Werte innerhalb der vom Hersteller Degussa-Hüls garantierten Bereiche von 4,5 bis 5,5 für Aluminiumoxid C und 3 bis 4 von Titanoxid P25 (Bild 23). Diese Messungen dienten gleichzeitig dem Test auf Tauglichkeit der verwendeten pH-Einstabmesskette zur Messung in Suspensionen. Zum Einsatz kam eine speziell für Nano-Partikelsuspensionen geeignete pH-Einstabmesskette pH C2601-8[®] der Fa. Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG. Es wurde vermutet, dass die nanoskaligen Partikel die Glasmembran stören und die Funktion beeinträchtigen könnten. Durch gründliche aber vorsichtige Reinigung nach jeder Messung konnte ausreichende Funktionssicherheit auch in Watts-Elektrolyt-Suspensionen erzielt werden.

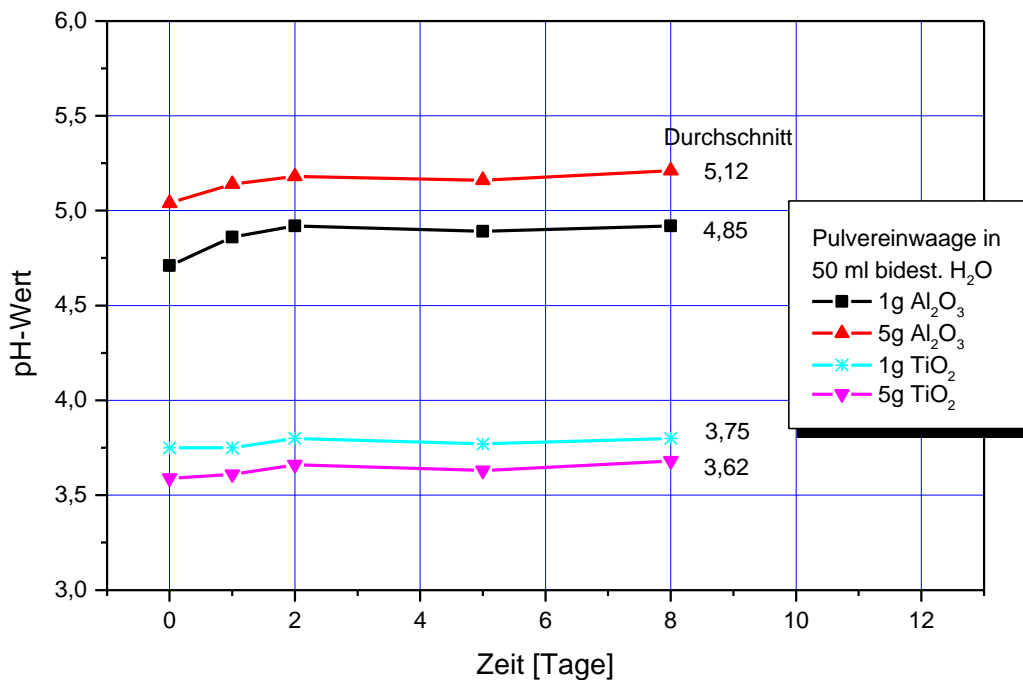


Bild 23: Verlauf des pH-Wertes von Partikel-Wasser-Suspensionen aus Aluminiumoxid C und Titanoxid P25 über mehrere Tage

Die Abhängigkeit des Zetapotentials, pH-Wertes und der Agglomeratgröße von den Bestandteilen in Partikel-Elektrolyt-Suspensionen wird in Abschnitt 5.1.3 beschrieben.

Der Titration der Partikeloberflächenladungen in wässriger Lösung diente ein Particle Charge Detector (PCD) der Firma Malvern Instruments. Die Modellvorstellungen zur Arbeitsweise eines PCD sind ausführlich in [49] beschrieben.

Darüber hinaus wurde das Verhalten der ausgewählten Nano-Partikel in bidestilliertem Wasser mit variabler Zugabe der einzelnen Bestandteile eines Watts-Elektrolyten bezüglich Agglomeratbildung und Zetapotential untersucht. Dabei kam eine Dispergierung mit Ultraschallsonotrode (UP200S[®], 24 kHz, max. 200 W) und/oder Dispergierstab Micra[®] (max. 30.000 min⁻¹) mit variabler Intensität und Dauer zum Einsatz. Die Partikelkonzentration der Grundsuspension betrug 50 g/l. Da eine Messung mit dem Zetasizer[®] nur bei wesentlich niedrigeren Partikelkonzentrationen möglich ist, siehe Abschnitt 3.1.4, wurden die Aluminiumoxid C – Suspensionen um den Faktor 441 bis 513 und Titanoxid P25 um 4670 bis 4850 mit bidest.-Wasser verdünnt. Somit sind keine absoluten Aussagen über die Agglomeratgrößenverteilung und das Zetapotential in hoher Partikelkonzentration möglich, da z.B. die

freien Weglängen der Partikel wesentlich vergrößert werden. Für eine vergleichende Betrachtung sollten die Messergebnisse jedoch verwendbar sein. Diese Vermutung wird durch Messungen mit Hilfe einer Zubehörlende „x10“ bei etwa 20fach geringerer Verdünnung bestätigt. Es konnte gezeigt werden, dass die Verdünnung die Messergebnisse nicht merklich verfälscht, z.B. Bild 24.

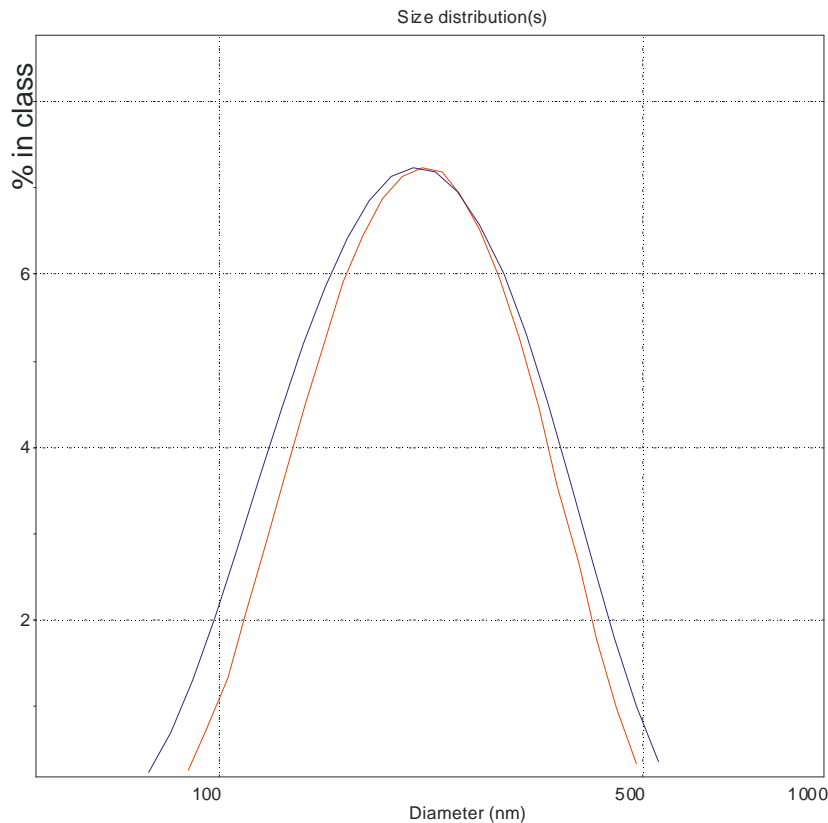


Bild 24: Messung der Agglomeratgröße von Al_2O_3 -Partikeln mit den Blenden „Standard“ (0,12 g/l, $Z_{\text{avg}} = 208.6 \text{ nm}$) und „x10“ (2,4 g/l, $Z_{\text{avg}} = 201.6 \text{ nm}$)

Die stark verdünnten Partikel-bidest.-Wasser-Gemische wurden mit Hilfe einer Mikrobürette mit verschiedenen Mengen 1 molarer NiSO_4 -Lösung, 1 molarer NiCl_2 -Lösung, 0,5 molarer H_3BO_3 -Lösung und 0,25 molarer Natriumdodecylsulfatlösung versetzt sowie Zetapotential, Agglomeratgröße und pH-Wert gemessen. Abschließend wurde der Einfluss der mechanischen Suspensionsaufbereitung mit Ultraschallsonotrode bzw. Dispergierstab untersucht. Eine ausführliche Experimentbeschreibung wird in [50] und [51] gegeben.

4.2 Design einer Modellabscheidezelle

Erste Versuchsreihen wurden in Bechergläsern und Glaswannen von 0,5 bis 5 l Inhalt durchgeführt. Eine bei herkömmlichen Dispersionsabscheidungen mit

Partikelgrößen im μm -Bereich übliche Bewegung des Elektrolyten zur Aufwirbelung der Feststoffteilchen mittels zyklisch durch perforierte Rohre eingeblasener Luft ist bei den verwendeten Nano-Partikeln nicht praktikabel. Die dicht „verklebenden“ Agglomerate verschließen mit der Zeit die Löcher im Rohr.

Bei Einsatz eines Magnetrührers bilden sich in den Ecken der Glaswanne oder am Bodenrand des Becherglases Ablagerungen der Partikelagglomerate. Somit ist der Feststoffgehalt vor der Katode nicht mehr berechenbar. Werden während der Abscheidung Geräte zur mechanischen Suspensionsaufbereitung, vgl. Abschnitt 4.3.2, eingesetzt, variieren sie in undefinierter Weise die hydrodynamischen Bedingungen vor der Katode und verursachen einen hohen Bedeckungsgrad.

Wird das zu beschichtende Substrat in das Festbett von Partikelagglomeraten eingebracht, ergeben sich selbst bei stark herabgesetzter Stromdichte keine geschlossenen metallischen Schichten sondern pulvrige Niederschläge. Die sehr dicht liegenden Partikel behindern vermutlich den Ionentransport vor der Katode.

Aus diesen Erfahrungen leiteten sich folgende Anforderungen an eine zu entwickelnde Laboranlage ab:

- kontinuierliche Badbehandlung mit Dispergierstab oder/und Ultraschall während längeren Abscheidungen ohne Beeinflussung der hydrodynamischen Verhältnisse in der Abscheidezelle, d.h. außerhalb der Zelle
- konstante Partikelkonzentration vor der senkrecht stehenden Katode
- stationäre hydrodynamische Bedingungen vor der Katode
- Thermostatierung des Bades für eine konstante Abscheidetemperatur von $55\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Minimierung der Verdunstungsverluste bei hohen Expositionszeiten für Abscheidungen in tiefe Mikrostrukturen bei geringen Stromdichten

In Bild 25 ist die entsprechend den Anforderungen konzipierte 6 l – Laboranlage dargestellt. In der oberen Abscheidezelle wird durch Umpumpen mit bis zu 3 l/min ein leichter, vertikal nach oben gerichteter, Elektrolytfluss erzielt, der der Sedimentationsneigung der Partikelagglomerate entgegen wirkt. Durch die zylindrische Gestaltung beider Behälter mit konischem Boden sowie Magnetrührer im unteren Behälter werden auch bei hohen Partikelkonzentrationen Agglomeratablagerungen verhindert. Die Substrataufnahme wurde sowohl zur Kontaktierung von Blechen mit

10 cm Durchmesser als auch mikrostrukturierten 4“-Wafeln ausgelegt. Die Anode aus schwefeldepolarisiertem Nickel wurde geometrisch der runden Katode angepasst. Das Anoden-/Katodenoberflächenverhältnis beträgt für makroskopische Substrate etwa 1:1. Die von einem Wasserthermostaten versorgte Edelstahlrohr-Heizspirale im unteren Behälter wurde zum Korrosionsschutz, insbesondere von Schweißstellen, mit einer elektrolytbeständigen Schutzlackschicht versehen. Die Abdeckung des unteren Behälters enthält verschließbare Öffnungen für Dispergiertab und Ultraschall-Sonotrode. Die obere Abdeckung ist geteilt und mit Aussparungen für Anode und Katodenhalter sowie einer Öffnung für ein Laborthermometer versehen. So kann sie nach Einbringen von Anode und Katode angebracht werden. Elektrolytproben zur Überwachung des pH-Wertes während der Abscheidung können am Überlaufschlauch entnommen werden. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden sie wie in Abschnitt 4.1 beschrieben unter ständigem Rühren mit Magnetrührer vermessen.

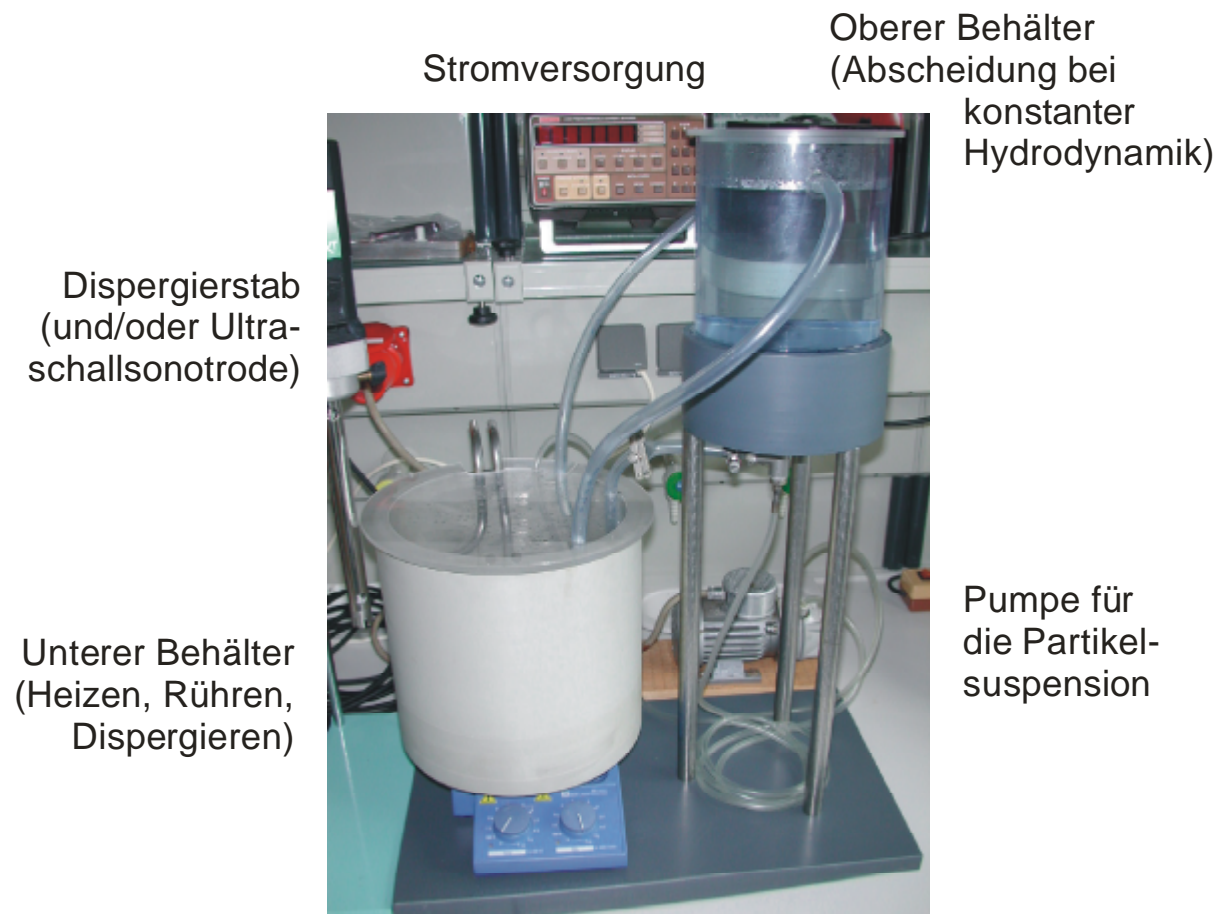


Bild 25: 6 l – Laboranlage zur galvanischen Dispersionsabscheidung mit nanoskaligen Partikeln

4.3 Herstellung von Nickeldispersionsschichten mit nanoskaligen Partikeln

4.3.1 Grundelektrolyt

Für die experimentellen Abscheidungen wurde ein Standard-Watts-Nickelelektrolyt mit Zusammensetzung und Abscheidebedingungen wie folgt verwendet:

- 250 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ p.A. $\vartheta = 55 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
- 30 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ p.A. $j = 0,5 - 10 \text{ A/dm}^2$
- 30 g/l H_3BO_3 p.A. $\text{pH} = 3,5 - 5,0$
- Anode depolarisiertes Nickel, vorbehandelt in HCl 1:1

Das einfache, überschaubare Elektrolytsystem ohne Zusätze zur Einebnung und Glanzbildung, dessen Abscheidungsmechanismus bereits intensiv untersucht ist, soll die ausschließliche Wirkung der Partikel auf Abscheidung und Schichteigenschaften deutlich machen.

Als Netzmittel fand Natriumdodecylsulfat (Laurylsalz) mit einer Konzentration von 0,5 g/l Anwendung. Es dient durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung der besseren Suspendierbarkeit der Partikel und verhindert ein längeres Anhaften von Wasserstoffbläschen an der Katodenoberfläche. Der festgelegte Stromdichtebereich orientiert sich an den bekannten Grenzen für die Nickelabscheidung aus Watts-Elektrolyten bei der gewählten Badtemperatur von 55°C und den sich aus den Versuchsaufbauten ergebenden Strömungsverhältnissen.

Der pH-Wert wurde vor jeder Abscheidung unter Verwendung von verdünnter Schwefelsäure und Natriumhydroxidlösung je nach Versuchsreihe auf 3,5 bis 5,0, bezogen auf Raumtemperatur, eingestellt. So konnte der Einfluss auf die Partikelmitabscheidung in ganzer Variationsbreite des pH-Wertes des Watts-Elektrolyten ermittelt werden. Die Ermittlung der Stromausbeute erfolgte nach Faraday durch Auswiegen der erzeugten Nickelschichten bei bekannter zur Abscheidung geflossener elektrischer Ladung. Hierfür wurde entweder das Gewicht vor und nach der Abscheidung bestimmt oder die vom Substrat abgezogene Schicht gewogen.

4.3.2 Suspensionsherstellung

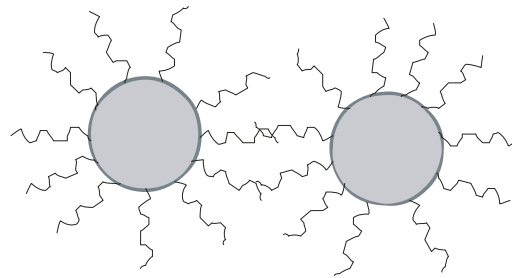
Der Umgang mit den verwendeten Partikeln mit mittleren Primärteilchengrößen von 13 nm beim Aluminiumoxid C (Al_2O_3) und 21 nm beim Titanoxid P25 (TiO_2) erfordert

Sorgfalt und Arbeitsschutzmaßnahmen, z.B. speziell für Nano-Partikel geeignete Atemschutzmasken [62]. Die dem Nিকেlelektrolyten zugegebene Partikelmenge variierte von 0,5 bis 115 g/l. Dies entspricht einem Partikelkonzentrationsbereich von 0,04 bis 10 %_{Gew.}. Die Herstellung der Suspension erfolgte auf 2 Wegen. Gewöhnlich wurden die Partikel vorsichtig und langsam in den mit dest.-Wasser fertig angesetzten Nিকেlelektrolyten mit einem Magnetrührer und Glasstab eingerührt. Anschließend erfolgte eine Dispergierung mit Ultraschallsonotrode UP200S[®] und/oder Dispergierstab Micra[®]. Alternativ wurden die Bestandteile des Grundelektrolyten der Partikel-dest.-Wasser-Mischung zugefügt.

Eine sterische Stabilisierung der Partikel erwies sich in ersten orientierenden Versuchen als ungeeignet, da kein Partikeleinbau in den elektrolytischen Niederschlag nachweisbar war. Es ist vorstellbar, dass die Partikel von der Wachstumsfläche fern gehalten werden, so dass sie nicht von Nickelatomen umwachsen und eingebaut werden können, Bild 26.

Sterische Stabilisierung:

- * Anlagerung organischer Ketten an die Oberfläche
- * Verhinderung der Annäherung auf kritische Werte bzgl. Agglomeration

**Beispielabscheidungen mit Struers-Poliersuspensionen (40 nm und 250 nm)**

- * keinerlei Nachweis von Partikeln im Ni-Niederschlag (SEM, EDX, Zetasizer)

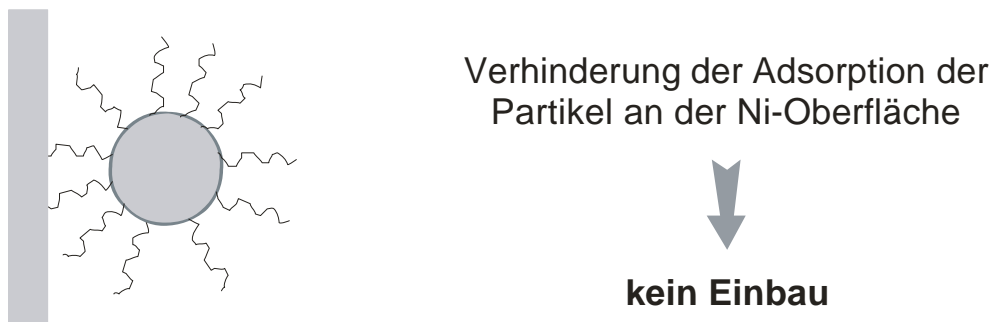


Bild 26: Prinzipskizze zur sterischen Stabilisierung von Partikelsuspensionen, denkbarer Mechanismus zur Verhinderung einer Mitabscheidung sterisch stabilisierter Partikel

4.3.3 Abscheidung auf makroskopisch ebene Substrate

Die Präparation von Dispersionsschichten auf makroskopisch ebene Substrate diente neben dem prinzipiellen Nachweis der Machbarkeit von Dispersionsabscheidungen mit den gewählten nanoskaligen Partikeln der Probenpräparation für die Erarbeitung von Einbaunachweis- und Messmethoden für solche Schichten.

Als Makrosubstratwerkstoffe kamen Stahl, Edelstahl und Titan mit unterschiedlicher Vorbehandlung zum Einsatz. Die verwendeten Bleche und Rundproben hatten eine Fläche von 4,5 bis 78 cm². Auf die Stahlrundproben wurde nach einer herkömmlichen elektrolytischen Entfettung hauffest mindestens 100 µm abgeschieden. Diese Proben dienten in erster Linie den Verschleißuntersuchungen. Die Edelstahl und Titan-substrate wurden vor der Abscheidung mit Nassschleifpapier der Körnung 1200

geschliffen, in 10%iger Schwefelsäure bei Raumtemperatur dekapiert und nach Spülen in destilliertem Wasser unter Stromfluss in den Dispersionselektrolyten überführt. Bei Entnahme der Proben wurden anhaftende Partikelagglomerate und Elektrolyt mit wenig dest.-Wasser in den Elektrolyten zurückgespült. Es schloss sich gründliches Spülen unter fließendem Wasser und dest.-Wasser sowie Trocknen im warmen Luftstrom an. Die vom Substrat abziehbaren Nickelschichten fanden für verschiedene Messaufgaben, wie z.B. TEM-Präparation und Partikelgehaltsbestimmung mittels Zetasizer[®], Verwendung.

Als Anoden wurden schwefeldepolarisierte Nickelbleche verwendet, die zum Schutz vor Anodenverunreinigungen mit Gewebe aus säurebeständigem Piviacid umhüllt waren. Zur Reinigung nach einer Abscheidungsserie wurden die außen am Piviacidgewebe haftenden Partikelagglomerate mit wenig dest.-Wasser rückgespült. So konnte der Partikelaustrag minimiert und geringe Verdunstungsverluste ausgeglichen werden.

4.3.4 Abscheidung in Mikrostrukturen

Für eine Beschichtung kamen sowohl PMMA-LIGA-Strukturen [119], Strukturhöhe ca. 400 μm , als auch 47 μm hohe AZ-4562-Lack-Strukturen auf 4"-Si-Wafern [120] zum Einsatz. Als Haftvermittler und Galvanikstartschicht dient bei den LIGA-Strukturen ein titanhaltiger Layer während vor der AZ-Lack-Strukturierung eine Schichtkombination aus Chrom (50 nm) und Kupfer (300 nm) aufgedampft wird. Da nach einer Substratvorbehandlung in einer Lösung Rückstände in den Mikrostrukturen bleiben könnten, wurden die Substrate unbehandelt unter angelegter elektrischer Spannung in den Elektrolyten überführt.

4.4 Charakterisierung der Nickeldispersionsschichten

4.4.1 Messung innerer mechanischer Spannungen

Eine Einführung zu den Ursachen der Ausbildung innerer mechanischer Druck- oder Zugspannungen in elektrolytischen Niederschlägen und in entsprechende Messverfahren wird in [92], [121] bis [124] gegeben. Für die Messung der makroskopisch wirksamen inneren Spannung erster Art während laufender Abscheidungen kamen die Methode des biegsamen Streifens (Streifenkontraktometer) nach Stoney und die Streifendehnungsmethode (IS-Meter) nach Propereka zum Einsatz.

Das Streifenkontraktometer wurde in einem thermostatierten Behälter bei $\vartheta = 55\text{ °C}$ und $\text{pH } 4,2 \pm 0,2$ ohne Badbewegung betrieben. Die Abscheidungen erfolgten mit Ladungen von $0,5\text{ Ah/dm}^2$ bei $0,5\text{ A/dm}^2$ und $1,0\text{ Ah/dm}^2$ im Stromdichtebereich von $1,0$ bis $8,0\text{ A/dm}^2$ einseitig auf Kupferstreifen. Die partikelhaltigen Elektrolyte wurden vor jedem einzelnen Experiment außerhalb der Messzelle mit dem Dispergierstab aufbereitet. Um stabilere Versuchsbedingungen bzgl. Partikelkonzentration vor der Katode, pH-Wert und Hydrodynamik zu gewährleisten wurden Spannungsmessungen mit dem IS-Meter in der Modellabscheidezelle, vgl. Abschnitt 4.2, mit Edelstahlstreifen als Substrat durchgeführt.

Eigenspannung 3. Art treten infolge von Gitterstörungen über kleinste Werkstoffbereiche hinweg inhomogen auf [125]. Sie wurden in vom Substrat getrennten Folien mittels „Annäherung der Fundamental-Parameter“ aus der Peakform der röntgen-diffraktometrisch ermittelten Nickelreflexe berechnet (Siemens D5000[®], Co-K_α-Strahlung, Software TOPAS[®]).

4.4.2 Metallographische Untersuchungen und Härtemessung

Metallographische Querschliffe wurden von abgeschiedenen und überwiegend vom Substrat gelösten Nickel- und Nickeldispersionsschichten sowie von gefüllten Mikrostrukturen zu folgenden Untersuchungszwecken angefertigt:

- Schichtdickenverteilung, Agglomeratmorphologie (Lichtmikroskopie)
- Wachstumsform nach Fischer (Anätzen, Lichtmikroskopie)
- Vickershärte HV (Lichtmikroskop „Neophot II“, Objektiv nach Hanemann)
- Martenshärte HM (Universalhärtemessgerät Fischer-Scope[®] H100)
- Partikelverteilung (AFM, Auswertung der Reibkraft „Lateral Force“, nicht erfolgreich)
- Partikelverteilung (Goldbedampfung oder Silberleitlack G3692 Acheson Silver DAG 1415 und Haushaltsalufolie, SEM, EDX)

Die mit handelsüblichem 2-Komponenten-Epoxidharz (Struers Specifix[®]-20) kalt eingebetteten Folien wurden mit SiC-Nassschleifpapier geschliffen (Körnung 400 / 600 / 800 / 1200 / 4000), mit Diamantsuspension ($3\text{ }\mu\text{m}/1\text{ }\mu\text{m}/\text{teilweise } \frac{1}{4}\text{ }\mu\text{m}$) poliert und im Exsikkator aufbewahrt.

Zur Härtemessung an Querschliffen wurden mindestens 7 Einzelmessungen gemittelt. Die Forderung der DIN EN ISO 6507-1 [126], dass der Mittelpunkt des Härteeindrucks mindestens die 2,5fache Diagonalenlänge vom Schichtrand entfernt sein sollte, konnte trotz geringer Messkräfte von 245 und 490 mN nicht immer erfüllt werden, Bild 27.

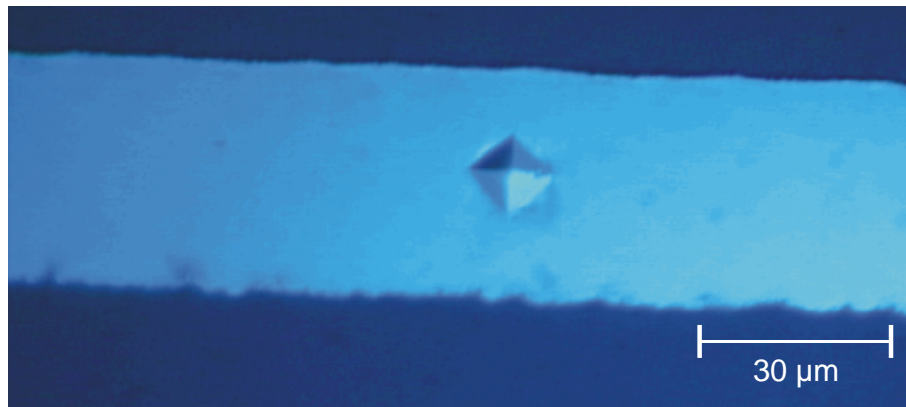


Bild 27: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Härteeindrucks im Querschliff einer Nickeldispersionsschicht, 299 HV 0,025/10

Härteeindrücke auf die Wachstumsfläche der Nickelfolien wurden nicht aufgebracht, da durch die variablen Versuchsbedingungen keine definiert geringe Rauheit der Oberfläche gegeben war. Die Normenforderung, dass die Schicht mindestens die 1,5fache Dicke der mittleren Diagonalenlänge der Eindrücke aufweisen muss, wäre erfüllt gewesen.

Zum Anätzen für die lichtoptische Auswertung der Wachstumsform nach Fischer kam eine Ätzlösung nach Marble zum Einsatz:

- 50 ml H₂O $T = T_{\text{Raum}}$
- 50 ml Ethanol $t = (20 \pm 5) \text{ s}$
- 50 ml HCl
- 2g CuSO₄ Ätzen unter Abzug!

4.4.3 Verschleißprüfung

Zur Charakterisierung des Verschleißverhaltens im Labormaßstab wurde das System Nickeldispersionsschicht / 100Cr6 – Kugel festgelegt, welches einer Schwingverschleißprüfung unterzogen wird. Hierbei wird die Kugel mit der horizontalen Planfläche einer Scheibe des zu untersuchenden Werkstoffes in Kontakt gebracht und mit

konstanter Normalkraft belastet. Die Probe wird oszillierend mit wählbarer Amplitude und Frequenz gegenüber der feststehenden Kugel bewegt, Bild 28. Die Testparameter sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

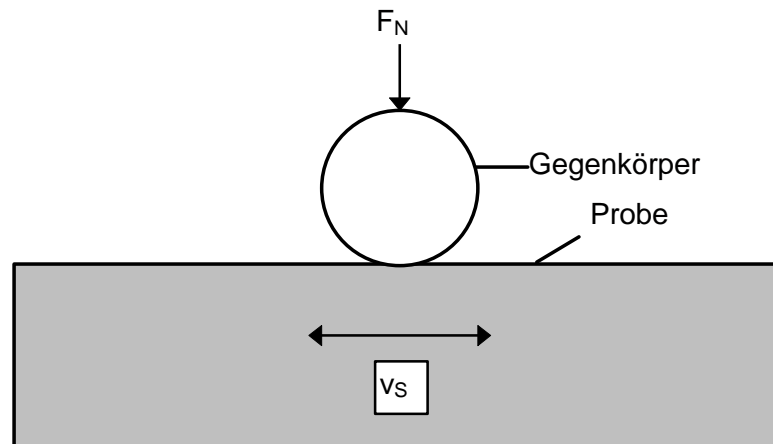


Bild 28: Verfahrensprinzip der Schwingverschleißprüfung [57]

Tabelle 7: Testparameter für Schwingverschleiß

Gegenkörper	Kugel 100Cr6 Durchmesser 4,5 mm
Frequenz	20 Hz
Normalkraft	5 N
Schwingweite	1 mm
Gleitweg	12 m
Zeit	5 min

Die Verschleißproben, Abschnitt 4.3.3, werden poliert, um einen reproduzierbaren Ausgangszustand gleicher Rauheit zu erhalten. Da der Verschleiß eine Systemeigenschaft ist, reibt die Kugel eine Kalotte in die Probenoberfläche, Bild 29, und erfährt selbst einen Abrieb, Bild 30. Der aufgezeichnete Reibwert, die Kalottentiefe (lineare Verschleißhöhe) und -breite, welche mittels Tastschnittgerät (Hommeltester) ausgemessen werden, der errechnete Wert des linearen Verschleißes W_L , Gleichung (29), der Kugelabrieb und die Morphologie der Verschleißspuren werden zur Auswertung der Verschleißtests mit herangezogen.

$$W_L = \frac{d_K^2}{8 r_K} \quad (29)$$

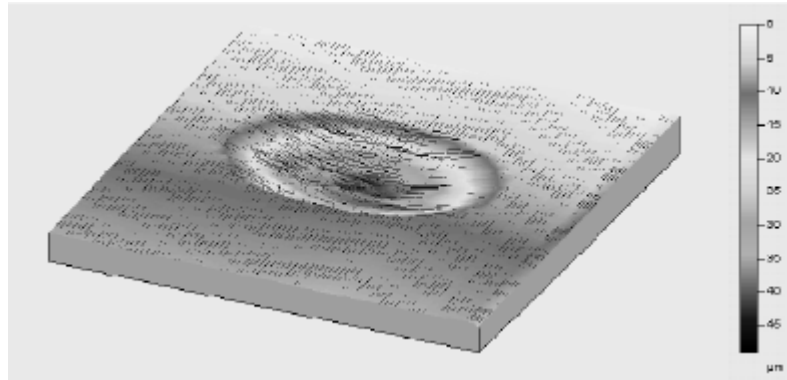


Bild 29: Schwingverschleißkalotte in einer Nickeldispersionsschicht [57]

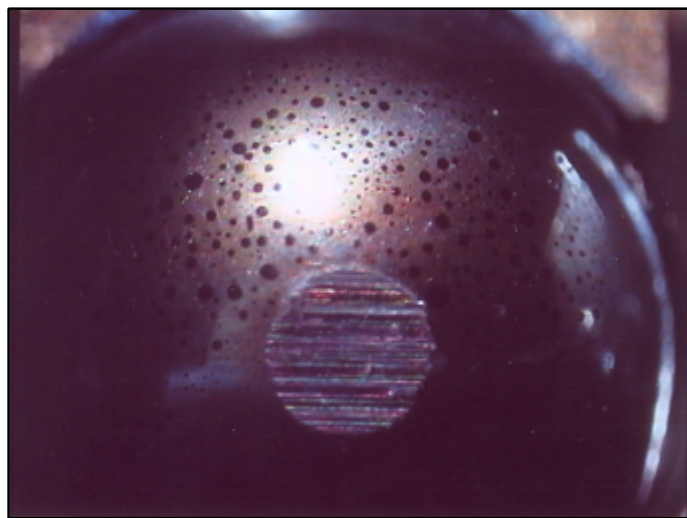


Bild 30: Verschleißspuren an einem 100Cr6-Gegenkörper nach Schwingverschleißtests [57]

4.4.4 SEM/EDX und TEM/EELS – Untersuchungen

Untersuchungen zum Partikeleinbauverhalten an frisch präparierten, teilweise mit Gold bedampften Querschliffen, Abschnitt 4.4.2, wurden mit einem SEM XL30 ESEM/FEI[®] mit LaB6-Katode bei 30 keV ausgeführt. Der vorhandene Materialkontrast der Partikel gegenüber der Nickelmatrix erlaubt eine visuelle Beurteilung des Einbauverhaltens hinsichtlich der Homogenität der Partikelverteilung und Kompaktheit der inkorporierten Agglomerate. Der Graustufenkontrast ist jedoch nicht geeignet für eine Bildauswertung bzgl. der Einbaurrate. Die von der Bildauswertung berechneten Flächenanteile der Partikel sind, z.B. gegenüber EDX-Messungen, bis zu einer Größenordnung zu hoch, da bei den im SEM oder gar Lichtmikroskop sinnvoll einsetzbaren Vergrößerungsfaktoren und der Winzigkeit der Primärpartikel ein aufgrund der Graustufe als „Partikel-Bildpunkt“ detektierter Bereich neben dem

Partikel oder Agglomerat selbst noch zu einem großen Anteil aus umhüllenden oder durchs Agglomerat gewachsenen Nickel besteht.

Für EDX-Untersuchungen wurde der Schliff statt goldbedampft mit Aluminiumfolie umwickelt und die eingebetteten Proben am Rand mit Silberleitlack kontaktiert. Somit wird die austretende Röntgenstrahlung nicht vom Goldfilm beeinflusst.

Aufgrund der geringen Einbauraten der Nano-Partikel ergab ein EDX-Mapping selbst mit langen Messzeiten für die einzelnen Punkte keine Aussage über die Partikelverteilung in den Nickeldispersionsschichten. Die Zählrate für die vom Aluminium (Al_2O_3 -Partikel) oder Titan (TiO_2 -Partikel) emittierten Röntgenquanten während einer Punktanalyse über je 180 s genügte jedoch für eine reproduzierbare Ermittlung der lokalen Einbauraten. Zu beachten ist die „Anregungsbirne“ des Elektronenstrahls mit etwa $1\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Die Messunsicherheit ist in dem betrachteten Bereich der geringen Aluminium- bzw. Titankonzentration jedoch mit bis zu 50 % abzuschätzen.

Die von der EDX-Software errechneten Anteile in Atomprozent von Nickel / Aluminium bzw. Nickel / Titan wurden wie nachfolgend beschrieben in Volumenprozent umgerechnet. Sauerstoff wurde bei der Auswertung des Röntgenspektrums ausgeschlossen, da er neben dem Anteil in den Partikeln auch in undefinierter Menge an der Schliffoberfläche als Nickeloxid vorhanden ist.

Ausgehend vom mit EDX ermittelten Anteil Aluminium oder Titan im Nickel wird stöchiometrisch auf den Anteil des Al_2O_3 bzw. TiO_2 in Atomprozent geschlossen, Gleichung (32). Dazu ist das Gleichungssystem (30) / (31) zu lösen. Das Verhältnis Nickel zu Aluminium oder Titan bleibt konstant, die Summe inklusive des für die Stöchiometrie im Partikel notwendigen Sauerstoffs wird neu auf 100 % normiert.

$$\frac{EDX_{Ni}}{EDX_{Al}} = \frac{100 - EDX_{Al}}{EDX_{Al}} = \text{Konst.} \quad \frac{EDX_{Ni}}{EDX_{Ti}} = \frac{100 - EDX_{Ti}}{EDX_{Ti}} = \text{Konst.} \quad \begin{array}{l} \text{EDX-Messwerte} \\ [\%_{\text{At.}}] \end{array} \quad (30)$$

$$EDX_{Ni} + 2,5 \cdot EDX_{Al} = 100\% \quad EDX_{Ni} + 3 \cdot EDX_{Ti} = 100\% \quad \begin{array}{l} 2\text{Al} + 3\text{O} \rightarrow 5/2 \\ 1\text{Ti} + 2\text{O} \rightarrow 3 \end{array} \quad (31)$$

$$P_{\text{At}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{250}{\frac{100 - EDX_{Al}}{EDX_{Al}} + 2,5} \quad P_{\text{At}}(\text{TiO}_2) = \frac{300}{\frac{100 - EDX_{Ti}}{EDX_{Ti}} + 3} \quad (32)$$

Mit der Dichte der Partikel kann über den Masseanteil im Nickel auf die Einbaurrate in Volumenprozent geschlossen werden, Gleichungen (33) bis (35). Dabei ist für jede Atomsorte getrennt (Ni, Al bzw. Ti, O) der jeweilige Anteil in Atomprozent mit der Molaren Masse zu multiplizieren, Tabelle 8.

$$V = \frac{m}{r} = \frac{M \cdot n}{r}; n \hat{=} P_{At} \quad (33)$$

$$P_V(Al_2O_3) = \frac{\frac{2}{5} P_{At}(Al_2O_3) \cdot M_{Al} + \frac{3}{5} P_{At}(Al_2O_3) \cdot M_O}{r_{Al_2O_3}} \cdot 100\% \quad (34)$$

$$P_V(Al_2O_3) = \frac{\frac{2}{5} P_{At}(Al_2O_3) \cdot M_{Al} + \frac{3}{5} P_{At}(Al_2O_3) \cdot M_O}{r_{Al_2O_3}} + \frac{(100 - P_{At}(Al_2O_3)) \cdot M_{Ni}}{r_{Ni}} \cdot 100\%$$

$$P_V(TiO_2) = \frac{\frac{1}{3} P_{At}(TiO_2) \cdot M_{Ti} + \frac{2}{3} P_{At}(TiO_2) \cdot M_O}{r_{TiO_2}} \cdot 100\% \quad (35)$$

$$P_V(TiO_2) = \frac{\frac{1}{3} P_{At}(TiO_2) \cdot M_{Ti} + \frac{2}{3} P_{At}(TiO_2) \cdot M_O}{r_{TiO_2}} + \frac{(100 - P_{At}(TiO_2)) \cdot M_{Ni}}{r_{Ni}} \cdot 100\%$$

Tabelle 8: Zahlenwerte zur Umrechnung der Partikeleinbauraten

Symbol	Stoff	Betrag	Einheit	Quelle
M	Al	27,0	g/mol	[77]
M	Ti	47,9	g/mol	[77]
M	Al ₂ O ₃	102,0	g/mol	[77]
M	TiO ₂	79,9	g/mol	[77]
M	Ni	58,7	g/mol	[77]
M	O	16,0	g/mol	[77]
ρ	Al ₂ O ₃	2,9	g/cm ³	[62]
ρ	TiO ₂	3,8	g/cm ³	[62]
ρ	Ni	8,9	g/cm ³	[77]

Zur Untersuchung im TEM (Tecnai S20, 200 keV, Gatan[®] GIF 2000 energy filter) wurden Scheibchen aus den abgeschiedenen und vom Substrat getrennten

Nickeldispersionsfolien ausgestanzt und durch Ionenstrahlen gedünnt (PIPS 691[®], 3 – 5 keV, 3 min⁻¹, oberer/unterer Winkel = 4/2 °).

Ein Dünnen durch Elektropolieren (TwinJet[®] Electropolisher, Fischione) war hingegen nicht erfolgreich. Es wurden verschiedene Elektrolyte und Polierbedingungen erprobt, jedoch wurde immer die Nickelmatrix zwischen den Partikeln aufgelöst, die Partikel jedoch nicht weggeschwemmt. Im vom Elektronenstrahl durchdringbaren Bereich blieben nur Partikelagglomerate zurück. Ein Beispiel zeigt Bild 31. Somit war kein Vergleich zwischen physikalischer und elektrochemischer Probenpräparation möglich. Daraus folgend konnten keine Untersuchungen zum Einfluss des Energieeintrags durch den Ionenbeschuss beim physikalischen Probendünnen auf eventuell auftretende Rekristallisationsvorgänge in den Dispersionsschichten durchgeführt werden.

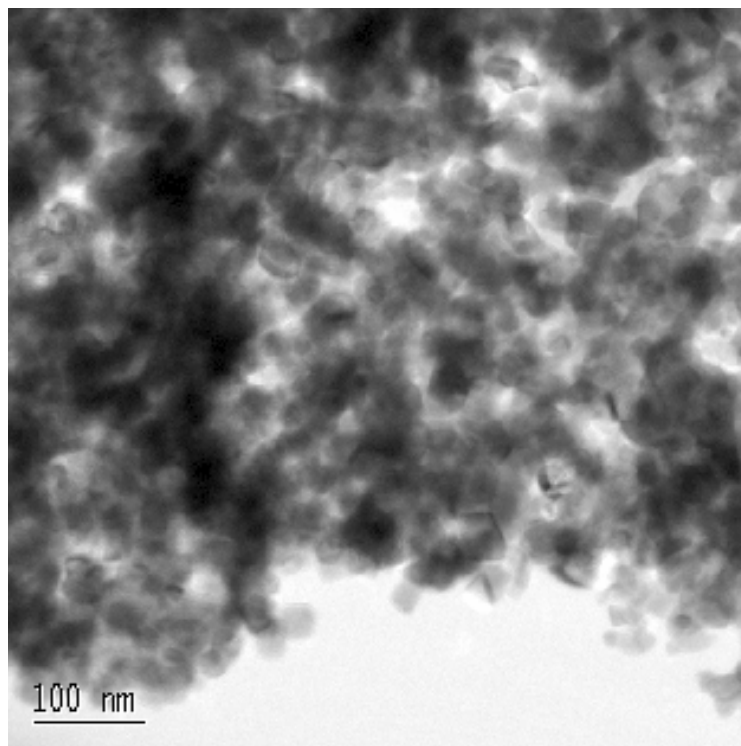


Bild 31: TEM – Aufnahme einer durch Elektropolieren präparierten Ni/TiO₂ – Dispersionsschicht, die TiO₂ – Partikel sind gut sichtbar, mittel EELS konnte kein Nickel detektiert werden

4.4.5 Bestimmung der Partikeleinbaurrate mit dem ZetaSizer[®]

Zur schnellen und unkomplizierten Bestimmung einer durchschnittlichen Einbaurrate in abgeschiedenen Nickeldispersionsschichten wurde eine Methode unter Nutzung des Sizer-Modes des Partikelmessgerätes Zetasizer 3000HS[®] entwickelt. Es wurde

gefunden, dass die vom Zetasizer[®] ermittelte Streulichtreflexanzahl bis zu einer detektorbedingten Obergrenze von etwa 1000 kcounts/s exponentiell mit der Partikelkonzentration ansteigt. Somit ist über eine entsprechende Kalibrierkurve die Messung einer unbekanntem Partikelkonzentration möglich, wobei die Partikelart bekannt sein muss. Der Vorteil des Zetasizers[®] gegenüber herkömmlichen Extinktionsmessgeräten liegt in der extrem hohen Empfindlichkeit des für PCS-Messungen an Nanopartikeln ausgelegten Avalanche-Photonendetektors. In Bild 32 ist die jeweilige Kalibrierkurve mit Regressionsgerade für Aluminiumoxid C und Titanoxid P25 dargestellt.

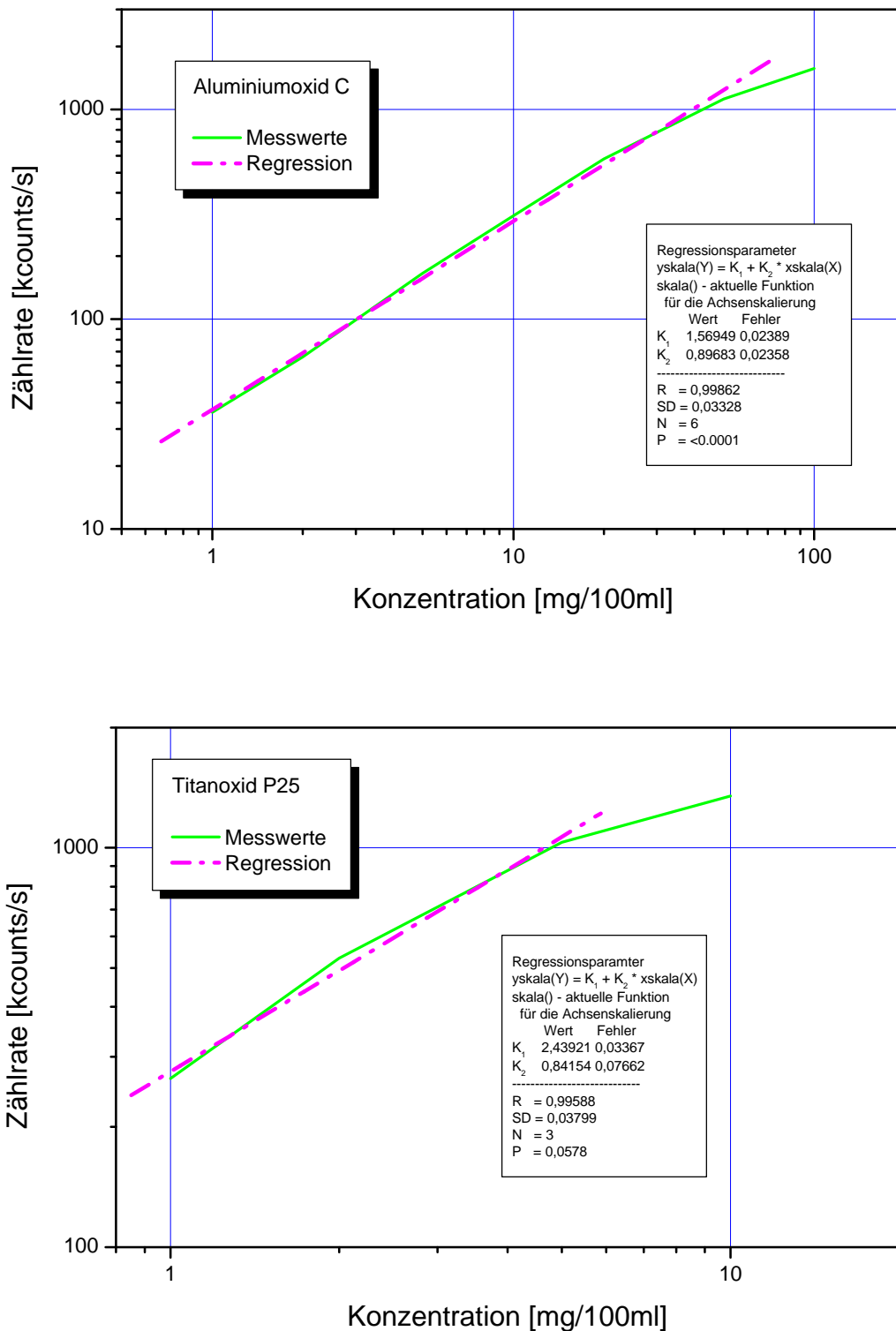


Bild 32: Kalibrierkurven für Aluminiumoxid C und Titanoxid P25 zur Bestimmung einer Partikelkonzentration aus der PCS-Zählrate des Partikelmessgerätes Zetasizer[®] mit Regressionsparametern

Zur Erstellung der Kalibrierkurven wurden je 100 mg Partikel zusammen mit bidest.-Wasser in einem 100 ml-Messkolben kräftig geschüttelt. Weitere Konzentrationsstufen wurden abgeleitet, indem 50, 20 und 10 ml Suspension entnommen und jeweils wiederum in einem Messkolben auf 100 ml aufgefüllt wurden. Die Konzentrationsstufe 10 mg/100 ml diente als Ausgangssuspension für eine weitere Verdünnung auf Stufen von 5, 2 und 1 mg/100 ml. Aufgrund des hohen Reflexionsgrades des Titanoxids P25 waren erst Messungen unterhalb einer Partikelkonzentration von 10 mg/100 ml sinnvoll, Bild 32. In jeder Konzentrationsstufe wurden je zwei Messungen ausgeführt, wobei jeweils der Mittelwert aus 10 Teilmessungen ermittelt wurde. Vergleichsmessungen ergaben, dass die Färbung des Nিকেlelektrolyten keinen Einfluss auf das Messergebnis hat. Der anfängliche Verdacht, dass ein gravitationsbedingtes Absinken der Partikel das Messergebnis verfälschen könnte, wurde durch Messungen direkt nach Befüllen bzw. Schütteln der Messküvette und nach 15 min Ruhezeit widerlegt.

Für die Bestimmung der Einbaurate wurden etwa 20 mg der Nickeldispersionsschicht in einer Einwegmessküvette mit 4 ml Säurelösung in einem Wasserbad bei 40 °C aufgelöst. Die Nickelstücke wurden an mehreren repräsentativen Stellen der vom Substrat getrennten Folie entnommen und ausgewogen. Nickeldispersionsmikrostrukturen sind von Substrat und Strukturlack zu befreien. Das Verhältnis der Säurelösung betrug bidest.-Wasser : H₂SO₄ : HNO₃ = 20 : 20 : 1. Die Messungen der Zählraten erfolgten 5 min nach intensivem Schütteln der verschlossenen Küvetten damit aufsteigende Gasbläschen die Messungen nicht verfälschen konnten.

Aus der Zählrate des Zetasizer[®], den Regressionsparametern der Kalibriermessungen, Bild 32, der Nickelschichteinwaage und des Füllvolumens der Messküvette wird die durchschnittliche Partikeleinbaurate in dem aufgelösten Stück der Nickeldispersionsschicht in Masseprozent berechnet, Gleichung (37). Die Angabe in Volumenprozent kann mit Gleichung (38) ermittelt werden.

$$\log(y) = K_1 + K_2 \cdot \log(x) \quad (\text{Regressionsgleichung}) \quad (36)$$

$$P_m = \frac{10^{\frac{\log(Z_R) - K_1}{K_2}} \cdot V_K}{m_{Ni}} \quad (37)$$

$$P_v(Al_2O_3//TiO_2) = \frac{P_m(Al_2O_3//TiO_2)}{r_{Al_2O_3//TiO_2} + \frac{r_{Ni}}{100 - P_m(Al_2O_3//TiO_2)}} \cdot 100\% \quad (38)$$

Die Messunsicherheit des Verfahrens wird mit bis zu 20 % abgeschätzt. Die entwickelte Methode erlaubt schnelle und reproduzierbare Messungen an einer Vielzahl von Proben zur Bestimmung der mittleren Einbauraten. Somit kann ebenfalls in Mikrostrukturen der Einfluss der Verfahrensparameter auf die durchschnittliche Einbauraten ermittelt werden. Eine orts aufgelöste Information über die Einbauraten in verschiedenen Struktur-tiefen, wie z.B. mit EDX messbar, ist jedoch nicht zu gewinnen.

Ein Vergleich der Ergebnisse der vorgestellten Einbauratenbestimmung mit EDX- und GDOS-Untersuchungen an Beispielproben bestätigen die Richtigkeit des Verfahrens im Rahmen der abgeschätzten Genauigkeit.

4.4.6 Korrosionsverhalten

Das Korrosionsverhalten der erzeugten Nickeldispersionsschichten wurde sowohl mit dem klassischen Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 – SS [127] als auch mit potenziodynamischen Messungen in künstlichem Meerwasser nach ASTM D1141-98 [128] und NaCl – Lösungen untersucht.

Die Salzsprühnebelprüfung wurde über einen Zeitraum von 1018 h in einer auf 35 ± 2 °C temperierten Salznebelkammer ausgeführt. Die Nebelmenge der NaCl – Lösung (50 ± 5 g/l NaCl, pH 6,5 – 7,2) betrug $1,5 \pm 0,5$ ml pro 80 cm^2 horizontaler Auffangfläche. Die vom Substrat abgezogenen Folien standen mit $15 - 30$ ° von der Senkrechten geneigt mit der Wachstumsseite nach oben in der Kammer. Die Folienrückseite (Substratseite) war mit Lack abgedeckt.

Die potenziodynamischen Messungen wurden mit einem „Potentiostat/ Galvanostat Model 273A® (EG&G Princeton Applied Research) durchgeführt. Das Messzellen-volumen betrug 100 ml und wurde vor jeder Messung neu eingefüllt. Eine Standardkalomelektrode war Referenzelektrode, die Gegenelektrode bestand aus Platin. Die Arbeitselektrode mit einer projizierten Oberfläche von 1 cm^2 wurde bis zu einer Körnung von 4000 geschliffen, um eine einheitliche Oberflächenrauheit und somit reproduzierbare wahre Oberflächen zu erzielen. Aufgrund der sich je nach

Abscheidebedingungen (z.B. Stromdichte, Partikelgehalt) einstellenden Wachstumsform und Korngröße weicht die wahre, für den Korrosionsstrom zur Verfügung stehende Oberfläche deutlich von der projizierten, zur Berechnung der Korrosionsstromdichte verwendeten Oberfläche ab. Nach Einstellung des stationären Zustands nach etwa 15 min konnte die Messung mit einem Sprung auf -250 mV gestartet und in $0,25$ mV – Schritten je $1,5$ s bis $+250$ mV fortgesetzt werden. Die Auswertung der gemessenen Stromdichtepotentialkurven erfolgte mit der Software „Model 352 Corrosion Analysis – ParCalc[®]“ durch Anlegen von Tafelgeraden.

4.4.7 Duktilitätsmessung – Ductensiomat[®]

Für die Bestimmung des Dehn- und Zerreißverhaltens von Folien mit Dicken unter 200 μm eignet sich der Ductensiomat[®] der Firma Schering [132]. Die Grundfunktion dieses Messgeräts beruht auf einer Ehrichsen – Tiefung, wobei der Druck nicht mit einer Kugel sondern mit Wasser aufgebracht wird. Die Kalottenhöhe wird mit einem Präzisionswegaufnehmer gemessen, der zugehörige Wasserdruck mit einem elektrischen Druckmesser bestimmt und aller $0,1$ s abgespeichert. Der plötzliche Druckabfall durch Aufreißen der Folie beendet die Messung. Die mittlere Foliendicke wurde vor der Ductensiomat[®]-Messung durch einen Flächenscan mit einem Röntgenfluoreszenz-Schichtdickenmessgerät Fischerscope X-Ray[®] / Software „XDVM-W“ bestimmt.

Die Dehnung bis zum Bruch der Schicht berechnet sich entsprechend Gleichung (39) aus der Änderung der Kalottenmantelfläche bezogen auf die Ausgangskreisfläche [132].

$$D_B = \frac{A_{M2} - A_{M1}}{A_{M1}} \cdot 100\% = \frac{(r_Z^2 + h_K^2) \cdot \mathbf{p} - r_Z^2 \cdot \mathbf{p}}{r_Z^2 \cdot \mathbf{p}} \cdot 100\% = \frac{h_K^2}{r_Z^2} \cdot 100\% \quad (39)$$

Die Bruchspannung ergibt sich aus Gleichung (40), wobei das letzte Druck- / Weg-Messwertpaar vor dem Reißen der Folie eingesetzt wird. Die geleistete Verformungsarbeit wird nach Gleichung (41) ermittelt. Die vom Ductensiomaten[®] gemessenen diskreten Druck- / Weg-Messwertpaare ermöglichen dazu das Aufsummieren der Produkte aus Kraft und Weg.

$$R_m = \frac{A_{M2} \cdot p_K}{4 \cdot \mathbf{p} \cdot h_K \cdot d_F} = \frac{(r_Z^2 + h_K^2) \cdot p_K}{4 \cdot h_K \cdot d_F} \quad (40)$$

$$W = \frac{1}{n_m} \sum_{i=1}^{n_m} F_{K_i} \cdot h_{K_i} = \frac{1}{n_m} \sum_{i=1}^{n_m} P_{K_i} \cdot \mathbf{p} \cdot (r_Z^2 + h_{K_i}^2) \cdot h_{K_i} \quad (41)$$

4.4.8 Röntgenfeinstrukturuntersuchung – XRD

Die Ausbildung von Texturen, d.h. kristallographischen Vorzugsorientierungen, während der Nickeldispersionsabscheidung wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht. Die vom Edelstahlsubstrat entfernten Folien konnten rotierend einem θ - 2θ -Scan in Bragg-Brentano-Geometrie unterzogen werden [133]. Das hierzu verwendete Diffraktometer D5000[®] von Siemens war teils bestückt mit einer Röntgenröhre mit Molybdän-Anode ($K_\alpha = 0,709300$ nm) und teilweise mit Kobalt-Anode [134] ($K_\alpha = 1,788970$ nm). Somit wurde die bei Anregung mit Kupfer- K_α -Strahlung (1,540560 nm) auftretende Nickel-Fluoreszenzstrahlung deutlich reduziert. Erst bei Auswertung der Diffraktogramme fiel auf, dass der zur Filterung der Mo- K_β -Strahlung eingesetzte Zirkonfilter teilweise defekt war. Zur Auswertung diente das Pattern Nr. 4-850 (Nickel, syn.) der JCPDS-Datei. Der Versuch, den Einbau der Al₂O₃- und TiO₂-Partikel mit Hilfe von XRD nachzuweisen, scheiterte erwartungsgemäß an den sehr geringen Einbauraten und dem nahezu röntgenamorphen Verhalten des Aluminiumoxid C.

4.4.9 Rasterkraftmikroskopie – AFM

Schon mit gegenüber der Anfertigung von Querschliffen geringem präparativen Aufwand gelangen am Rasterkraftmikroskop TopoMetrix[®] TMX 2010 mit Discoverer gute Abbilder der Schichtoberflächen. Eine Schwierigkeit bestand in der statischen Aufladung der Proben bei zu geringer relativer Laborluftfeuchte. Dann wurde die AFM-Spitze elektrostatisch von der metallischen und geerdeten Schicht abgestoßen, eine Bildgebung war nicht möglich. Warum dieser Effekt nahezu nur bei den aus partikelhaltigen Elektrolyten abgeschiedenen Nickelschichten, nicht jedoch bei partikelfreien Proben, auftrat, konnte nicht aufgeklärt werden.

Zur Visualisierung von eingebauten Partikeln und Partikelagglomeraten in sorgfältig präparierten Querschliffen sollte die Auswertung des „lateral force signal“, d.h. der Änderung der seitlichen Verkippung der Tastspitze während des Abrastvorgangs, dienen. Es wurde vermutet, dass die Ortsauflösung des AFM ausreichend und die

Reibwertdifferenz der Partikel zum umgebenden Nickel hoch genug sein würden, um die Partikel aufzuspüren. Dieser Nachweis gelang nicht.

5 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

5.1 Partikeleigenschaften von Aluminiumoxid C und Titanoxid P25

5.1.1 Partikeloberflächenladung in wässriger Lösung

Die Ergebnisse umfangreicher Messreihen zur Titration der Partikeloberflächenladungen in wässriger Lösung sind in Bild 33 zusammengefasst. Für die größeren Titanoxid P25-Partikel und damit kleinerer spezifischer Oberfläche ergibt sich eine etwa 3,5-fach kleinere spezifische Ladungsmenge, d.h. es befinden sich weniger Elementarladungen pro Gramm Pulver an der Partikeloberfläche.

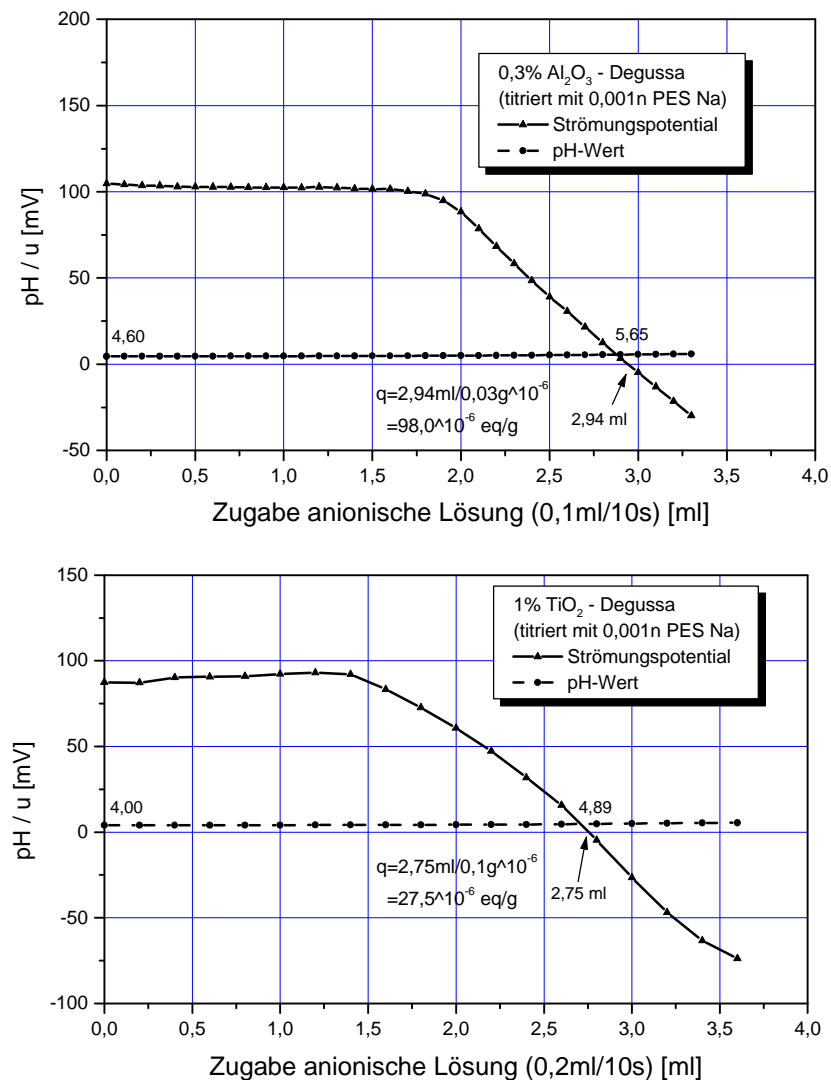


Bild 33: Titration der Oberflächenladung von Aluminiumoxid C und Titanoxid P25 mit einem Particle Charge Detector (Messvolumen = 10 ml)

Die Anzahl der Elementarladungen bezogen auf 1 g Partikel berechnet sich nach Gleichung (42) aus dem Verbrauch an Äquivalentladungen bis zum Nulldurchgang des Störungspotentials, siehe Bild 33.

$$N_E(\text{Partikel}) = \frac{q \cdot F}{e_0} \quad (42)$$

Zum Vergleich werden diesen Werten in Tabelle 9 die spezifischen Elementarladungszahlen von Nickel- und Wasserstoffionen nach Gleichung (43) gegenübergestellt. Die spezifische Ladung ergibt sich durch Multiplikation mit der Elementarladung, Gleichung (44).

$$N_E(\text{Ion}) = \frac{z \cdot N_A}{M} \quad (43)$$

$$Q_s = N_E \cdot e_0 \quad (44)$$

Tabelle 9: Gegenüberstellung der spezifischen Ladungen von Aluminiumoxid C, Titanoxid P25, Nickel- und Wasserstoffionen

Stoff	q [mol/g]	z	M [g/mol] [77]	N_E [g^{-1}]	Q_s [As/g]
Al ₂ O ₃	98,0·10 ⁻⁶			5,902·10 ¹⁹	9,46
TiO ₂	27,5·10 ⁻⁶			1,656·10 ¹⁹	2,65
Ni ²⁺		2	58,70	2,052·10 ²²	3.287
H ⁺		1	1,008	5,974·10 ²³	95.720

Der im Vergleich zu Nickel- und Wasserstoffionen um 3 bis 4 Größenordnungen kleinere Wert der spezifischen Partikelladung macht einen Transport der Partikel durch Elektrophorese oder Migration im Elektrolyten sehr unwahrscheinlich. Die unterschiedlich intensiv ausgebildete Hydrathülle um die Partikel und Ionen wird hierbei nicht berücksichtigt.

5.1.2 Zetapotential und Agglomeratgrößenverteilung

Die zunehmende Komprimierung der Doppelschicht durch einen hochleitfähigen Elektrolyten, vergleiche Kapitel 3.1.1, konnte mit einem ZetaSizer 3000HS[®] von Malvern Instrument nachgewiesen werden, Bild 34. Das in wässriger Lösung durch Ionenzugabe zunächst ansteigende positive Zetapotential der Aluminiumoxid- und Titanoxid-Partikel fällt nach weiterer Zugabe geringer Mengen Nickelelektrolyt auf

annähernd 0 mV ab, nachdem anfänglich eine Mindestionenkonzentration für den Aufbau des Nernst-Potentials an der Partikeloberfläche notwendig ist [49].

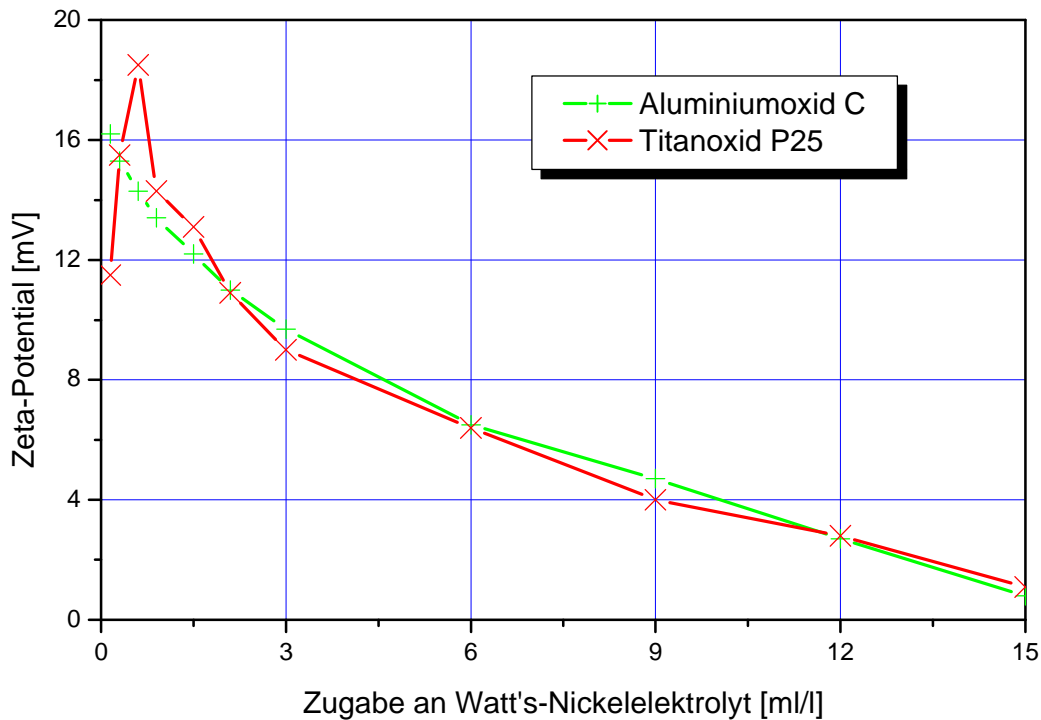


Bild 34: Abhängigkeit des in einer Partikel-Bidest.-Wasser-Mischung gemessenen Zetapotentials von der Zugabe geringer Mengen Watts-Elektrolyt

Neben der Messung des Zetapotentials ermöglicht der Malvern ZetaSizer[®] unter Nutzung der Photonen Korrelations Spektroskopie (PCS, Kapitel 3.1.4) die Größemessung von Partikeln bzw. Agglomeraten in Flüssigkeiten. Die Agglomeratgröße der Partikel in Bidest.-Wasser hängt zwar von der Art, jedoch nicht erkennbar von der Menge der zugegebenen Partikel ab, Bild 35. Das Aluminiumoxid C bildet Agglomerate, deren Maximum der Verteilungsdichte bei (276 ± 14) nm liegt, während das Titanoxid P25 bei (493 ± 22) nm ein Maximum zeigt.

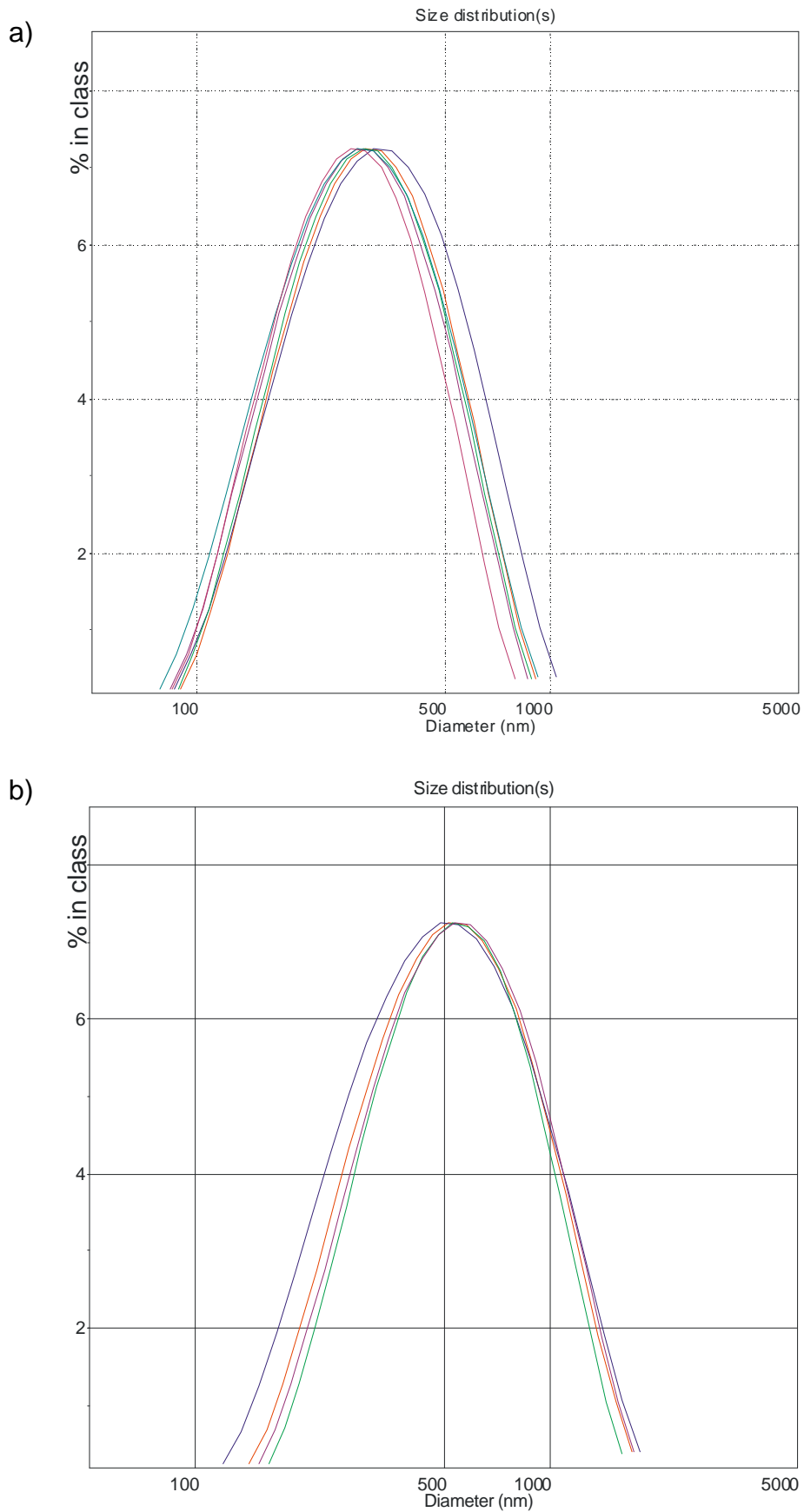


Bild 35: Verteilungsdichte der Agglomeratgrößen in einer Partikel-Bidest.-Wasser-Mischung: a) Aluminiumoxid C (0,05 bis 2 g/l) b) Titanoxid P25 (0,02 bis 0,2 g/l)

Zur Auswertung der PCS-Messdaten (Autokorrelationsfunktion) wurde die erweiterte Methode nach Contin angewendet, da die üblicherweise eingesetzte Kumulantenanalyse von monomodal eng verteilten Partikelgrößen ausgeht [66]. Diese Voraussetzung ist bei beiden Partikelarten aufgrund der Neigung zur Agglomeratbildung nicht gegeben. Weiterhin ist bei der Interpretation der PCS-Ergebnisse Sorgfalt bezüglich folgender Sachverhalte geboten:

- Breite der Agglomeratgrößenverteilung (Polydispersität)
- Vorliegen einer multimodalen Größenverteilung möglich
- Partikelagglomerate sind nicht sphärisch
- Sedimentation großer Agglomerate beeinflusst die Brownsche Bewegung
- Konvektion innerhalb der Messzelle, Temperaturangleich

5.1.3 Zetapotential, Agglomeratgröße und pH-Wert in Abhängigkeit von den Bestandteilen eines Watts-Nickelelektrolyten

In Bild 36 bis Bild 39 sind die Untersuchungen zum Einfluss der Konzentration von Einzelbestandteilen eines Watts-Nickelelektrolyten auf Partikelsuspensionen mit Aluminiumoxid C und Titanoxid P25 dargestellt.

Nickelsulfat fördert schon bei geringsten Konzentrationen eine verstärkte Neigung zur Agglomeratbildung und verursacht eine Senkung des Zetapotentials vom anfänglich positiven bis in den negativen Potentialbereich. Bei höheren Konzentrationen ab 0,05 mol/l ist aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Proben die Messung des Zetapotentials nur noch sehr schwer und mit geringer Genauigkeit möglich. Der pH-Wert fällt mit steigender Zugabe von ca. 6,5 auf 5,2 bei Al₂O₃ bzw. von 6 auf 4,6 für die TiO₂-Partikel, Bild 36.

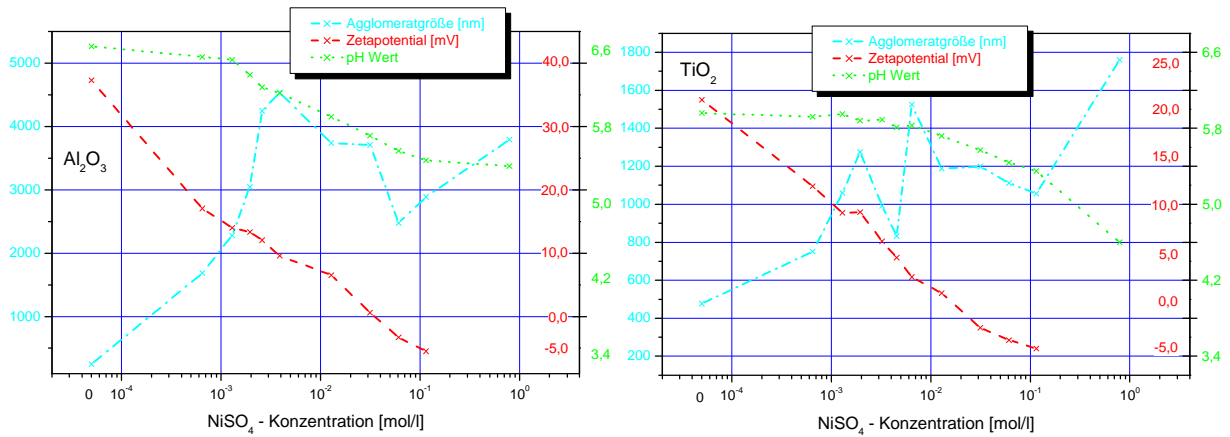


Bild 36: Abhängigkeit der Agglomeratgröße, des Zetapotentials und des pH-Wertes von der Nickelsulfatkonzentration in einer stark verdünnten Al_2O_3 - (links) bzw. TiO_2 -Suspension (rechts)

Nickelchlorid führte erst bei Konzentrationen größer 0,1 mol/l bei beiden Partikelarten zu einer leicht verstärkten Agglomeratbildung, die jedoch insgesamt deutlich schwächer ist als bei NiSO_4 . Das Zetapotential sank mit steigender Konzentration nur schwach. Auch hier erschwerte die mit höherer Ionenkonzentration zunehmende Leitfähigkeit die Messungen des Zetapotentials. Während der pH-Wert mit steigender Zugabe von NiCl_2 für Al_2O_3 -Partikel von 6,5 auf 5,1 fällt, bleibt er bei TiO_2 nahezu konstant, Bild 37.

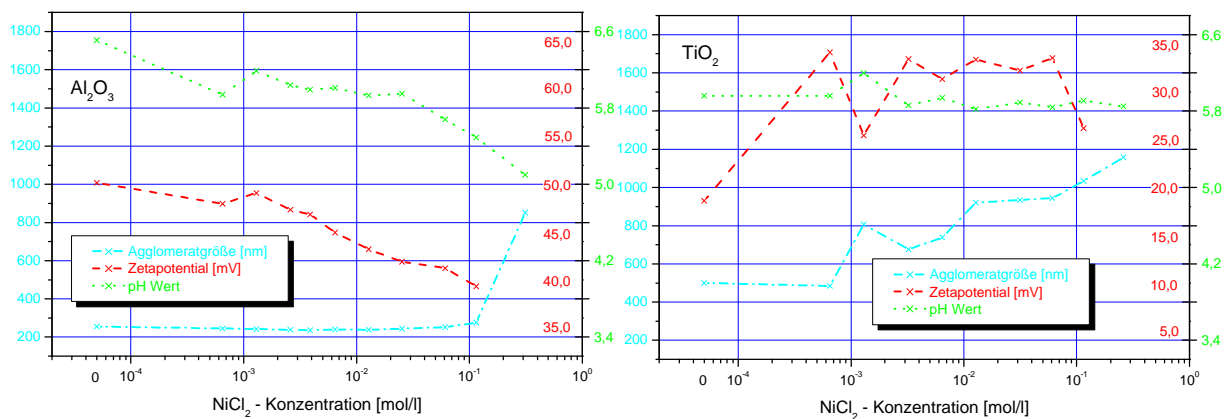


Bild 37: Abhängigkeit der Agglomeratgröße, des Zetapotentials und des pH-Wertes von der Nickelchloridkonzentration in einer stark verdünnten Al_2O_3 - (links) bzw. TiO_2 -Suspension (rechts)

Die Zugabe von Borsäure zeigte keinerlei Wirkung auf Agglomeratgröße und Zetapotential, weder bei Al_2O_3 , noch bei TiO_2 . Auch die direkte Zugabe von Partikeln in 0,5 molare Borsäure bewirkte kein Agglomeratwachstum gegenüber der Ausgangs-

suspension. Der pH-Wert fällt bei Zugabe von H_3BO_3 deutlich von 6,5 für Al_2O_3 bzw. 6 für TiO_2 bei beiden Partikelarten bis auf ca. 4,1, Bild 38. Dies liegt genau im Pufferungsbereich der Borsäure.

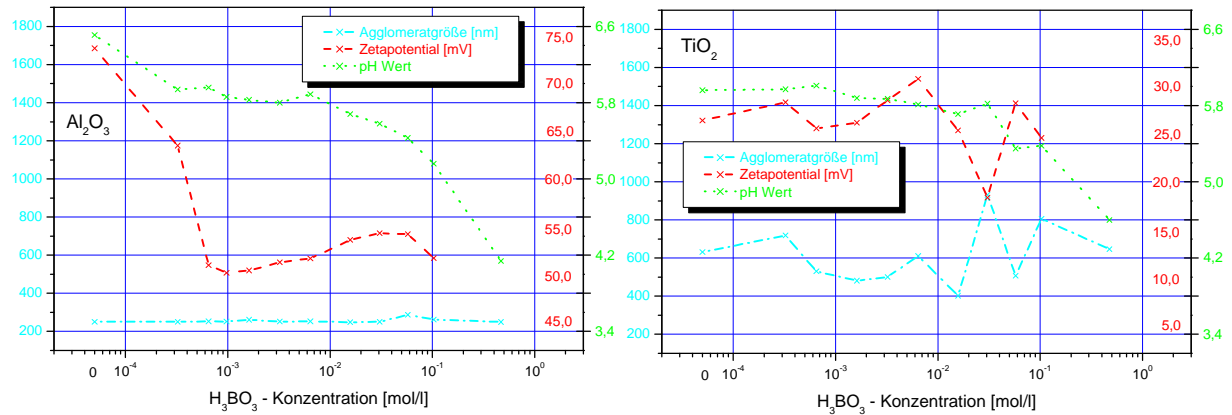


Bild 38: Abhängigkeit der Agglomeratgröße, des Zetapotentials und des pH-Wertes von der Borsäurekonzentration in einer stark verdünnten Al_2O_3 - (links) bzw. TiO_2 -Suspension (rechts)

Natriumdodecylsulfat, als Netzmittel im Elektrolyten eingesetzt, zeigte erwartungsgemäß die interessantesten Effekte. Bei Zugabe geringer Mengen wurde das Zetapotential geringfügig erniedrigt. Bei Konzentrationen ab etwa $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l fällt das positive Zetapotential mit steigender Konzentration stark ab, erreicht bei ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l den isoelektrischen Punkt und bei etwa $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l den Wert von -35 mV. Dieser Wert wird auch mit weiter steigender Konzentration nur noch geringfügig unterschritten. Im Bereich des starken Abfalls des Zetapotentials (Nulldurchgang) kommt es sehr schnell zu großen Agglomeratbildungen, während sich die Partikelgrößen ansonsten stabil verhalten, Bild 39.

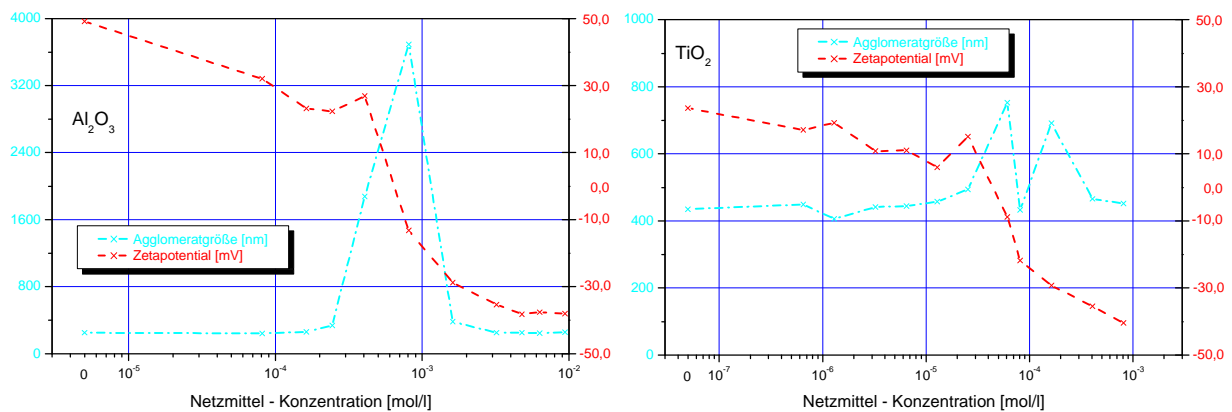


Bild 39: Abhängigkeit der Agglomeratgröße, des Zetapotentials und des pH-Wertes von der Natriumdodecylsulfatkonzentration in einer stark verdünnten Al_2O_3 - (links) bzw. TiO_2 -Suspension (rechts)

5.1.4 Zetapotential, Agglomeratgröße und pH-Wert in Abhängigkeit von der mechanischen Suspensionsaufbereitung

Die Untersuchung von Agglomeratgröße und Zetapotential in Abhängigkeit von erzwungener Konvektion sollte zeigen, inwieweit die Bildung von großen Agglomeraten durch mechanische Aufbereitung mit Ultraschall oder Dispergierstab verhindert bzw. rückgängig gemacht werden kann. Als Ausgangssuspension wurde der Watts-Nickelelektrolyt nach Abschnitt 4.3.1 mit 50 g/l Partikelkonzentration verwendet.

Mit Hilfe des Dispergierstabes „Micra“[®] ließen sich große Agglomerate innerhalb kurzer Zeit zerkleinern. Nach der Behandlung durch den Dispergierstab konnte bei Al_2O_3 eine Verkleinerung der Agglomerate bei einer Drehzahl von 10500 U/min (Stufe „A“) auf ca. 3 μm und 2,7 μm bei einer Drehzahl von 23500 U/min (Stufe „D“) erreicht werden. Bei TiO_2 wurden Agglomeratgrößen von 3 μm beziehungsweise 2,2 μm erreicht. Ultraschall geringer Leistung (20 % der Maximalleistung) zeigte bei Al_2O_3 keine Wirkung, während bei TiO_2 , allerdings nur in Verbindung mit einem Magnetrührer, die Agglomerate bis 2,6 μm zerkleinert werden konnten. Während Ultraschall hoher Leistung (80 %) bei Al_2O_3 die Agglomerate bis 2,4 μm zerkleinerte, führte er bei TiO_2 sogar zu größeren Agglomeraten. Aufgrund der großen Reagglomerationsrate ist es nicht sinnvoll, Aussagen über den Zusammenhang von Agglomeratgröße und Behandlungsdauer zu machen. Es scheint vielmehr so, dass sich ab einer gewissen Behandlungsdauer ein Gleichgewicht zwischen Reagglomeration und Zerkleinerung einstellt. Die Ergebnisse sind in Bild 40 zusammengefasst.

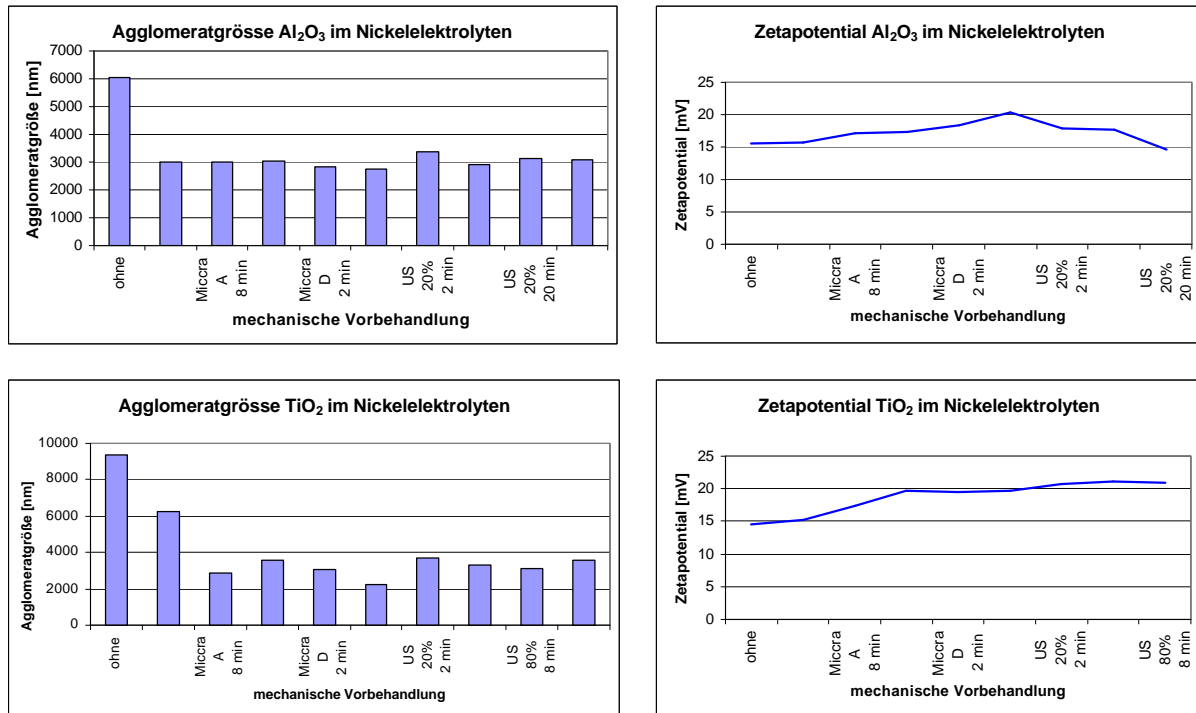


Bild 40: Abhängigkeit der Agglomeratgröße und des Zetapotentials von der mechanischen Aufbereitung der Partikel-Elektrolyt-Suspensionen (Miccra: Stufe A = 10500 U/min, Stufe D = 23500 U/min, Ultraschall: 20 % und 80 % von 200 W Maximalleistung)

Eine Schwierigkeit bei der Messung der Partikelgröße im hochleitfähigen Nickel-elektrolyten ist die starke Neigung der Partikel zur Reagglomeration. Schon während zweier Messungen innerhalb von 10 Minuten zeigte sich ein Reagglomerationseffekt, Bild 41. Dies bedeutet, dass schon während der Messzeit von 10 Minuten die Reagglomeration die Messergebnisse verfälscht. Jedoch dürfte die Agglomeratbildung auch Grenzen haben, denn selbst nach vier Tagen Standzeit kam es zu keiner weiteren deutlichen Zunahme der Agglomeratgröße. Gleichzeitig zeigte sich schon in den ersten Minuten eine starke Neigung der Partikel zur Sedimentation. Beide Effekte beeinträchtigen stark die Messgenauigkeit [71]. Die Größenmessungen im Watts-Nickel-Elektrolyten stellen daher keine Aussagen über die exakte Agglomeratgröße dar, sondern liefern nur noch Tendenzen über die Wirksamkeit der Behandlungsmethoden. Das Zetapotential blieb von der mechanischen Behandlung nahezu unbeeinflusst.

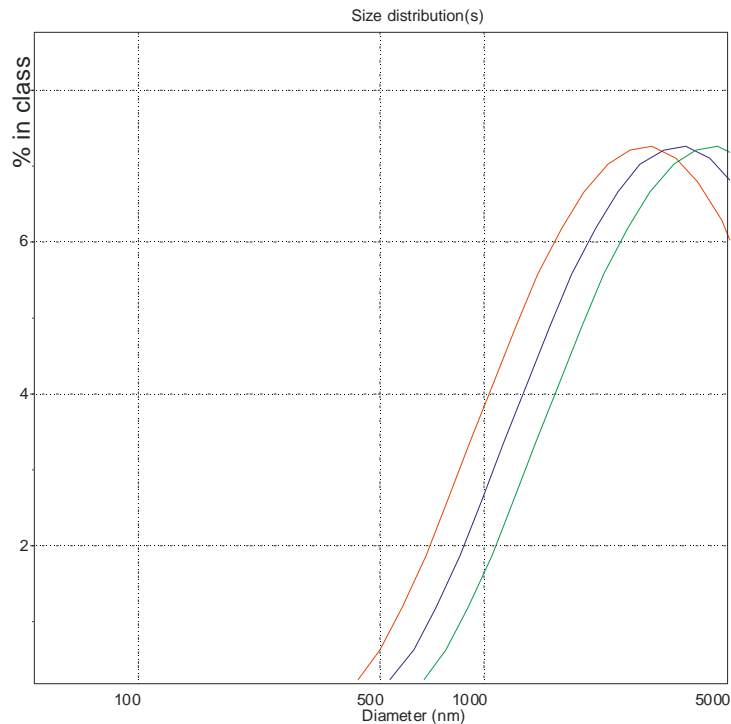


Bild 41: Reagglomeration während einer Messung: die Al_2O_3 -Partikel agglomerieren in der Messküvette innerhalb von 30 Minuten von $Z_{\text{Ave}} = 2430 \text{ nm}$ über 3030 nm auf 3752 nm

Für die Stabilität von Partikel-Elektrolyt-Suspensionen mit relativ geringen Agglomeratgrößen ist eine ständige mechanische Bearbeitung mit Dispergierstab oder Ultraschall erforderlich.

5.2 Abscheidungen im Dispersionselektrolyt – Erfahrungen mit der Modellabscheidzelle

Die Erfahrungen mit der Modellabscheidzelle zeigten, dass alle fünf in Abschnitt 4.2 genannten Entwicklungsziele verwirklicht werden konnten. Die Suspensionsaufbereitung mit Ultraschallsonotrode und Dispergierstab erfolgte mit unterschiedlichen Leistungseinstellungen an den Geräten problemlos im unteren Behälter. Im stationären Betrieb wurde vor der Katode eine konstante Temperatur von $(55 \pm 0,5) \text{ °C}$ erreicht, indem am Thermostaten eine Übertemperatur von $4,5 \text{ K}$ eingestellt wurden.

Orientierende Abscheidungen im pH-Bereich von 3,5 bis 5,0 ergaben keinen eindeutig nachweisbaren Einfluss auf die Mitabscheidung der Partikel. Für die weiteren Untersuchungen wurde vor jeder Abscheidung ein pH-Wert von $4,2 \pm 0,2$ eingestellt, vgl. Abschnitt 3.2.6. Aufgrund des relativ hohen Badvolumens von 6 l gegenüber

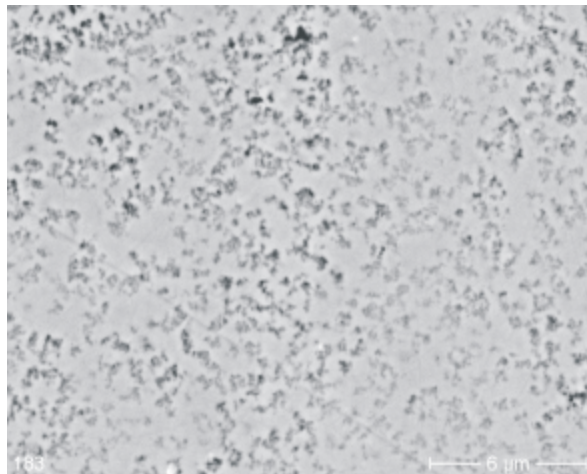
dem Ladungsdurchsatz während einer Abscheidung von beispielsweise 2 Ah blieb der pH-Wert verhältnismäßig stabil. Neben der Borsäure scheinen auch die Al_2O_3 -Partikel eine pH-puffernde Wirkung zu besitzen, Tabelle 10.

Tabelle 10: Beispiele für die Änderung des pH-Wertes während Nickel-dispersionsabscheidungen auf Edelstahlsubstraten mit $0,5 \text{ dm}^2$ Oberfläche

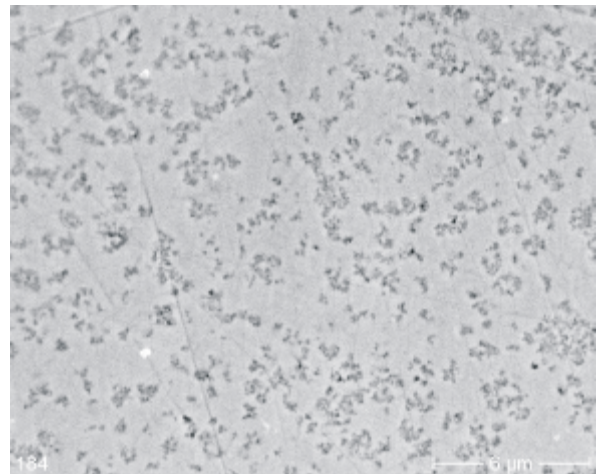
Partikel-zusatz	Abscheidedauer [min]	Abscheidestrom [A]	pH vor der Abscheidung	pH nach der Abscheidung	pH - Differenz	Stromausbeute [%]
ohne	60	2	4,15	4,18	0,03	97,6
ohne	120	1	4,12	4,23	0,11	97,8
ohne	240	0,5	4,14	4,27	0,13	97,1
0,5 g Al_2O_3	60	2	4,10	4,14	0,04	99,8
0,5 g Al_2O_3	120	1	4,07	4,10	0,03	97,4
0,5 g Al_2O_3	240	0,5	4,16	4,22	0,06	98,5
5,0 g Al_2O_3	60	2	3,98	3,95	-0,03	99,5
5,0 g Al_2O_3	120	1	4,18	4,18	0,00	98,7
5,0 g Al_2O_3	240	0,5	4,18	4,15	-0,03	97,6
50 g Al_2O_3	60	2	4,15	4,18	0,03	97,2
50 g Al_2O_3	120	1	4,18	4,19	0,01	95,5
50 g Al_2O_3	240	0,5	4,19	4,15	-0,04	98,0
0,5 g TiO_2	60	2	4,07	4,10	0,03	96,6
0,5 g TiO_2	120	1	4,19	4,25	0,06	99,2
0,5 g TiO_2	240	0,5	4,10	4,19	0,09	98,2
5,0 g TiO_2	60	2	4,33	4,35	0,02	96,0
5,0 g TiO_2	120	1	4,24	4,32	0,08	98,2
5,0 g TiO_2	240	0,5	4,13	4,25	0,12	96,4
50 g TiO_2	60	2	3,92	3,92	0,00	95,7
50 g TiO_2	120	1	3,99	4,03	0,04	95,0
50 g TiO_2	240	0,5	4,05	4,14	0,09	95,4

Während bei partikkelosen und TiO_2 -haltigen Elektrolyten der pH-Wert, wie durch die Wasserstoffmitabscheidung zu erwarten, während der Abscheidung angestiegen ist, zeigt der Al_2O_3 -haltige Elektrolyt ein anderes Verhalten. Es steht eine riesige Oberfläche aufgrund der geringen Partikelgröße zu Verfügung (etwa $100 \text{ m}^2/\text{g}$, Tabelle 6). Somit ist ein Einfluss von $\text{Al}(\text{OH})_3$ (amphoterer Charakter) zu vermuten, welches durch geringste Rücklösung an der Partikeloberfläche entsteht. Die diesbezüglich inerten TiO_2 -Partikel beeinflussen die pH-Wert-Änderung hingegen kaum.

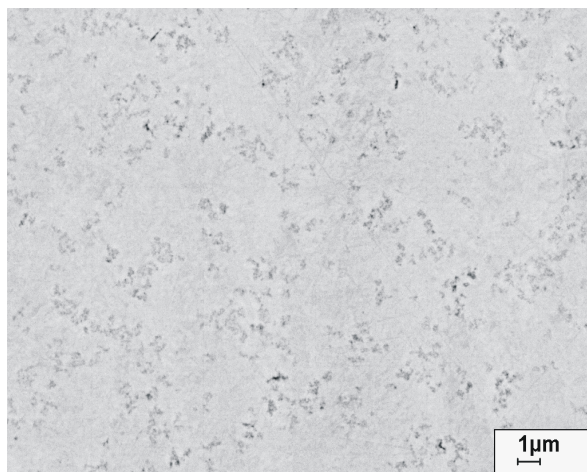
Die Abscheidungsreihen in der Modellabscheidzelle lieferten Schichtproben mit feinerer Verteilung der eingebauten Partikelagglomerate als Versuche in Glaswannen oder Bechergläsern mit Magnetrührer. Ein gegenüberstellendes Beispiel zeigt Bild 42.



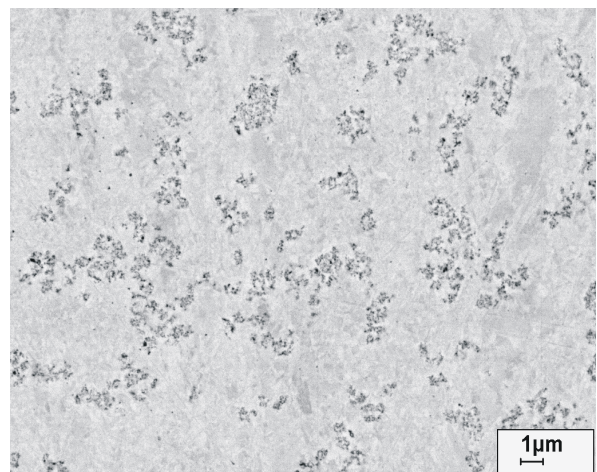
Aluminiumoxid C Glaswanne



Titanoxid P25 Glaswanne



Aluminiumoxid C Modellabscheidzelle



Titanoxid P25 Modellabscheidzelle

Bild 42: SEM-Aufnahmen vom Querschliff von Nickeldispersionschichten, oben: abgeschieden in einer Glaswanne mit Magnetrührer unten: abgeschieden in der Modellabscheidzelle ($j = 1 \text{ A /dm}^2$, $\text{pH} = 4$, 55 °C)

Die Stromausbeute lag bei den partikelfreien Abscheidungen zwischen 93 % und 99 %, bei der Mitabscheidung von Al_2O_3 -Partikeln im Bereich von 92 % bis nahezu 100 %, während die Dispersionsabscheidung von TiO_2 -Partikeln Werte zwischen 90 % und 99 % lieferte. Die gewonnenen Daten lassen jedoch keine Systematik, z.B. in Bezug auf die Stromdichte, Partikelkonzentration im Elektrolyten oder Einbaurrate, erkennen.

5.3 Eigenschaften der Nickeldispersionschichten

5.3.1 Innere mechanische Spannungen

Der Einfluss der Anwesenheit von nanoskaligen Partikeln während der Nickelabscheidung auf die Ausbildung von inneren Spannungen 1. Art ist in Bild 43 ablesbar. Die höchsten Zugspannungen wurden mit dem IS-Meter im partikelfreien Elektrolyten gemessen. Dabei ist ein stetiger Abfall des mittleren Spannungswertes mit ansteigender Stromdichte von 270 N/mm^2 bei 1 A/dm^2 auf 150 N/mm^2 bei 8 A/dm^2 zu beobachten. Die Zugabe von 5 g/l Aluminiumoxid C zum Elektrolyten bewirkt eine Abnahme der Zugspannungen bei allen untersuchten Stromdichten, am deutlichsten bei 1 A/dm^2 auf 54% des Ausgangswertes. Eine Erhöhung der Partikelkonzentration auf 20 g/l liefert keine weitere Absenkung des Spannungsbetrages, im Gegenteil, bei 1 A/dm^2 ist ein leichter Anstieg zu beobachten. Jedoch ist diese Aussage nicht signifikant, da die Streuung der einzelnen Spannungsmesswerte bis zu 25% vom rechnerischen Mittelwert beträgt. Aufgrund des hohen zeitlichen Aufwandes jeder einzelnen Spannungsmessung konnten die Experimente nicht statistisch abgesichert werden. Die für eine statistische Versuchsplanung notwendigen stetigen funktionalen Zusammenhänge der sich bei variierenden Versuchsbedingungen ausbildenden inneren Spannungen 1. Art sollten nicht vorausgesetzt werden, da evtl. Sprünge in den vermuteten Abhängigkeiten nicht auszuschließen sind.

Eine Verringerung der sich während der Dispersionsabscheidung ausbildenden inneren Spannungen 1. Art ist ebenfalls bei Anwesenheit der nanoskaligen Titanoxid P25 – Partikel zu verzeichnen. Die geringsten Zugspannungen bilden sich mit 12 N/mm^2 bei einer Stromdichte von 2 A/dm^2 und einer Partikelzugabe von 20 g/l aus. Nicht erklärbar ist bisher der Umstand, dass mit 127 N/mm^2 im Elektrolyten mit 5 g/l die höchsten Spannungen im TiO_2 -haltigen System ebenfalls bei 2 A/dm^2 gemessen wurden. Bei Abscheidestromdichten von 8 A/dm^2 und Partikelkonzentrationen von 20 g/l kann der Antransport von Nickelionen zur Katode durch die TiO_2 -Partikel schon so stark behindert werden, dass spröde und spannungsreichere Schichten als bei geringeren Stromdichten entstehen.

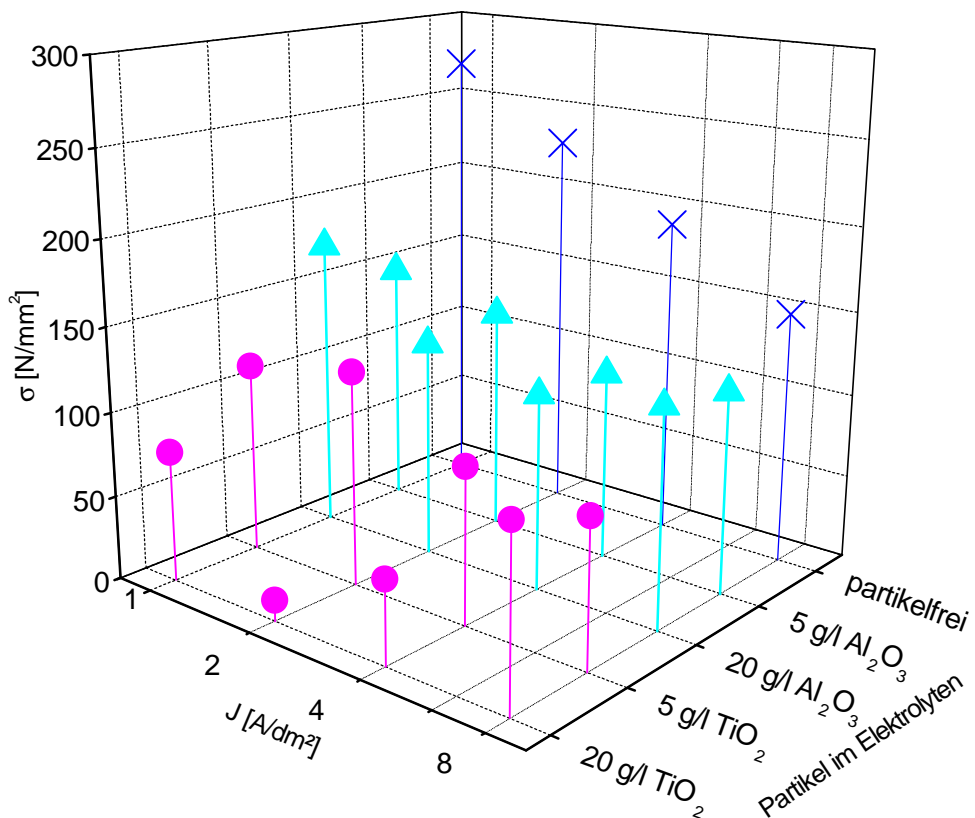
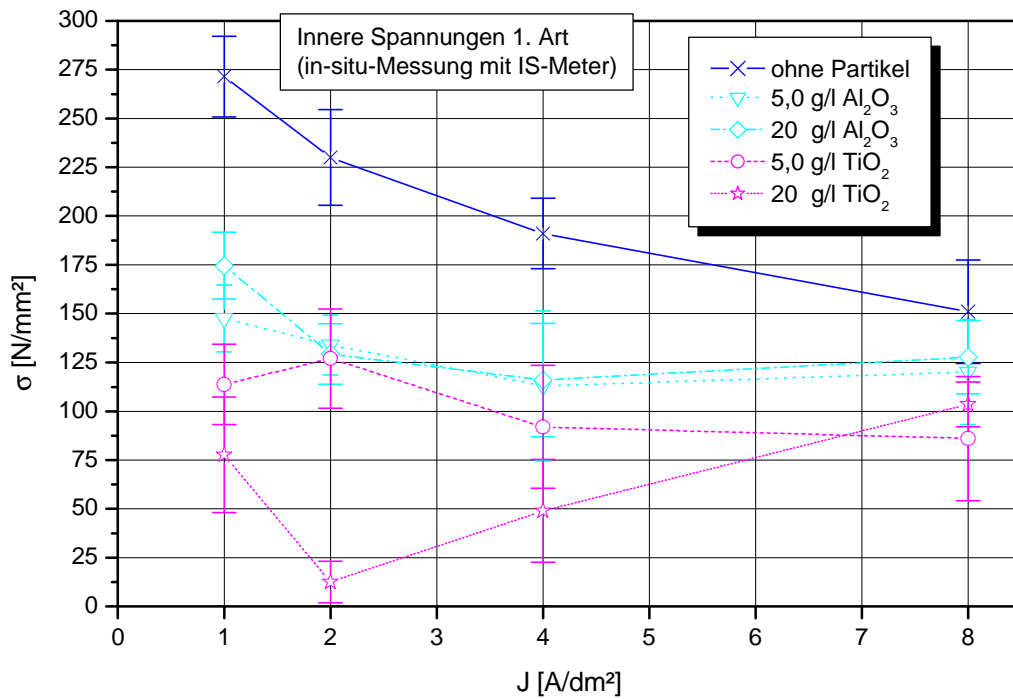


Bild 43: Innere mechanische Spannungen 1. Art in Nickel- und Nickeldispersionschichten in Abhängigkeit von Stromdichte und Partikelgehalt des Elektrolyten (pH = 4,2, 55 °C), Messungen mit IS-Meter

Insgesamt ist ein Abfall der inneren Zugspannungen 1. Art mit steigender Stromdichte und zunehmendem Partikelzusatz zu verzeichnen. Aufgrund der inhibierenden Wirkung der Partikel und der höheren Stromdichte kommt es zur Ausbildung eines feineren Schichtgefüges und einer Zunahme der strukturellen Fehlordnung. Somit können sich die hohen Zugspannungen 1. Art nicht über größere Kristallbereiche hinweg aufbauen.

Eine höhere Partikelkonzentration als 20 g/l wurde nicht mit dem IS-Meter vermessen, da aufgrund der Suspensionseigenschaften eine Gefährdung der Funktionsfähigkeit des Messgeräts vermutet wurde.

Bis dato ungeklärt ist das unterschiedliche Verhalten bei der Ausbildung der inneren Spannungen 1. Art in der Initialphase, Bild 44. Es könnte in einem nicht vollständig abgeschlossenen thermischen Angleich der Messvorrichtung an die Badtemperatur und in der bei kleinen und inhomogenen Schichtdicken eingeschränkter Gültigkeit des zugrunde liegenden Modells der Abhängigkeit der Zugspannung von der messbaren Streifenverkürzung begründet liegen.

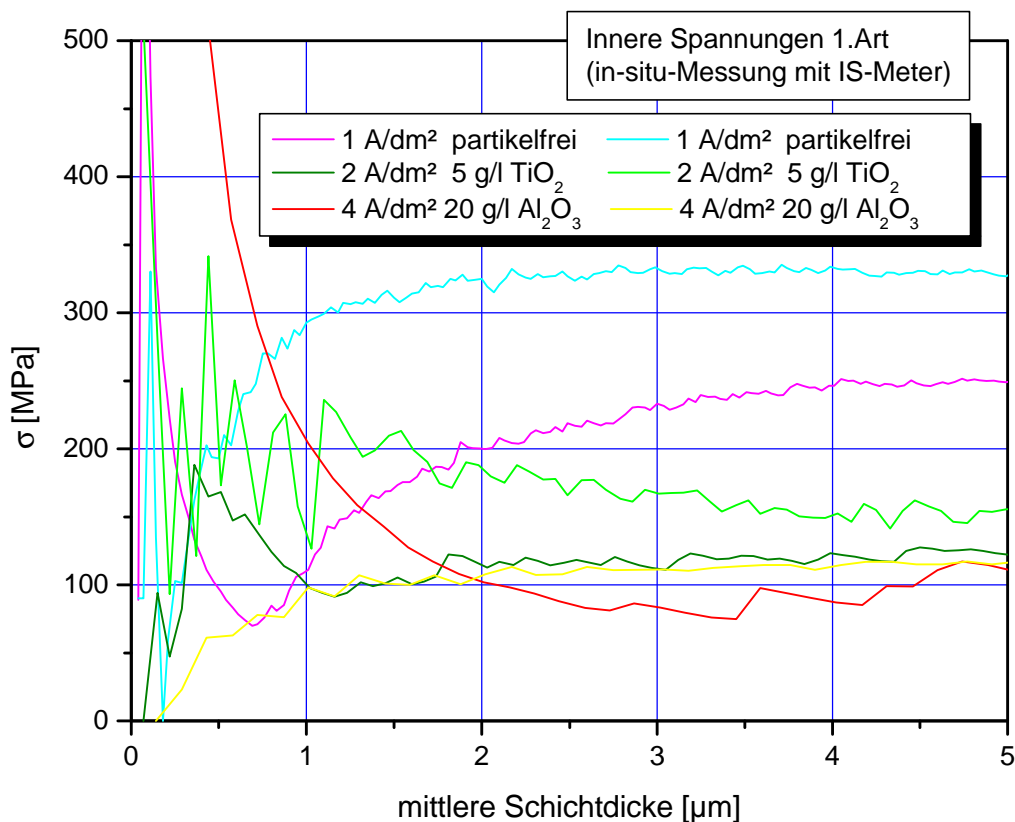


Bild 44: Initialbereich der Inneren Spannungen 1. Art während Abscheidungen aus einem Watts-Nickelelektrolyten (pH = 4,2, 55 °C) ohne und mit Partikelzusatz, Messungen mit IS-Meter

Messungen zur Ausbildung von inneren Spannungen 1. Art mit dem biegsamen Streifen (Streifenkontraktometer) während der Abscheidung in einem nicht bewegten Elektrolyten ohne und mit Partikelzugabe sind in Bild 45 zusammengefasst. Auffällig gegenüber der Messung mit dem IS-Meter, Bild 43, im konvektiv bewegten Elektrolyten in der Modellabscheidezelle ist das niedrigere Niveau der Spannungen im partikelfreien Elektrolyten mit geringfügigem Anstieg bei 8 A/dm^2 auf ebenfalls 150 N/mm^2 . Der Spannungsanstieg bei 4 und 8 A/dm^2 für die Partikelzugabe von $0,5$ und $5 \text{ g/l Al}_2\text{O}_3$ über die partikelfreien Werte ist nicht erklärbar. Die Zugabe von $50 \text{ g/l Al}_2\text{O}_3$ und TiO_2 in allen untersuchten Konzentrationsbereichen führt zur erwarteten Absenkung der inneren Spannungen 1. Art auf unter 100 N/mm^2 ab einer Beschichtungsstromdichte von 2 A/dm^2 .

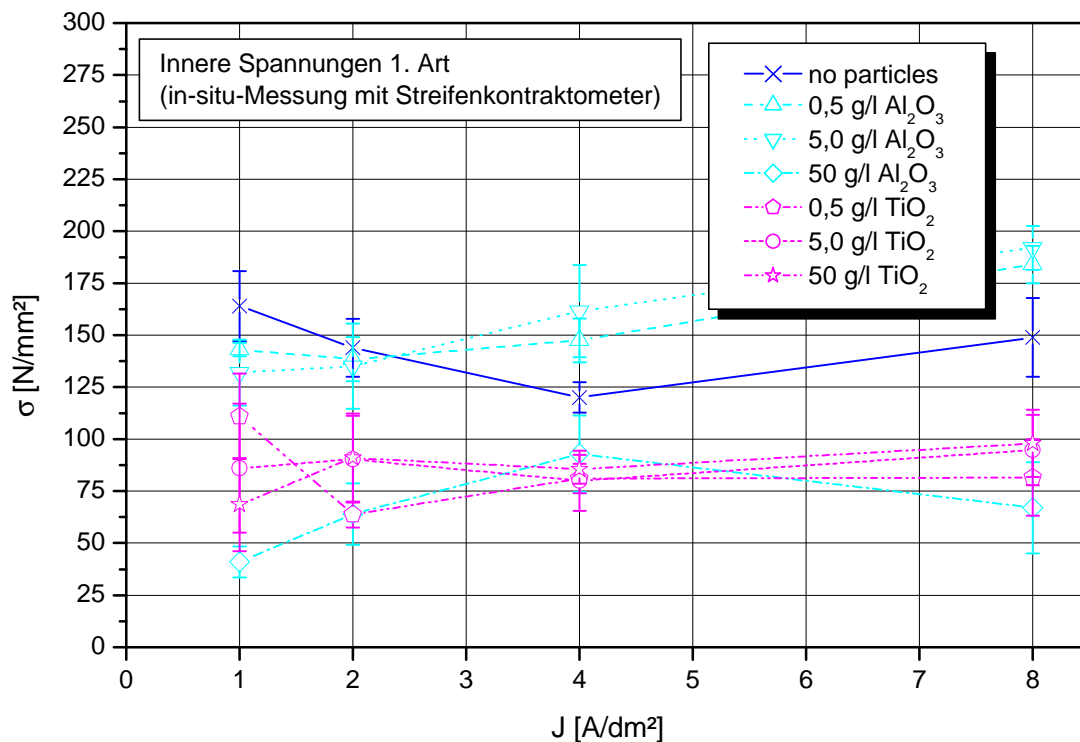


Bild 45: Innere mechanische Spannungen 1. Art in Nickel- und Nickeldispersionschichten in Abhängigkeit von Stromdichte und Partikelgehalt des Elektrolyten ($\text{pH} = 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$), Messungen mit Streifenkontraktometer

Wie das Bild 46 verdeutlicht, zeigt ebenfalls das Streifenkontraktometer in der Initialphase trotz identischer Vorbehandlung der Substratstreifen und Abscheidungsbedingungen ein unterschiedliches Verhalten bei der Ausbildung der inneren Spannungen 1. Art.

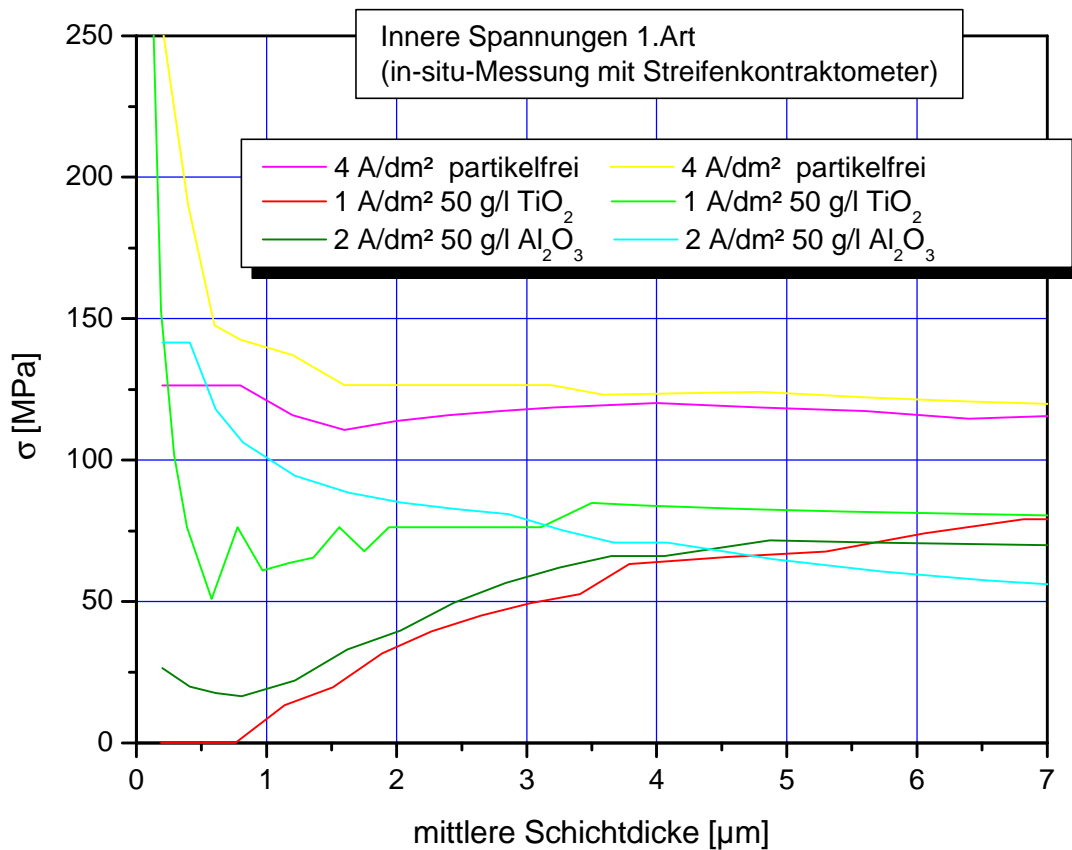


Bild 46: Initialbereich der Inneren Spannungen 1. Art während Abscheidungen aus einem Watts-Nickelelektrolyten (pH = 4,2, 55 °C) ohne und mit Partikelzusatz, Messungen mit Streifenkontraktometer

Die Differenzen zwischen den Messergebnissen mit IS-Meter und Streifenkontraktometer, insbesondere im partikelfreien Elektrolyten, könnten durch die unterschiedlichen konvektiven Bedingungen, die Stromdichteverteilung am zwei- bzw. einseitig beschichteten Messstreifen und eine evtl. mögliche pH-Wert-Änderung während Abscheidungen mit dem Streifenkontraktometer hervorgerufen werden.

Eine Erhöhung der inneren Spannungen 3. Art durch die Partikelmitabscheidung wurde mittels Auswertung von Messungen mit einem Röntgendiffraktometer nach der Methode "Annäherung der Fundamental-Parameter" ermittelt. Aus der jeweiligen Peakform des (220)-Reflexes wurden die in Bild 47 dargestellten inneren Spannungen 3. Art berechnet. Bei Zusatz der nanoskaligen Partikel zum Elektrolyten steigen erwartungsgemäß die innerkristallinen Spannungen an, wobei der Anstieg bei Einbau von Aluminiumoxid C gegenüber Titanoxid P25 höher ausfällt. Dieser Effekt könnte im kleineren Primärteilchendurchmesser des Al₂O₃ begründet liegen.

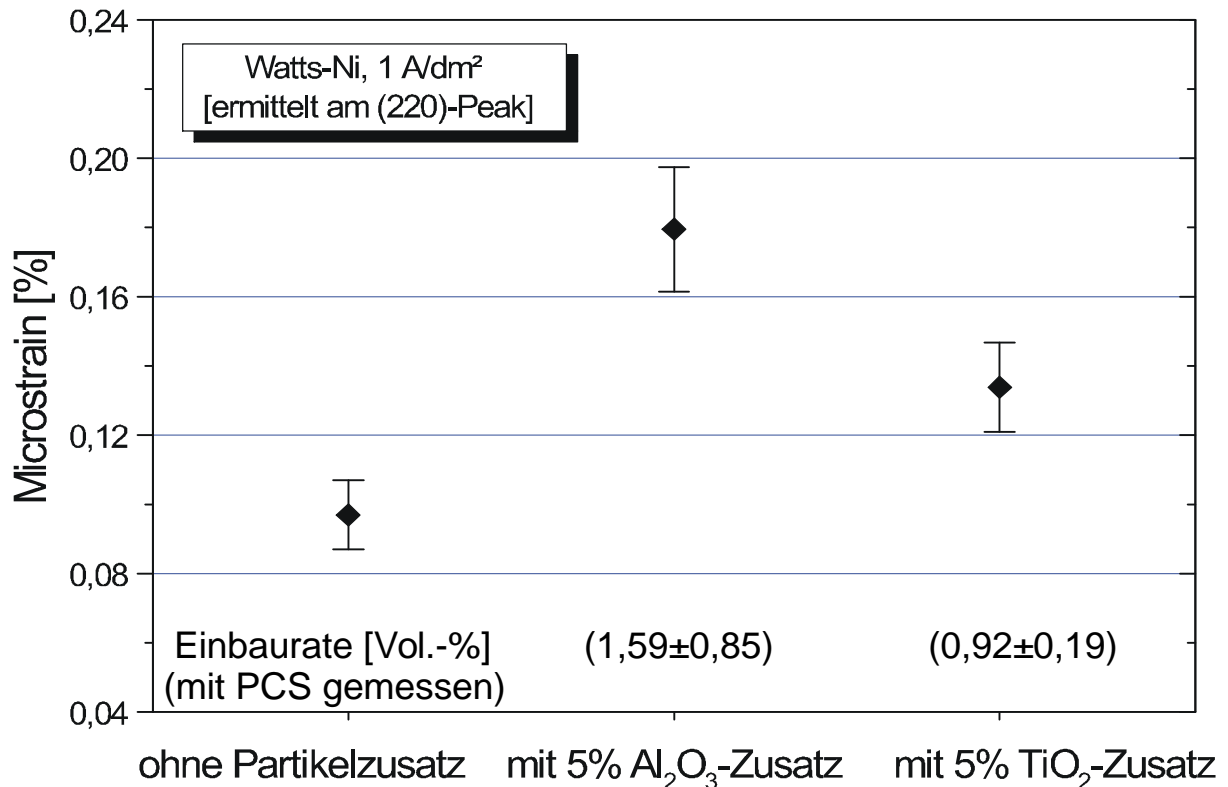


Bild 47: Röntgenographisch ermittelte innere Spannungen 3. Art bei elektrolytisch abgeschiedenen Nickelschichten, partikelfrei und mit Zugabe nanoskaliger Partikel

5.3.2 Metallographische Untersuchungen und Härtemessung

Die Auswertung der am Querschliff lichtmikroskopisch ermittelten Schichtdickenverteilung über dem Durchmesser der in der Modellabscheidezelle erzeugten Schichten weisen eine Randüberhöhung auf. Dies wurde für den Watts-Nickelelektrolyt erwartet, da keine streufähigkeitsverbessernden Zusätze oder Blenden für das elektrische Feld verwendet wurden.

Lichtmikroskopische Aufnahmen der entsprechend Abschnitt 4.4.2 angeätzten Querschliffe sind im Bild 48 bis Bild 50 zusammengefasst. Bei der Abscheidung aus dem partikelfreien Elektrolyten entwickelt sich der feldorientierte Texturtyp als vorherrschende Wachstumsform, vergleiche mit Abschnitt 3.2.5. Diese Wachstumsform wird von einem rhythmisch-lamellaren Anteil ergänzt. Es konnte nicht aufgeklärt werden, ob die hydrodynamischen Verhältnisse in der Modellabscheidezelle diesen rhythmisch-lamellaren Effekt bewirken oder ob die Partikel ähnlich eines Additivs wie z.B. Saccharin [92] die Ausbildung des RL-Typs verursachen, vgl. Abschnitt 3.2.5. Eine ähnliche Schichtstruktur ist ebenfalls bei Zugabe von 0,5 g/l Titanoxid P25 zu

beobachten. Die höchsten rhythmisch-lamellaren Anteile zeigen die Schichten mit Zugabe von 0,5 g/l Aluminiumoxid C zum Elektrolyten bei Abscheidestromdichten von 1 und 4 A/dm².

Ab einer Partikelzugabe von 5 g/l Al₂O₃ oder TiO₂ ist der FT-Typ nicht mehr eindeutig nachweisbar. Dies könnte von der zunehmend inhibierenden Wirkung der an der Wachstumsfront absorbierten Partikel herrühren. Der Schichtaufbau wird feinkristalliner und enthält weiterhin mehr oder weniger stark ausgeprägte rhythmisch-lamellare Anteile. Ein typischer UD-Typ liegt jedoch für keine der untersuchten Parameterkombinationen vor.

Die bei 1 A/dm² abgeschiedenen Schichten mit in Abschnitt 5.3.7 nachgewiesener [110] – Textur zeigen schmaler ausgebildete und feiner gegliederte Fasern im geätzten Querschliff als die mit 2 und 4 A/dm² dargestellten Nickelniederschläge mit [100] – Textur.

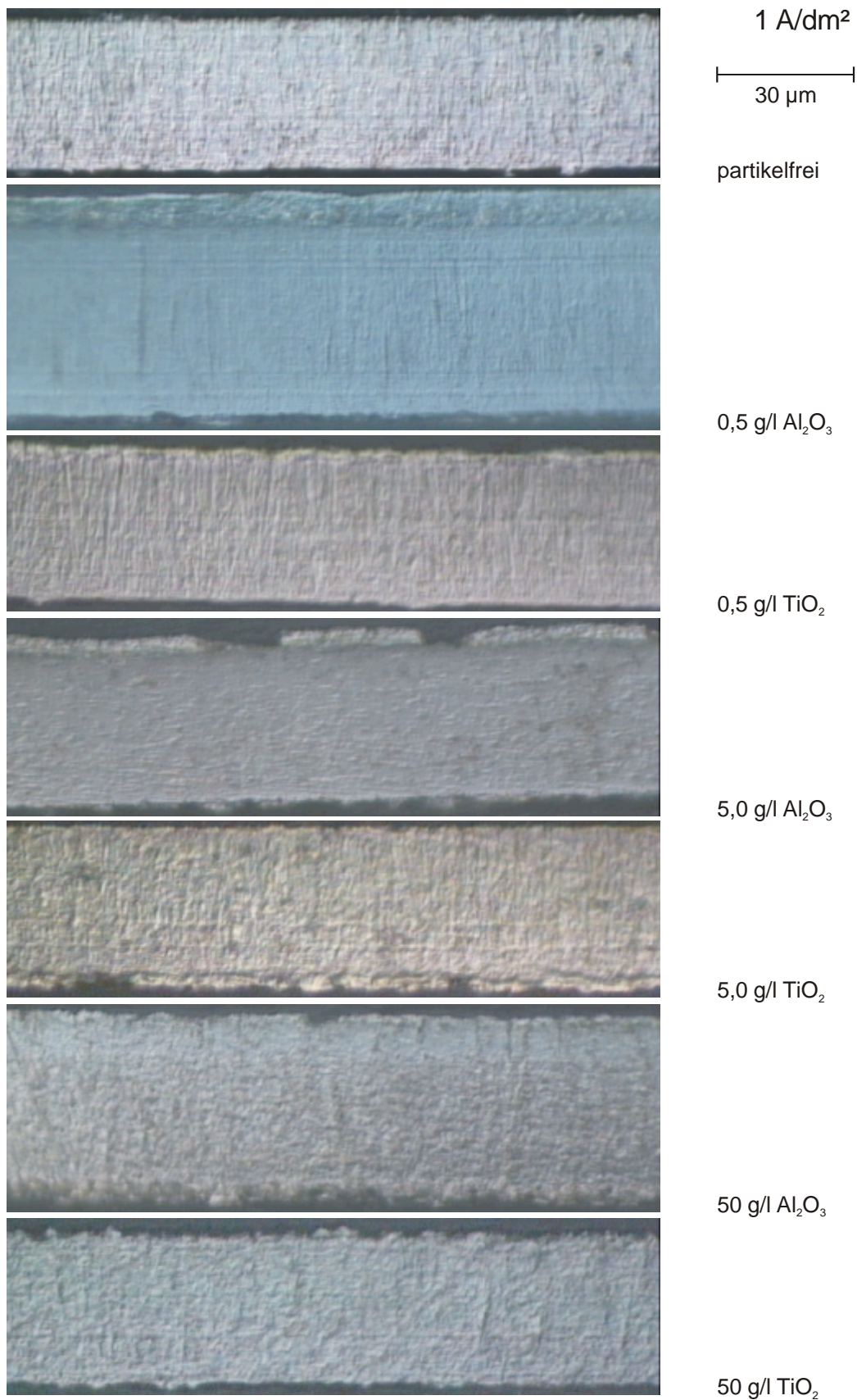


Bild 48: Lichtmikroskopische Aufnahmen von angeätzten Querschliffen von Nickel- und Nickeldispersionsfolien, abgeschieden mit 1 A/dm² und variablen Partikelgehalten des Watts-Nickelelektrolyten (Modellabscheidzelle, Edelstahlsubstrat, pH 4,2, 55 °C)

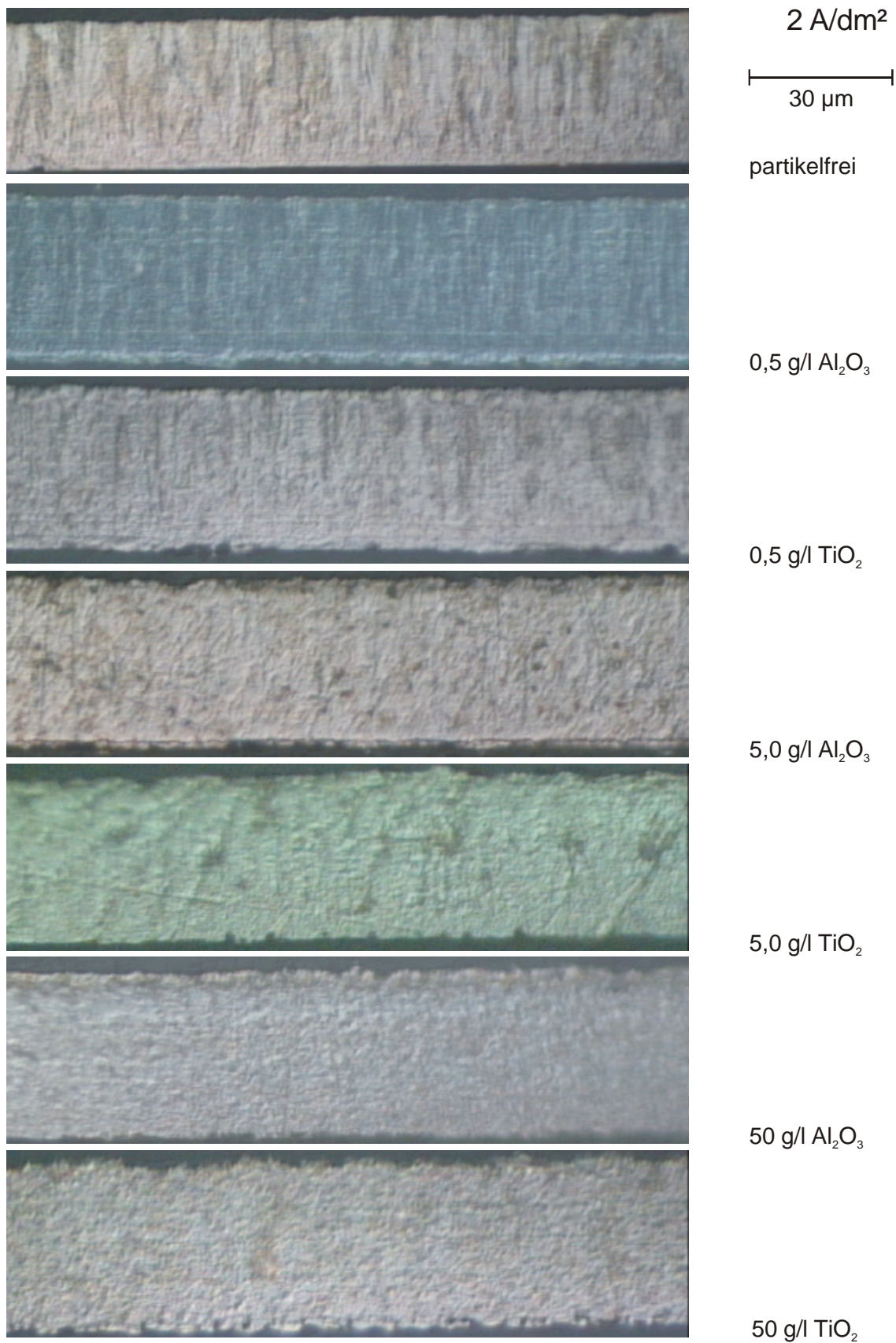


Bild 49: Lichtmikroskopische Aufnahmen von angeätzten Querschliffen von Nickel- und Nickeldispersionsfolien, abgeschieden mit 2 A/dm² und variablen Partikelgehalten des Watts-Nickelelektrolyten (Modellabscheidzelle, Edelstahlsubstrat, pH 4,2, 55 °C)

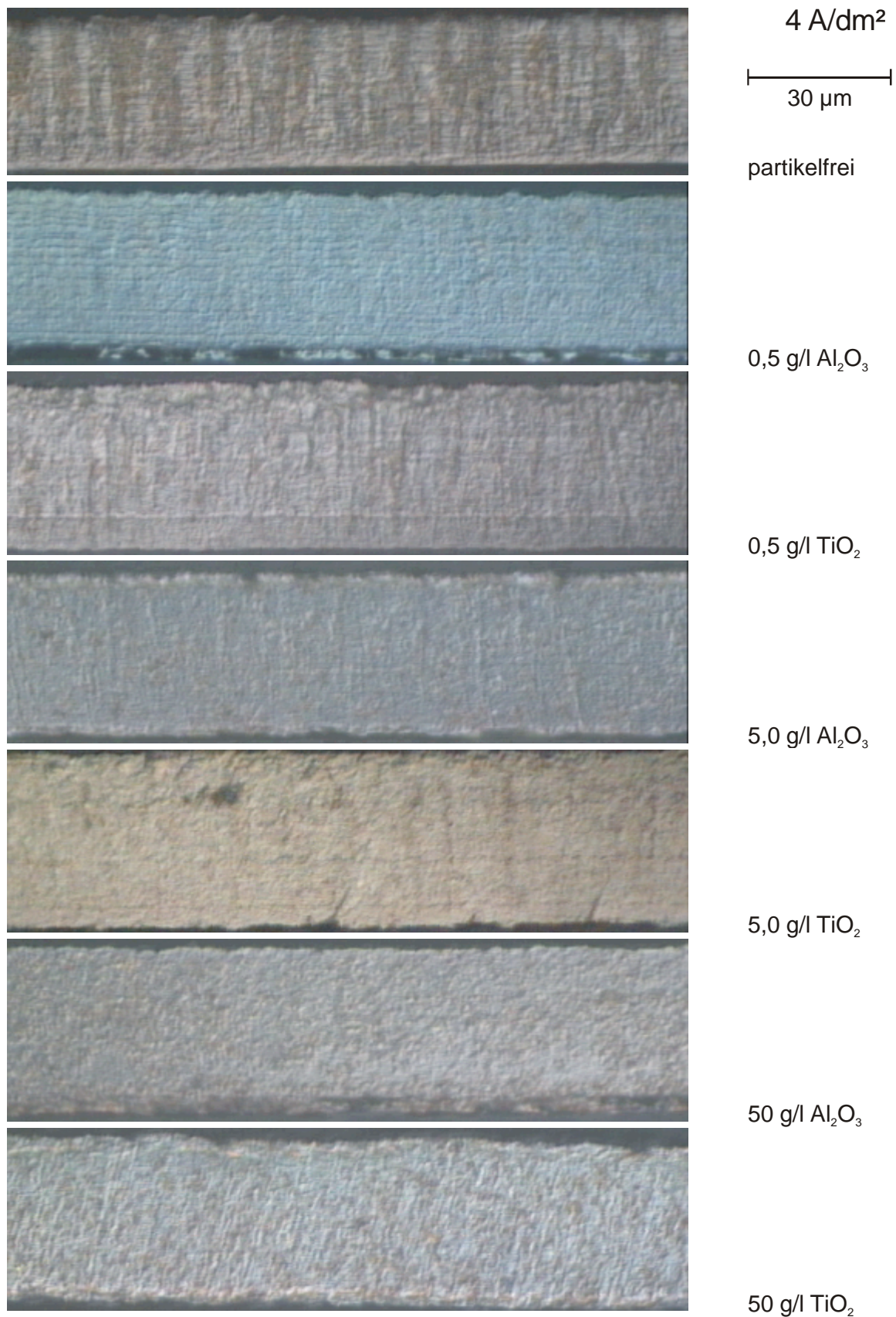


Bild 50: Lichtmikroskopische Aufnahmen von angeätzten Querschliffen von Nickel- und Nickeldispersionsfolien, abgeschieden mit 4 A/dm² und variablen Partikelgehalten des Watts-Nickelelektrolyten (Modellabscheidezelle, Edelstahlsubstrat, pH 4,2, 55 °C)

Die Abscheidung mit einer Stromdichte von 1 A/dm^2 aus dem partikelfreien Elektrolyten erzielt einen mittleren Mikrohärtewert von 315 HV bei einer Prüfkraft von 245 mN, Bild 51. Mit steigender Stromdichte über 2 auf 4 A/dm^2 sinkt die Mikrohärtete auf etwa 210 HV $0,025$ im partikelfreien Elektrolyten ab. Schon durch Zugabe von $0,5 \text{ g/l}$ Aluminiumoxid C wird bei 1 A/dm^2 der höchste Härtemittelwert von 360 HV erreicht. Jedoch ist anzumerken, dass die Mikrohärtewerte sowohl bei den 7 Einzelmessungen an einer Schicht als auch von Probe zu Probe von unterschiedlichen Abscheidungen mit identischen Parametern relativ stark schwanken. So beträgt die Standardabweichung der Messungen an einer partikelfreien, bei 1 A/dm^2 abgeschiedenen Schicht bis zu 14,1 %. Darüber hinaus erschienen diese Schichten subjektiv spröder, siehe dazu auch Abschnitt 5.3.6, als die bei höheren Stromdichten von 2 und 4 A/dm^2 abgeschiedene Proben, die eine geringere Standardabweichung der Härtemesswerte von 2,9 bis 7,9 % aufweisen.

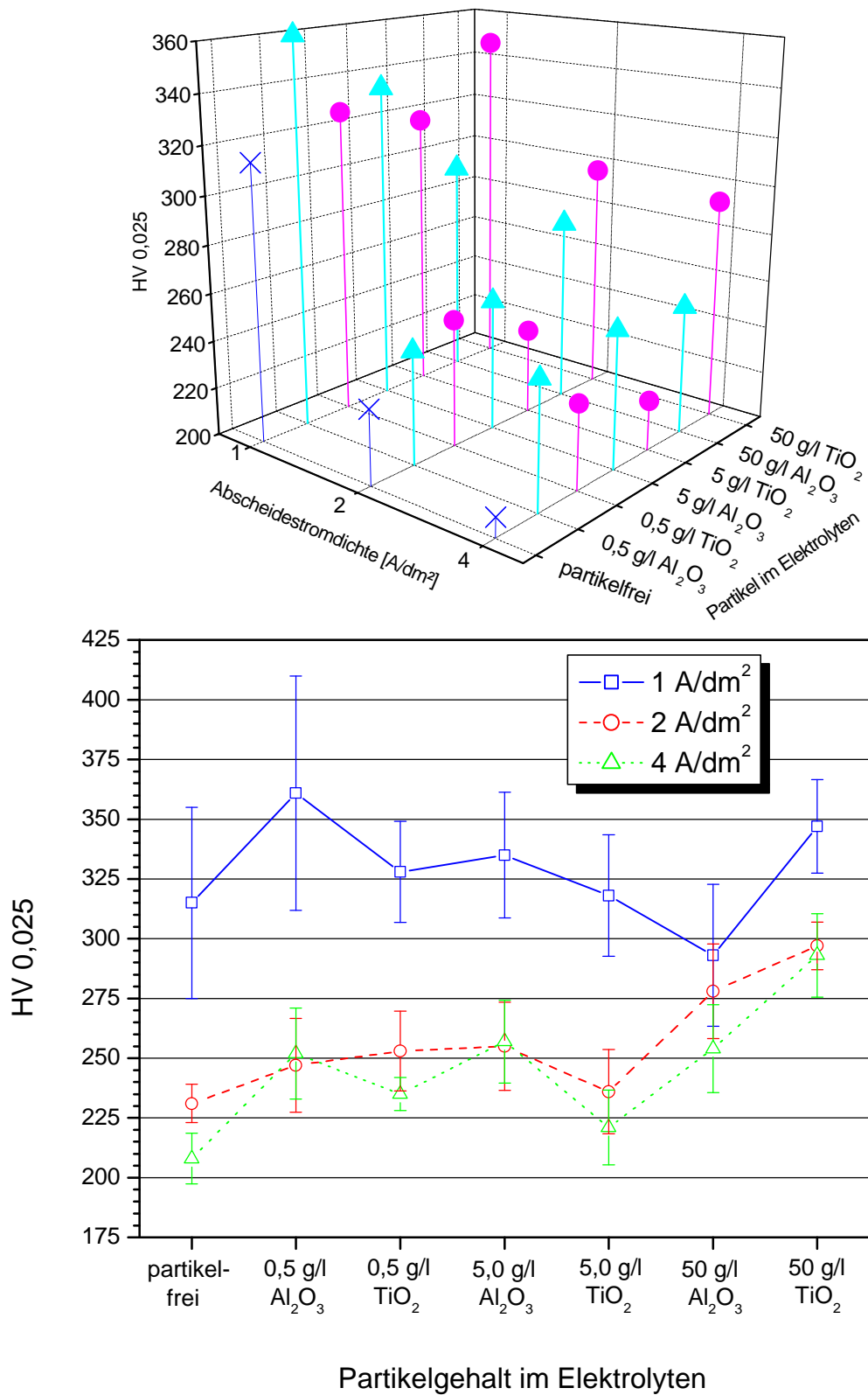


Bild 51: Mikrohärte von Nickel- und Nickeldispersionsschichten, abgeschieden bei verschiedenen Stromdichten und Partikelgehalten des Watts-Nickel-elektrolyten (Modellabscheidzelle, Edelstahlsubstrat, pH 4,2, 55 °C)

Tabelle 11 führt die bei vorgegebener Stromdichte erzielten Härtesteigerungen bezogen auf die Abscheidung aus dem partikelfreien Elektrolyten auf. Der höchste prozentuale Härteanstieg durch Partikelzusatz zum Elektrolyten bei konstanter Stromdichte von 4 A/dm^2 wird mit 40 % bei der Zugabe von 50 g/l Titanoxid P25 erreicht. Demgegenüber fällt bei 1 A/dm^2 die Härte um annähernd 10 % bei Zugabe von 50 g/l Aluminiumoxid C. Ursache für die geringere Härte könnte die geänderte Schichttextur [110] → [100] sein, siehe Abschnitt 5.3.7 und Tabelle 13.

Tabelle 11: Durch Partikelzugabe zu einem Watts-Nickelelektrolyten erzielbare Mikrohärtesteigerung (HV 0,025) in Abhängigkeit der Stromdichte

Stromdichte	partikelfrei	0,5 g/l Al ₂ O ₃	0,5 g/l TiO ₂	5,0 g/l Al ₂ O ₃	5,0 g/l TiO ₂	50 g/l Al ₂ O ₃	50 g/l TiO ₂
1 A/dm ²	100 %	114,6 %	103,9 %	106,1 %	100,7 %	92,9 %	110,1 %
2 A/dm ²	100 %	106,8 %	109,1 %	110,0 %	102,1 %	120,1 %	128,5 %
4 A/dm ²	100 %	120,9 %	112,7 %	123,3 %	106,2 %	121,9 %	140,6 %

5.3.3 Abhängigkeit der Partikeleinbauraten von Stromdichte und Partikelgehalt im Elektrolyten

Die durchschnittliche Einbauraten von Partikeln im Volumen der Nickelschicht steigt erwartungsgemäß mit fallender Stromdichte und zunehmendem Partikelgehalt des Elektrolyten, Bild 52. Die Standardabweichungen zwischen Messungen an Schichten, die unter identischen Bedingungen abgeschieden wurden, betragen bis zu 15 %.

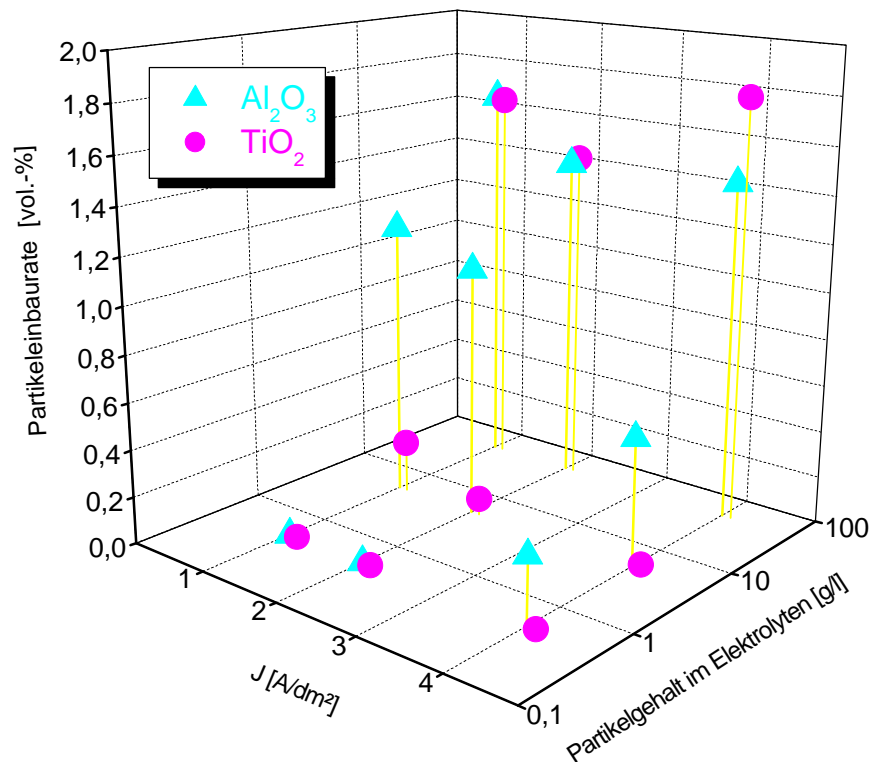


Bild 52: Partikeleinbaurrate (ZetaSizer®) in Nickeldispersionsschichten in Abhängigkeit der Abscheidestromdichte und dem Gehalt an Partikeln im Elektrolyten (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C)

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel an die Oberfläche gelangt und eingebaut werden kann, steigt mit zunehmendem Gehalt im Elektrolyten. Dieser Partikelzugabe sind jedoch aufgrund der im Vergleich zur Partikelmasse riesigen Oberfläche schon bei viel geringerem Masseanteil als bei mikroskaligen Dispersoiden Grenzen gesetzt. Bei Zugabe von wesentlich mehr als 50 g/l Aluminiumoxid C zum Elektrolyten war eine zunehmend pulvrige Abscheidung zu beobachten. Der etwas höhere, ebenfalls nicht exakt bestimmbare Grenzwert für die Zudosierung von Titanoxid P25 ist in der höheren Dichte und größerem Primärteilchendurchmesser und somit niedrigerem Verhältnis von Oberfläche zu Masse eines TiO₂-Partikels begründet. Daneben haben die Größe und Kompaktheit der im Elektrolyten entstehenden Agglomerate einen entscheidenden Einfluss auf die Einbaurrate. Große und dichte Agglomerate bewirken einen volumenmäßig wesentlich höheren Einbau als einzelne kleine Primärpartikel.

Bei geringerer Stromdichte steht eine längere Zeit zur Verfügung, um kleinere Partikel und Agglomerate durch Konvektion anzutransportieren und zu umwachsen. Bevor die Schicht danach weiter ohne nächsten Partikel weiterwächst, kann wieder

Feststoff antransportiert werden. Falls nun größere Agglomerate anhaften, können sie sich wieder von der Katode entfernen, wenn sie nicht schnell genug, d.h. durch eine größere Abscheidestromdichte, umwachsen werden, siehe Abschnitt 3.3.3. Dieser Effekt könnte die vergleichsweise hohen Einbauraten bei 4 A/dm² für 0,5 g/l Al₂O₃ und 50 g/l TiO₂ erklären, Bild 52.

5.3.4 Verschleißverhalten

Untersuchungsergebnisse von Schwingverschleißmessungen sind in Abhängigkeit von der katodischen Stromdichte und dem Zusatz von nanoskaligen Partikeln zum Elektrolyten in Bild 53 zusammengefasst. Die Verschleißfestigkeit der partikelhaltigen Proben ist geringfügig höher als die der bei jeweils gleicher Stromdichte zusatzfrei abgeschiedenen Schichten [136]. Dabei zeigt der Aluminiumoxid C-Zusatz eine etwas bessere Wirkung zur Verringerung des linearen Verschleißes als Titanoxid P25. Im Vergleich des Einflusses der Stromdichten ist eine Relation zur Schichthärte ablesbar. Die härteren, bei 1 A/dm² abgeschiedenen Schichten zeigen den geringsten Verschleiß.

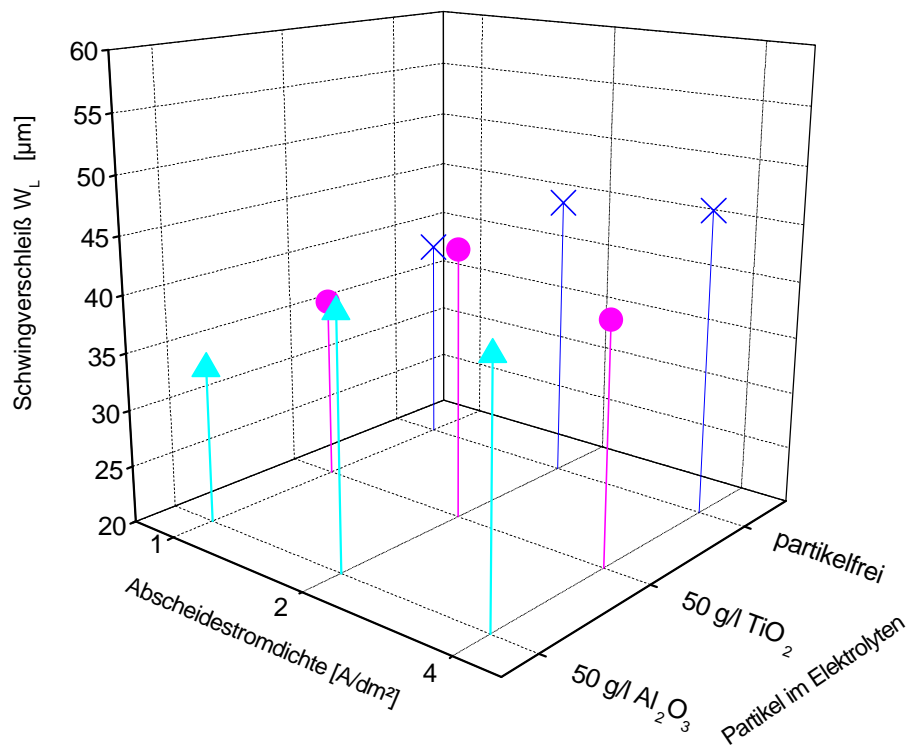
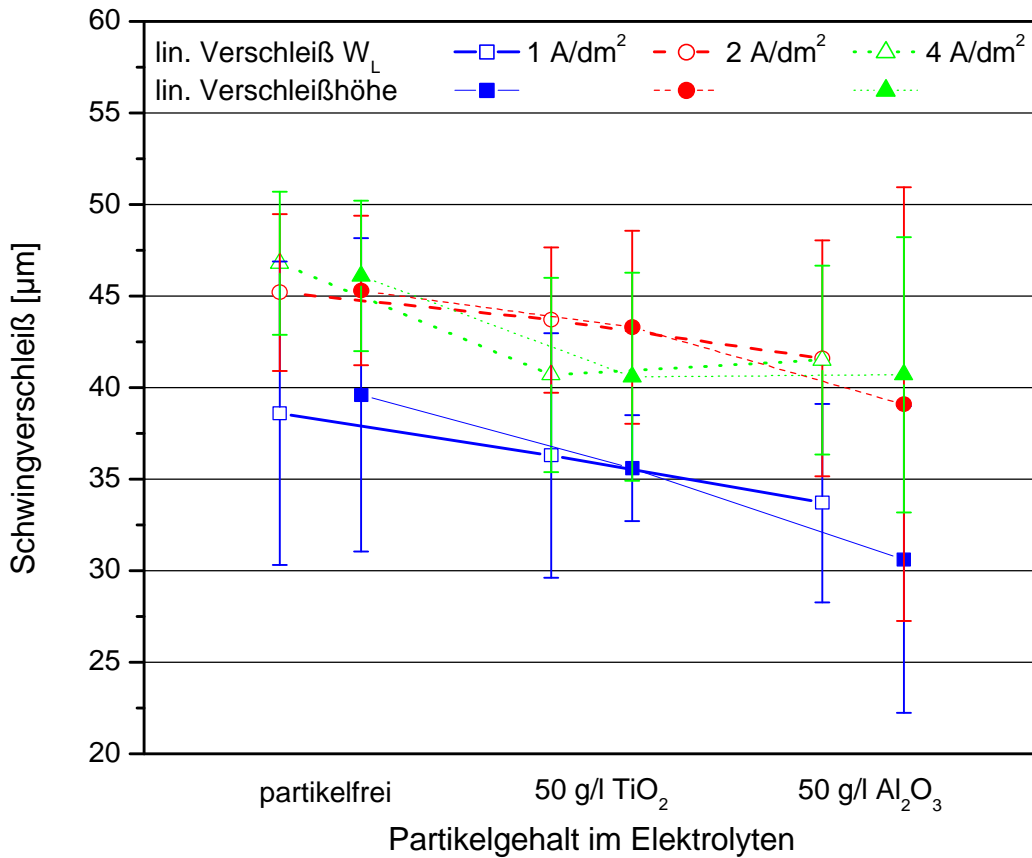


Bild 53: Schwingverschleißuntersuchungen an Nickel- und Nickeldispersionschichten, abgeschieden bei verschiedenen Stromdichten und Gehalt an Partikelarten in einem Watts-Nickelelektrolyten (höhere Verschleißfestigkeit führt zu einem geringeren linearen Verschleißwert)

In Bild 54 ist der Umlenkpunkt der Kugel beim Schwingverschleiß einer Nickel-Titan-dioxid-Dispersionsschicht gegenüber einer 100Cr6-Kugel dargestellt. Gut zu erkennen ist eine Werkstoffverlagerung als ein Ergebnis der Verschleißprüfung. Es zeigt sich eine plastische Verformung des Nickels. Die Verformung des Nickels erfährt hierbei durch die Bewegung der Kugel relativ zur Schicht eine Vorzugsrichtung. Die TiO_2 -Partikel werden dabei zeitig angeordnet. Der Verbundwerkstoff bleibt trotz gesteigerter Härte und der Einlagerung von harten Partikeln zäh und behält die Verformbarkeit der Nickelmatrix, siehe auch Abschnitt 5.3.6.

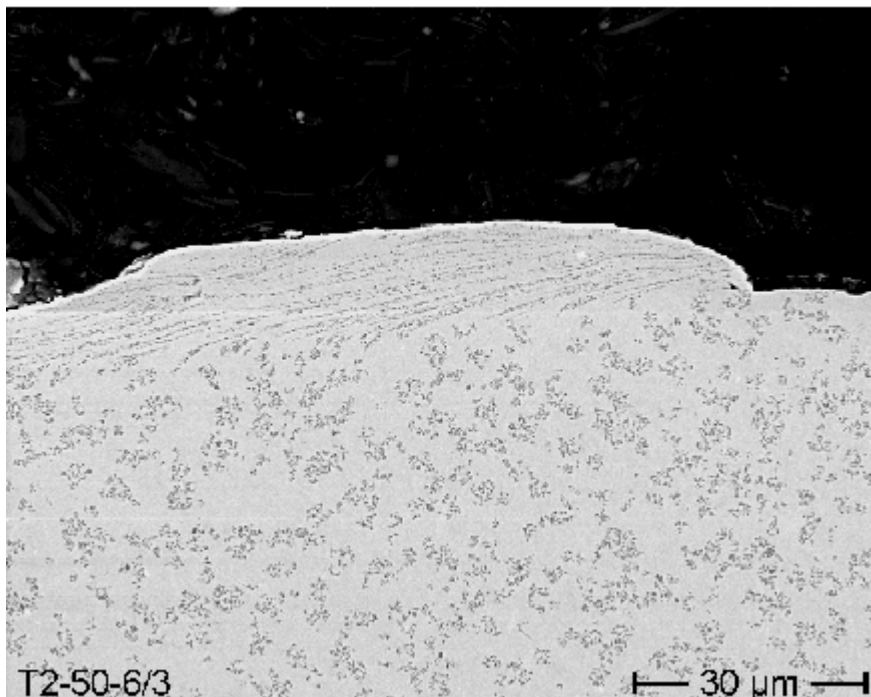


Bild 54: SEM-Aufnahme eines Kalottenendes einer Schwingverschleißspur in einer Nickel-TiO₂-Dispersionsschicht [57]

5.3.5 Korrosionsverhalten

Der 1000 h-Salzsprühnebeltest an Folien, die aus partikelfreiem und partikelhaltigem Watts-Nickelelektrolyt bei drei verschiedenen Stromdichten auf Edelstahlsubstrate abgeschieden wurden, zeigt keine eindeutig erkennbaren Zusammenhänge zwischen den variierten Abscheidebedingungen und dem flächenbezogenen Masseverlust während der Salznebelbeanspruchung, Bild 55. Die insbesondere bei den partikelfrei abgeschiedenen Schichten auftretenden Differenzen in den Masseverlusten ($2 \text{ A/dm}^2 \rightarrow 0,53 \text{ mg/cm}^2$ im Vergleich mit $4 \text{ A/dm}^2 \rightarrow 1,07 \text{ mg/cm}^2$) kann nicht erklärt werden.

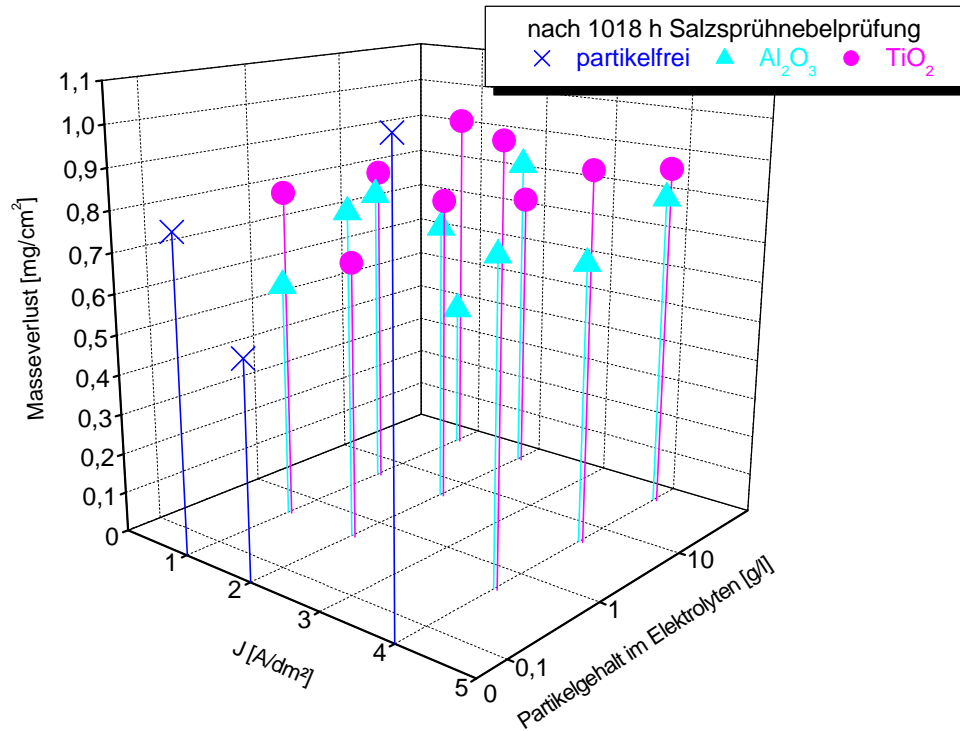


Bild 55: Flächenbezogener Masseverlust nach einem Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 –SS [127] von Nickel- und Nickeldispersionschichten (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C)

Vorherige Salznebeltests über 328 h an in Glaswannen aus Watts-Nickelelektrolyten mit je 50 g/l Titanoxid P25 und Aluminiumoxid C abgeschiedenen Proben zeigten sehr unterschiedliche – jedoch nicht systematisierbare – flächenbezogene Masseverluste von 0,1 bis 0,95 mg/cm² (auf 1000 h approximiert etwa 0,3 bis 2,9 mg/cm²). Die Ursache für die große Streubreite könnte eine unterschiedliche Kompaktheit der ins Nickel eingebauten Partikelagglomerate sein, da die Abscheidebedingungen, insbesondere die konvektiven Verhältnisse, in einer Glaswanne nicht so konstant wie in der später benutzten Modellabscheidezelle sind, siehe Abschnitt 4.2.

Die in Bild 56 dargestellten Korrosionsstromdichten lassen ebenfalls keine eindeutigen Abhängigkeiten von Stromdichte oder Partikelart und -gehalt erkennen. Es sind die Mittelwerte aus zwei potenziodynamischen Messungen an neu entnommenen Probenstücken aus jeweils der gleichen Schichtabscheidung aufgetragen.

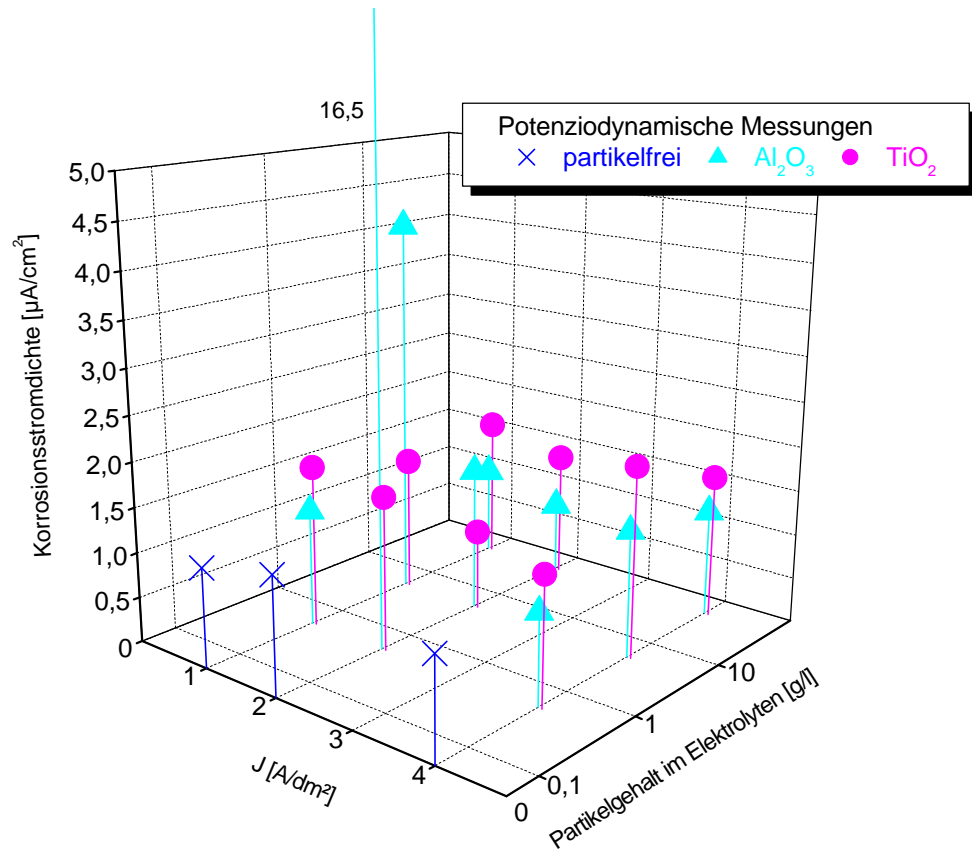


Bild 56: Berechnete Korrosionsstromdichten aus potenziodynamischen Messungen an Nickel und Nickeldispersionschichten (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Abscheidestromdichten 1 bis 4 A/dm^2)

Der Grund für die im Vergleich zu allen anderen hohen Korrosionsstromdichten für 0,5 g/ Al_2O_3 – 2 A/dm^2 und 5 g/ Al_2O_3 – 1 A/dm^2 konnte nicht ermittelt werden. Wie in Bild 57 zu erkennen ist, sind die Ruhepotentiale der genannten Probenfolien gegenüber einem Beispiel für die anderen Parameterpaarungen in negative Richtung verschoben und es ergibt sich eine höhere Korrosionsstromdichte.

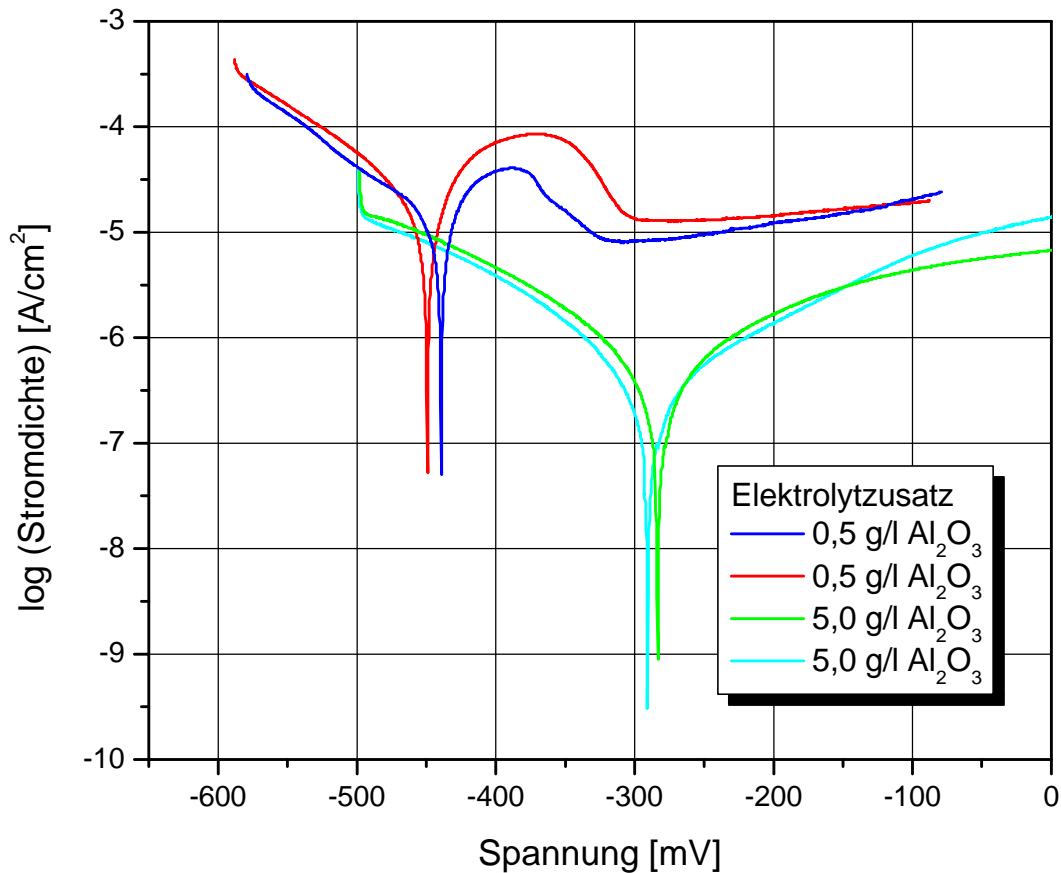


Bild 57: Vergleich der SPK von je zwei potenziodynamischen Messungen an zwei Nickeldispersionschichten (Watts-Nickel, 2 A/dm², pH 4,2, 55 °C, Aluminiumoxid C)

Zusammenfassend zeigen die Korrosionsuntersuchungen, dass das Korrosionsverhalten der Watts-Nickelschichten durch die Mitabscheidung der nanoskaligen Partikel Titanoxid P25 und Aluminiumoxid C nicht verbessert wird. Die Ergebnisse der potenziodynamischen Untersuchungen deuten die Notwendigkeit an, beim Einsatz der Nano-Dispersionsschichten, insbesondere in mikrostrukturierten Bauteilen, korrosionsfördernde Umgebungsbedingungen zu vermeiden. Es wird vermutet, dass unter nicht reproduzierbaren Bedingungen eine beschleunigte Diffusion von Chloridionen entlang der Interfaceflächen zwischen Nickel und Partikeln erfolgen kann, die zu einem Anstieg des Korrosionsstroms führen könnte.

5.3.6 Duktilität

Der Verlauf des hydrostatischen Drucks über der Kalottendehnung während Ductensiomat[®]-Messungen an Nickel- und Nickeldispersionsfolien ist beispielhaft in Bild 58 und Bild 59 dargestellt. Die aus mindestens 2 Experimenten je Abscheide-

parameterpaar berechneten Schichteigenschaften sind in Bild 60 zusammengefasst. Trotz sorgfältiger Probenpräparation und vorsichtigem Probenhandling weichen Messungen an Schichten mit gleichen Abscheideparametern bzgl. Schichtbruch z.T. erheblich voneinander ab, Tabelle 12 und Bild 58. Möglicherweise sind stochastisch verteilte Anrisse in den vom Edelstahlsubstrat abgezogenen Folien Ursache für dieses Verhalten.

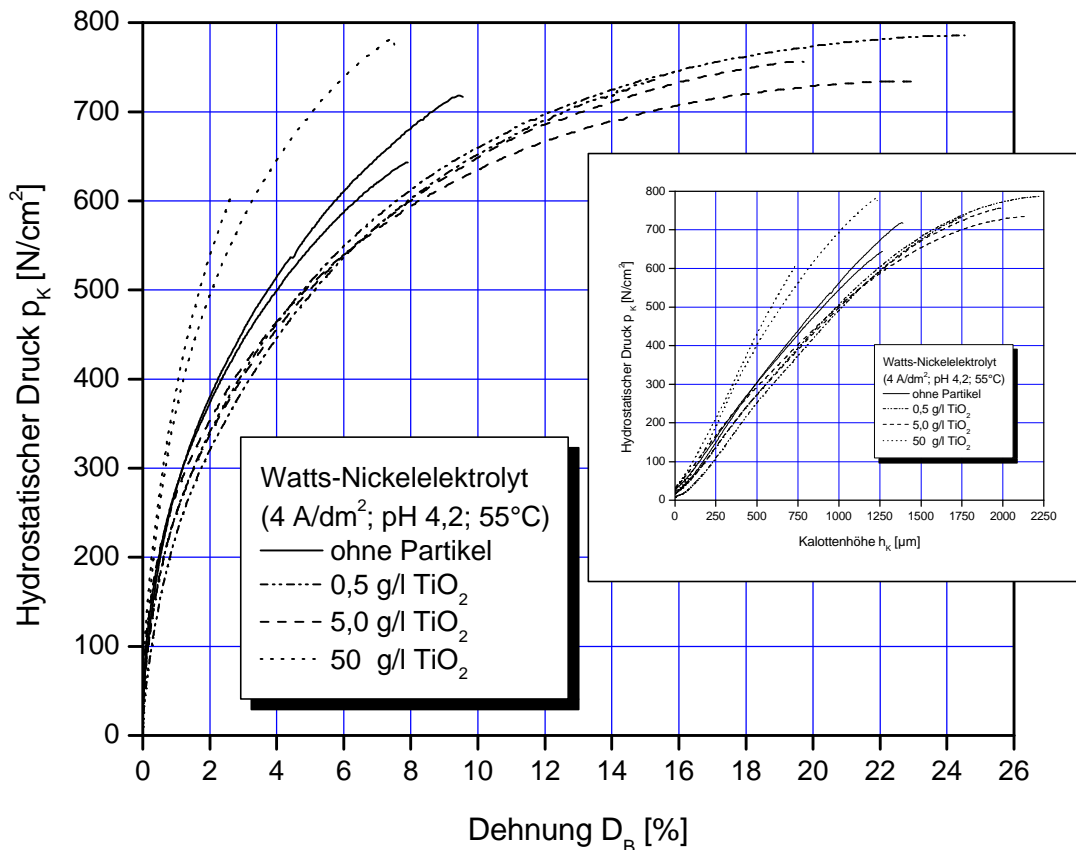


Bild 58: Spannungs-Dehnungs-Diagramm errechnet aus Ductensiomat[®]-Messkurven, Parameter: TiO₂-Partikelgehalt (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Hydrodynamik: Modellabscheidezelle)

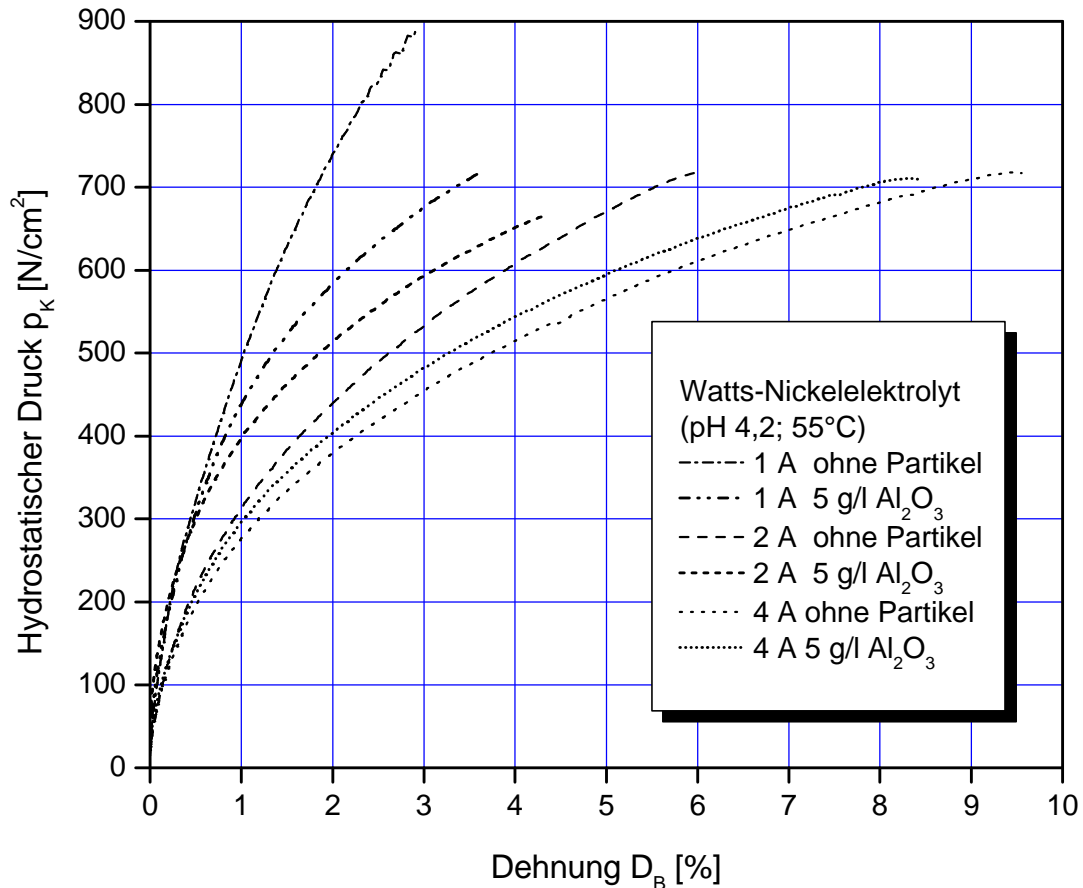


Bild 59: Spannungs-Dehnungs-Diagramm errechnet aus Ductensiomat[®]-Messkurven, Parameter: Stromdichte (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Hydrodynamik: Modellabscheidezelle)

Tabelle 12: Ductensiomat[®]-Messergebnisse mit Standardabweichung von Bruchdehnung, Bruchspannung und geleisteter Verformungsarbeit

Eigenschaft	Stromdichte [A/dm ²]	ohne Partikel	Al ₂ O ₃ [g/l]			TiO ₂ [g/l]		
			0,5	5,0	50	0,5	5,0	50
D _B [%]	1	3,3 ± 1,3	3,6 ± 1,2	2,9 ± 1,0	2,6 ± 0,7	2,8 ± 0,4	4,1 ± 2,2	5,0 ± 1,5
	2	5,4 ± 2,6	8,6 ± 6,6	4,3 ± 2,0	3,9 ± 3,0	11,6 ± 10	7,1 ± 4,2	8,2 ± 1,1
	4	9,3 ± 4,0	3,1 ± 1,5	9,3 ± 1,2	3,4 ± 2,3	20 ± 6,4	21 ± 2,3	4,1 ± 3,0
R _m [kN/cm ²]	1	139 ± 25	134 ± 28	126 ± 16	136 ± 28	181 ± 13	134 ± 31	126 ± 13
	2	94 ± 17	148 ± 51	134 ± 22	98,1 ± 0,0	102 ± 15	110 ± 10	90 ± 3,0
	4	96 ± 44	92 ± 13	99 ± 5,9	114 ± 31	78 ± 8,7	77 ± 6,9	127 ± 7,4
W [Ncm]	1	7,1 ± 3,0	7,3 ± 3,7	6,4 ± 3,2	5,6 ± 1,3	7,6 ± 0,8	7,9 ± 2,8	9,8 ± 4,0
	2	8,9 ± 5,7	17,4 ± 6,7	10,5 ± 3,0	6,3 ± 4,7	19,4 ± 15	12,9 ± 6,7	11,8 ± 0,6
	4	13,0 ± 4,6	4,7 ± 2,7	15,0 ± 0,4	5,6 ± 2,9	26,7 ± 7,3	30,0 ± 7,1	8,4 ± 6,4

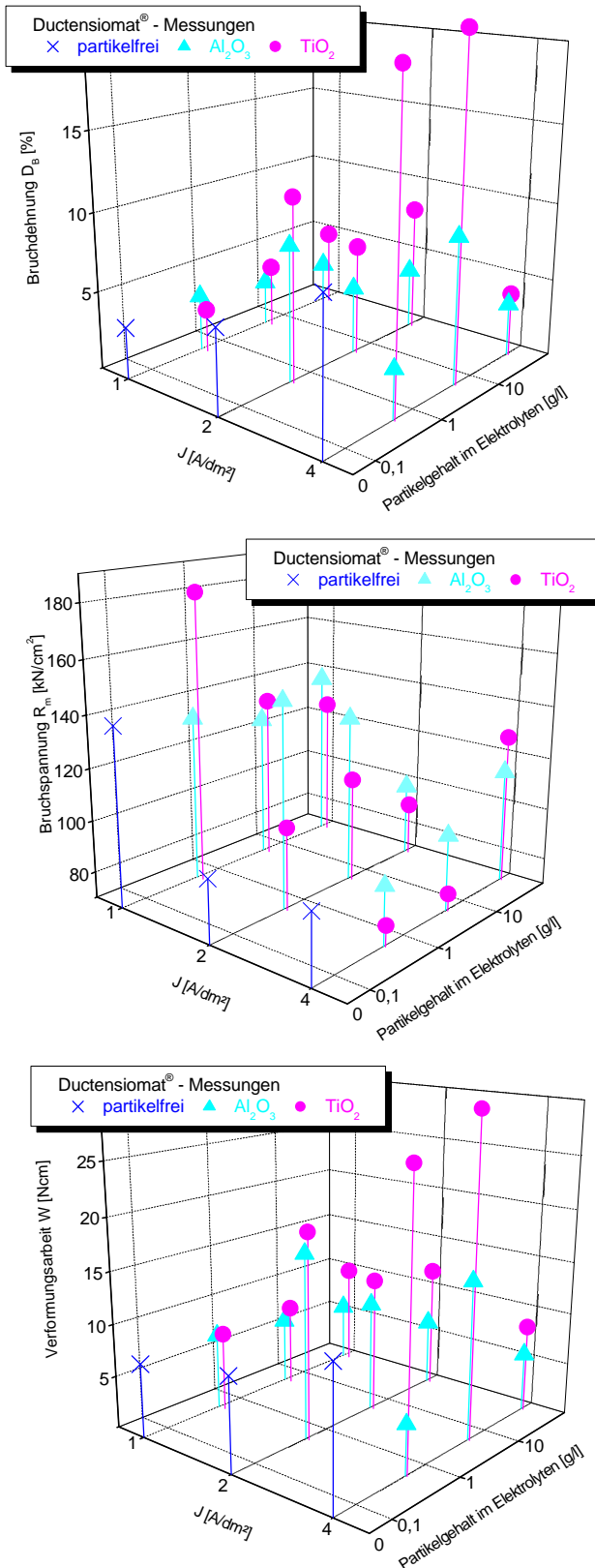


Bild 60: Bruchdehnung (oben), Bruchspannung (Mitte) und geleistete Verformungsarbeit (unten) an Nickel- und Nickeldispersionschichten in Abhängigkeit von Stromdichte und Partikelgehalt im Elektrolyten (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Hydrodynamik: Modellabscheidezelle)

Tendenziell steigen Bruchdehnung und aufgenommene Verformungsarbeit mit zunehmender Abscheidestromdichte, Bild 59, und damit fallender Innerer Spannungen 1. Art, siehe Abschnitt 5.3.1, an, während parallel dazu die erzielten Bruchspannungen absinken, Bild 60. Die größte Duktilität, gekennzeichnet durch höchste Bruchdehnung und Verformungsarbeit, wird bei 4 A/dm^2 und Zugabe von 0,5 und 5 g/l TiO_2 erzielt, Bild 58. Demgegenüber liefert die Zugabe von 0,5 g/l TiO_2 bei 1 A/dm^2 eine spröde Schicht mit einer Bruchspannung von 1,8 GPa bei nur 2,8 % Bruchdehnung.

Die Ursache für die genannten Eigenschaftsänderungen könnte in der durch Stromdichte und Partikelzugabe beeinflussten Strukturänderung des Nickelniederschlags begründet liegen. Ein hoher rhythmisch-lamellarer Anteil im Schichtaufbau führt zu tendenziell härteren und spröderen Schichten. Demgegenüber erzielt ein feinkristalliner FT-Typ duktile Nickelfolien, vergleiche hierzu mit Abschnitt 5.3.2.

Ein Zusammenhang mit der in Abschnitt 5.3.7 beschriebenen Texturausbildung ist nicht nachweisbar. Obwohl bei Abscheidungen mit 1 A/dm^2 durch die Zugabe von Al_2O_3 eine Texturänderung eintritt, liegen die gemessenen mechanischen Eigenschaften auf dem Niveau der partikelfrei abgeschiedenen Schichten.

Der Einfluss von organischen Zusätzen auf Duktilität und Zugfestigkeit von Nickel, abgeschieden aus einem Sulfamatelektrolyten bei 1 A/dm^2 , wird beispielsweise in [92] beschrieben. Die gemessenen Zugfestigkeiten lagen zwischen 0,7 und 1,4 GPa. In [135] wird von Zugversuchen an galvanisch hergestellten Nickel-Mikrozugproben berichtet. Es wurden Zugfestigkeiten von 0,97 GPa (bei 2 A/dm^2) bis 1,59 GPa (bei $0,5 \text{ A/dm}^2$) für Abscheidungen bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ aus einem Nickelsulfamatelektrolyten ermittelt. Ein Vergleich der beiden Messmethoden, mit dem Ductensiomaten[®] gemessene Bruchspannung und mit Mikrozugversuch bestimmte Zugfestigkeit, kann jedoch aufgrund der geringen Datenbasis nicht vorgenommen werden.

5.3.7 Texturausbildung

Die Auswertung von Röntgen-Diffraktogrammen von in der Modellabscheidenzelle auf Edelstahl abgeschiedenen Nickelfolien ergab eine Abhängigkeit des Auftretens von kristallographischen Vorzugsorientierungen von Abscheidestromdichte und Partikelzusatz entsprechend Tabelle 13. Es sind alle jeweils auftretenden und im Diffrakto-

gramm nachweisbaren Netzebenen parallel zur Oberfläche in absteigender Reihenfolge ihrer mit den theoretischen Intensitäten des Pulverstandards gewichteten Häufigkeit aufgeführt.

Tabelle 13: Texturen von Nickel- und Nickeldispersionsschichten in Abhängigkeit von Stromdichte und Partikelgehalt im Elektrolyten (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Hydrodynamik: Modellabscheidezelle)

Stromdichte [A/dm ²]	ohne Partikel- zusatz	Aluminiumoxid C			Titanoxid P25		
		0,5 g/l	5,0 g/l	50 g/l	0,5 g/l	5,0 g/l	50 g/l
1	[110]	[110]	[110] [100] [331]	[100] [331]	[110]	[110]	[110]
2	[100] [331]	[100] [331]	[100] [331]	[100] [331]	[100] [331]	[100] [331]	[100] [331]
4	[100] [331]	[100] [331]	[100] [331]	[100] [331]	[100] [331]	[100] [331]	[100] [331]

Während die partikelfrei und mit TiO₂-Zusatz abgeschiedenen Schichten bei konstant gehaltenem pH-Wert nur eine Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte aufweisen, vgl. Bild 10, findet bei 1 A/dm² und steigendem Partikelgehalt an Al₂O₃ ein Umschlag der Texturausbildung von der [110]- zur [100]-Netzebenen-schar statt, Bild 61. Offensichtlich beeinflussen die inerten TiO₂-Partikel nicht in dem Maß die Kristallisationsvorgänge wie die Al₂O₃-Partikel.

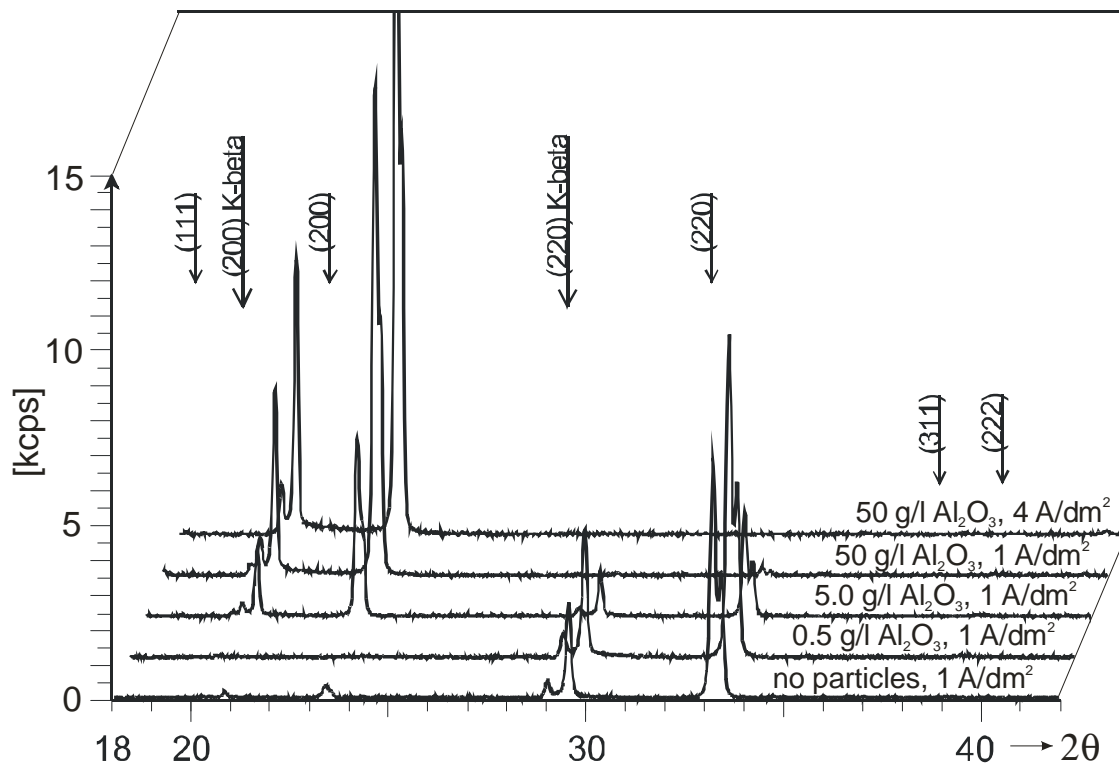


Bild 61: Beispiele von Röntgendiffraktogrammen von Nickel- und Nickeldispersionsschichten (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Mo-Strahlung, Zr-Filter defekt)

Es liegt die Vermutung nah, dass dieses Verhalten durch den Einfluss von $\text{Al}(\text{OH})_3$ (amphoterer Charakter) verursacht wird, welches die [110]-fördernde Wirkung der an der Nickeloberfläche adsorbierten Wasserstoffionen aufhebt und die frei wachsende [100]-Textur auch bei einer Stromdichte von 1 A/dm^2 ermöglicht, vgl. Abschnitt 3.2.5. An in Glaswannen mit undefinierten hydrodynamischen Verhältnissen abgeschiedenen Nickelproben konnte dieser Effekt nicht nachgewiesen werden.

5.3.8 Strukturuntersuchungen – SEM und TEM

Die Untersuchung der Partikelverteilung in den Nickeldispersionsschichten erfolgte an Querschliffen im SEM. Der Einbau beider Partikelarten erfolgte nicht homogen verteilt sondern in mehr oder weniger kompakten Agglomeraten, siehe auch Bild 42.

Bei nahezu allen untersuchten Proben kann eine etwa 2 bis 3 μm dicke „Initialschicht ohne oder mit nur sehr wenig Partikeln“ beobachtet werden. Dies tritt unabhängig von der dem Elektrolyten zugesetzten Art und Menge von Partikeln auf. Ein Beispiel ist in Bild 62 mit den zugehörigen Punkt-EDX-Untersuchungen dargestellt.

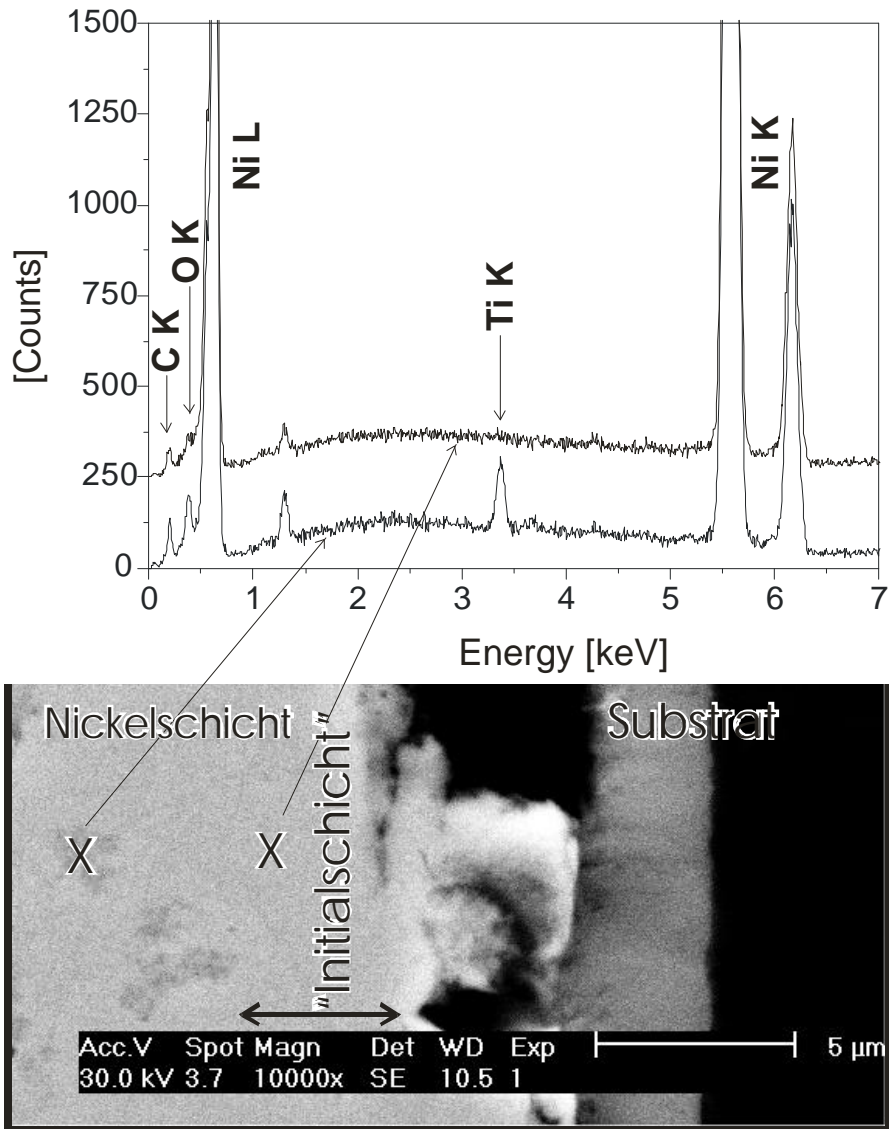


Bild 62: SEM-Aufnahme mit EDX-Spektren zur Untersuchung einer „partikelfreien Initialschicht“ in einer TiO_2 -Nickeldispersionsschicht ($j = 2 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 g/l TiO_2 , Modellabscheidzelle)

Eine mögliche Theorie zur Ausbildung einer solchen „partikelfreien Initialschicht“ kann darin begründet liegen, dass die anfängliche Nickelkeimbildung nur auf partikelfreien Bereichen des Substrates stattfindet. Die Kristalle wachsen partikelfrei weiter und bilden die „Initialschicht“. An der nunmehr rauen Nickeloberfläche der ersten Kristalle können Partikel anhaften und werden von anderen Kristallen überwachsen. Der Partikelgehalt der Schicht steigt mit fortlaufender Abscheidung bis zu einem stationären Wert an, siehe auch Abschnitt 3.3.3.

Der Nachweis einzeln inkorporierter TiO_2 -Partikel mit STEM ist in Bild 63 geführt. Deutlich sind im Ti-EDX-Mapping eines Gebietes von etwa $200 \times 200 \text{ nm}^2$ drei

Partikel-Spots zu erkennen. HRTEM-Aufnahmen, beispielhaft in Bild 64 dargestellt, dienen der Aufklärung des Interfaces zwischen Partikeln und Nickelkörnern. Da die Partikelgrößen des eingesetzten Titanoxid P25 und Aluminiumoxid C nicht einheitlich sind, konnten auch Partikel mit Durchmessern deutlich über den vom Hersteller angegebenen mittleren Primärteilchengrößen nachgewiesen werden.

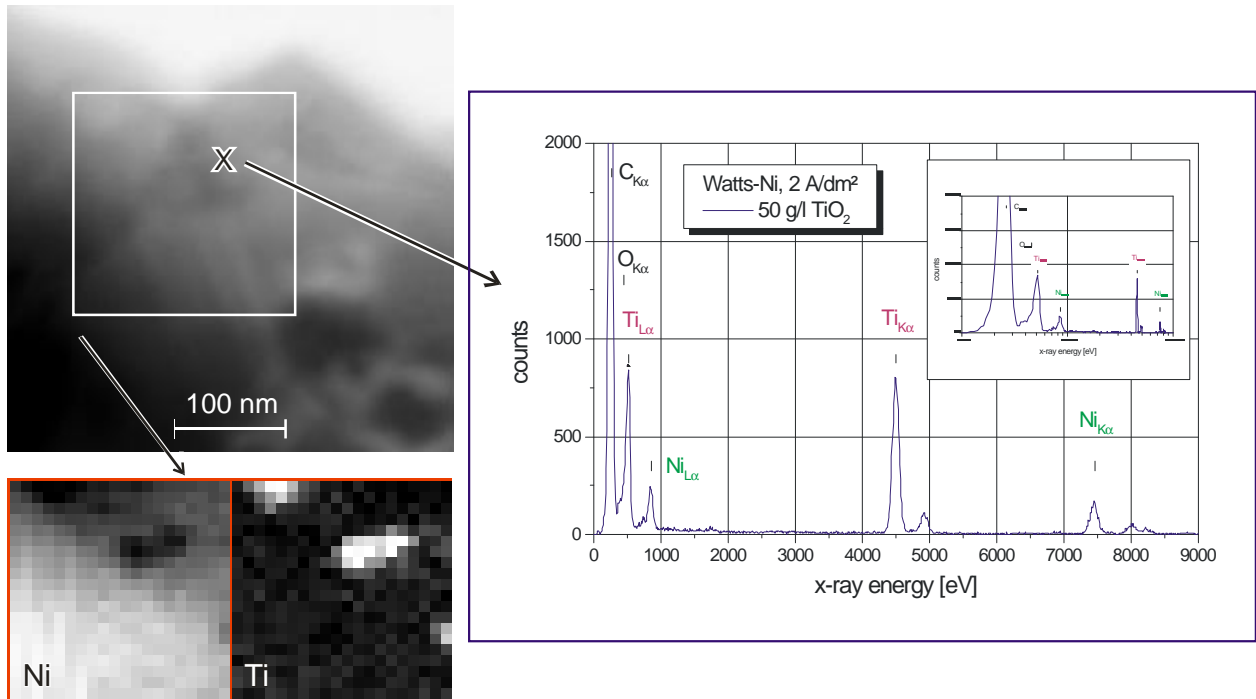


Bild 63: STEM-Untersuchungen einer TiO₂-Nickeldispersionschicht zum Nachweis einzeln eingebauter TiO₂-Partikel, Punkt-EDX und EDX-Mapping ($j = 2 \text{ A/dm}^2$, pH = 4,2, 55 °C, 50 g/l TiO₂, Modellabscheidzelle)

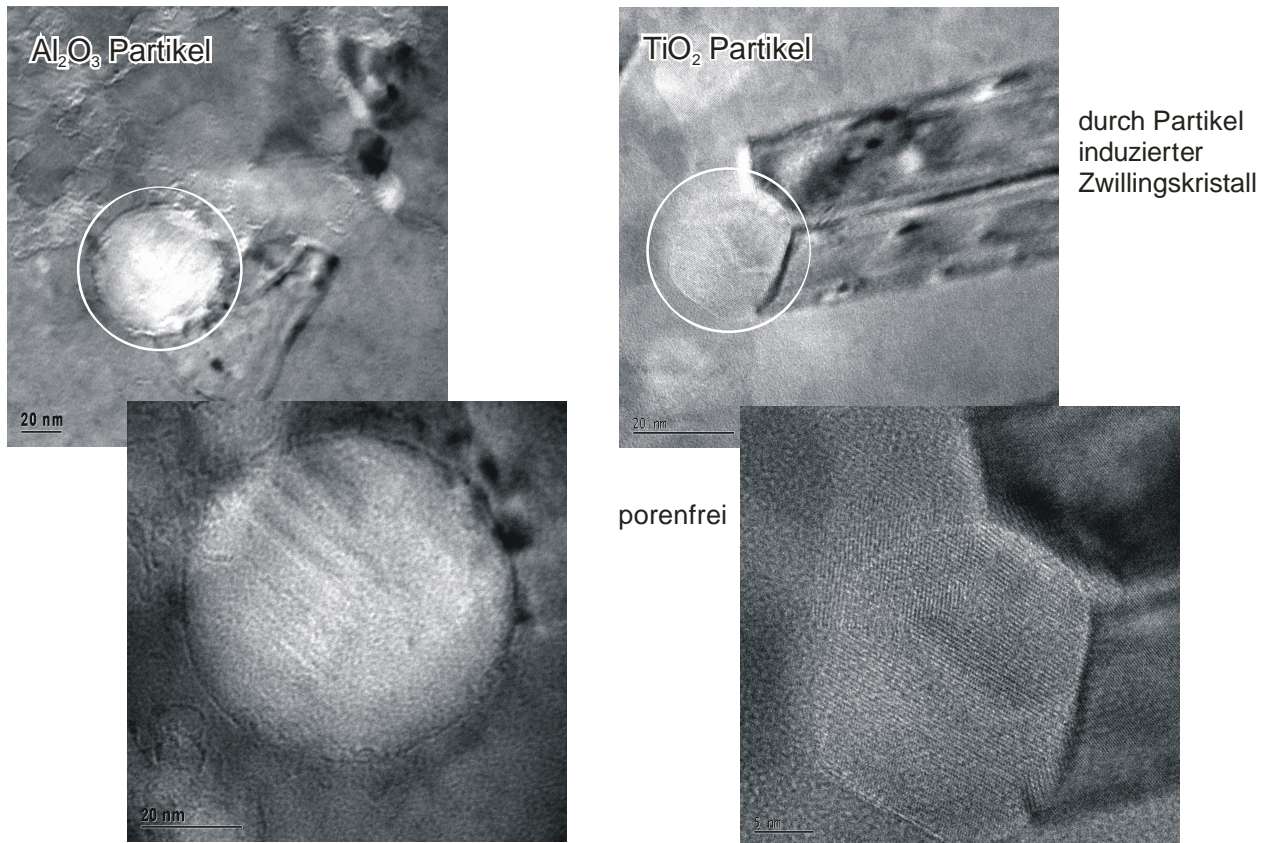


Bild 64: HRTEM-Aufnahmen des Interfacebereiches zwischen Nickelkörnern und Al_2O_3 -Partikeln (links) und TiO_2 -Partikeln (rechts) ($j = 2 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 g/l Partikel, Modellabscheidzelle)

Die Nickelkristalle sind porenfrei um die inkorporierten Partikel gewachsen. Ausgehend vom TiO_2 -Partikel in Bild 64 (rechts) ist ein Zwillingskristall zu erkennen. Diese Zwillingsbildung könnte durch eine lokal ausgebildete erhöhte Innere Spannung durch die Anwesenheit des Partikels an der Wachstumsfront initiiert sein. Die Herkunft des schmalen inkohärenten Bereichs um die Al_2O_3 -Partikel, beispielhaft in Bild 64 (links) dargestellt, konnte nicht endgültig aufgeklärt werden.

Dass die eingebauten mikrometergroßen Partikelagglomerate nicht wie ein kompaktes Mikrometerteilchen umwachsen, sondern vom Nickel porenfrei durchwachsen werden, zeigt Bild 65. Diese Schichtstruktur führt, gegenüber dem Einsatz von mikroskaligen Partikeln, bei verschleißender Beanspruchung nicht zum Ausbrechen größerer Materialbereiche, die anschließend abrasiv wirken könnten, siehe auch Bild 54.

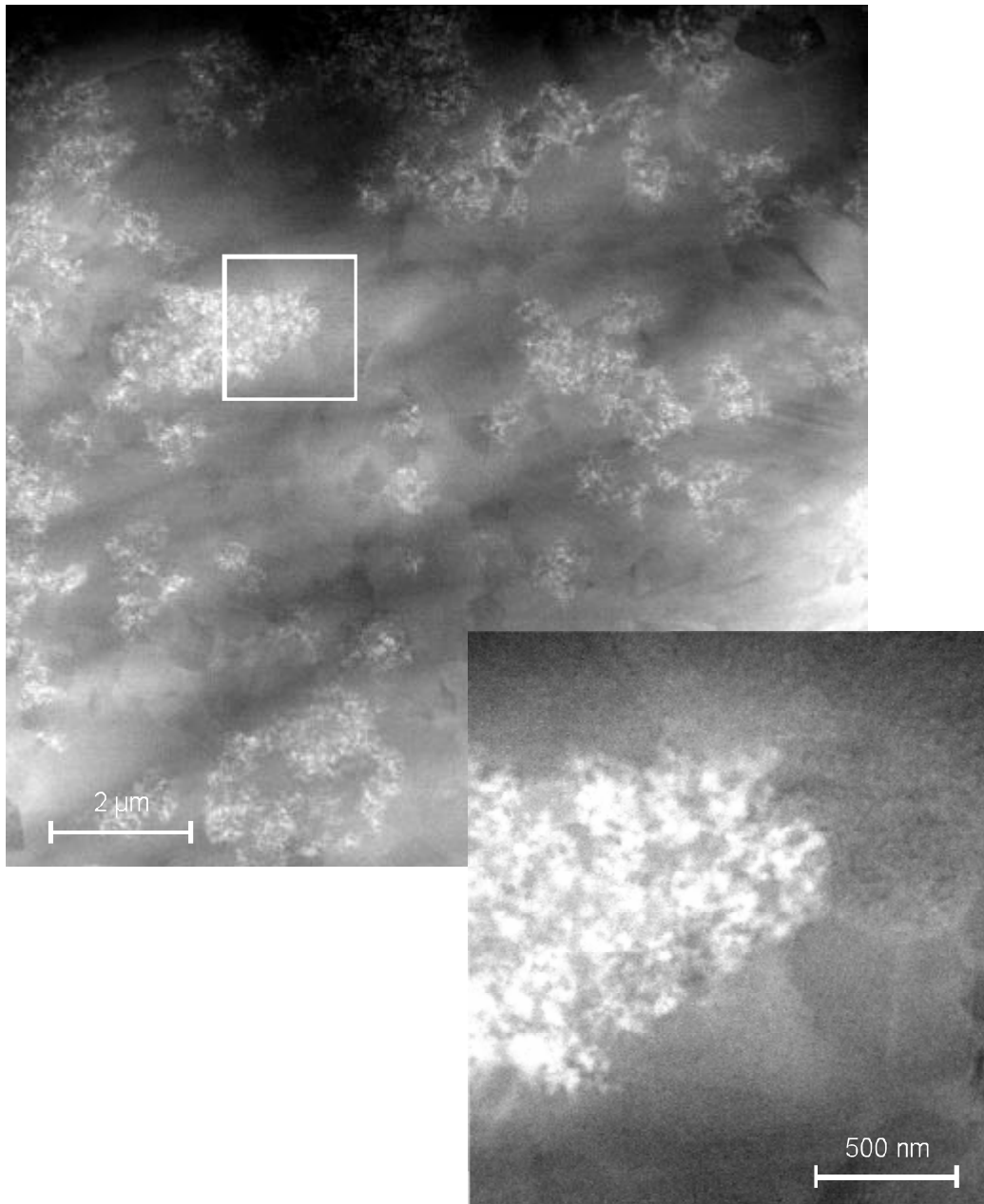


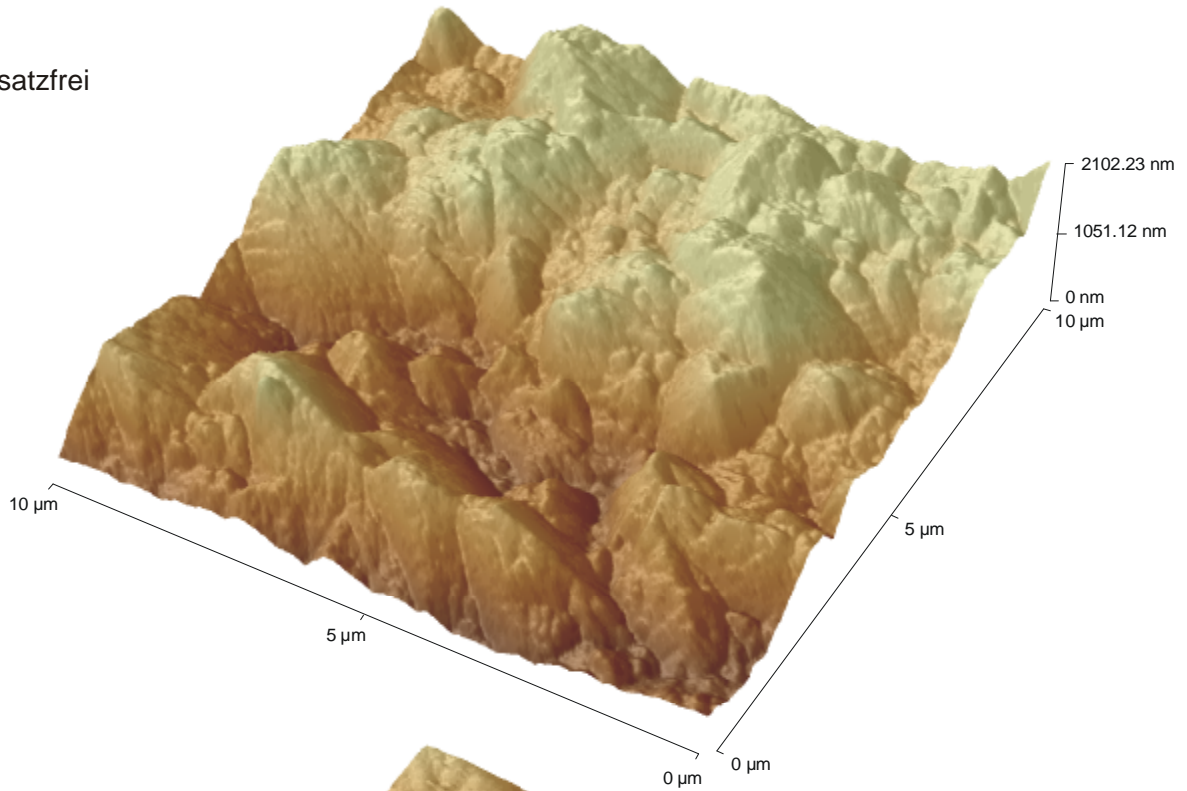
Bild 65: STEM-Bilder (dark field) von mit Nickel porenfrei durchwachsenen TiO_2 -Agglomeraten ($j = 2 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 g/l TiO_2 , Modellabscheidzelle)

5.3.9 Reliefuntersuchungen – AFM

Die AFM-Aufnahmen von der Oberfläche der untersuchten Schichtproben lassen einen Einfluss der nanoskaligen Zusatzstoffe auf den elektrochemischen Phasenbildungsprozess durch Änderungen im morphologischen Erscheinungsbild erkennen. Den Einfluss von $10 \text{ g/l Al}_2\text{O}_3$ -Zusatz auf das morphologische Erscheinungsbild einer elektrolytisch abgeschiedenen Nickelschicht im Vergleich mit einer zusatzfrei abgeschiedenen Nickelprobe veranschaulichen die AFM-Aufnahmen im Bild 66. Deutlich

sind die Auswirkungen der nanoskaligen Al_2O_3 -Partikel auf dem unteren Teilbild durch Ausbildung von vielfältig verfeinerten pyramidenförmigen Wachstumsformen der Oberfläche zu erkennen. Adsorbierte Al_2O_3 -Partikel lassen sich nicht visualisieren.

zusatzfrei



10 g/l Al_2O_3 -Zusatz

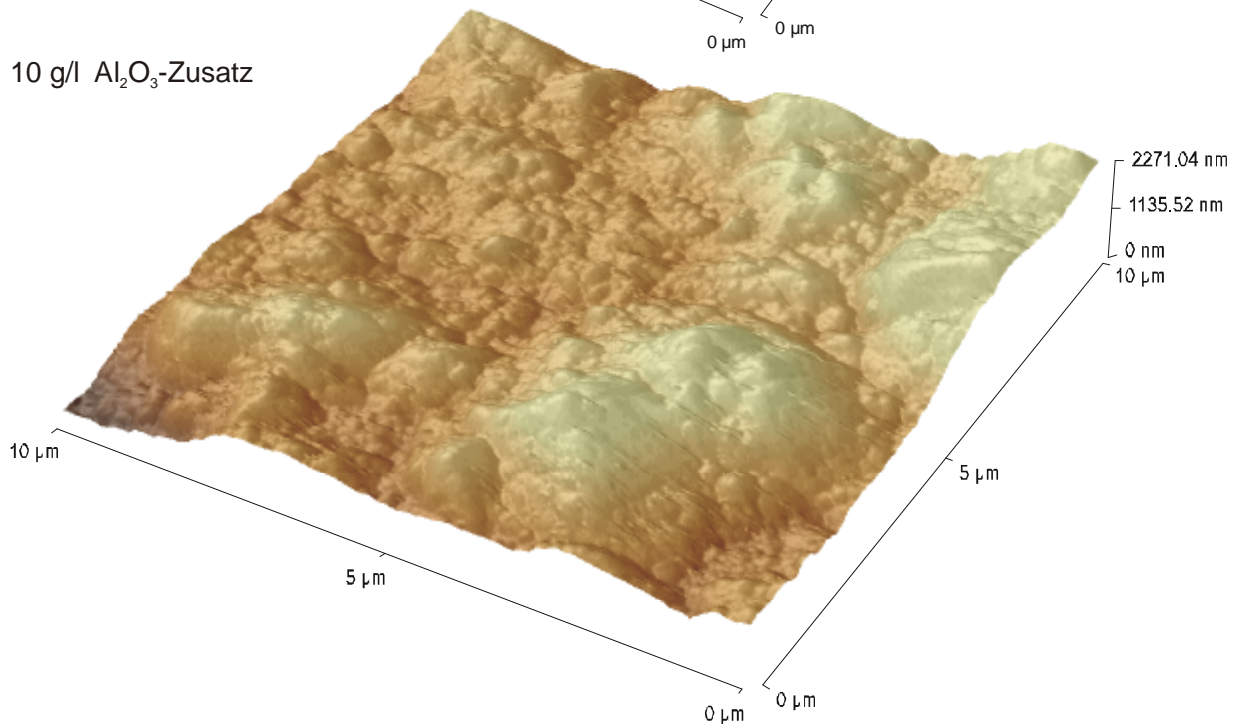


Bild 66: AFM-Aufnahmen von der Oberfläche elektrolytisch abgeschiedener Nickel- und Nickeldispersionsschichten (Watts-Nickel, 8 A/dm^2 , pH 3,5, $55 \text{ }^\circ\text{C}$)

5.4 Nickeldispersionsabscheidungen in Mikrostrukturen

Im Anschluss an die ausführlichen Untersuchungen zur Abscheidung von Nickeldispersionsschichten mit nanoskaligen Partikeln auf makroskopischen Substraten und der zugehörigen Schichtcharakterisierung konnten erste Dispersionsabscheidungen in Mikrostrukturen erfolgreich durchgeführt werden. Ein Beispiel mit einem Aspektverhältnis der verwendeten PMMA-Strukturen von bis zu 40:1 ist in Bild 67 (links) dargestellt. Das rechte Foto zeigt den substratnahen Bereich einer Struktur auf dem gleichen Wafer nach dem Anätzen entsprechend Abschnitt 4.4.2. Ähnlich wie beim makroskopischen Substrat, vergleiche Abschnitt 5.3.2 und Bild 49, ist ein feiner FT-Wachstumstyp mit rhythmisch-lamellaren Anteil zu erkennen.

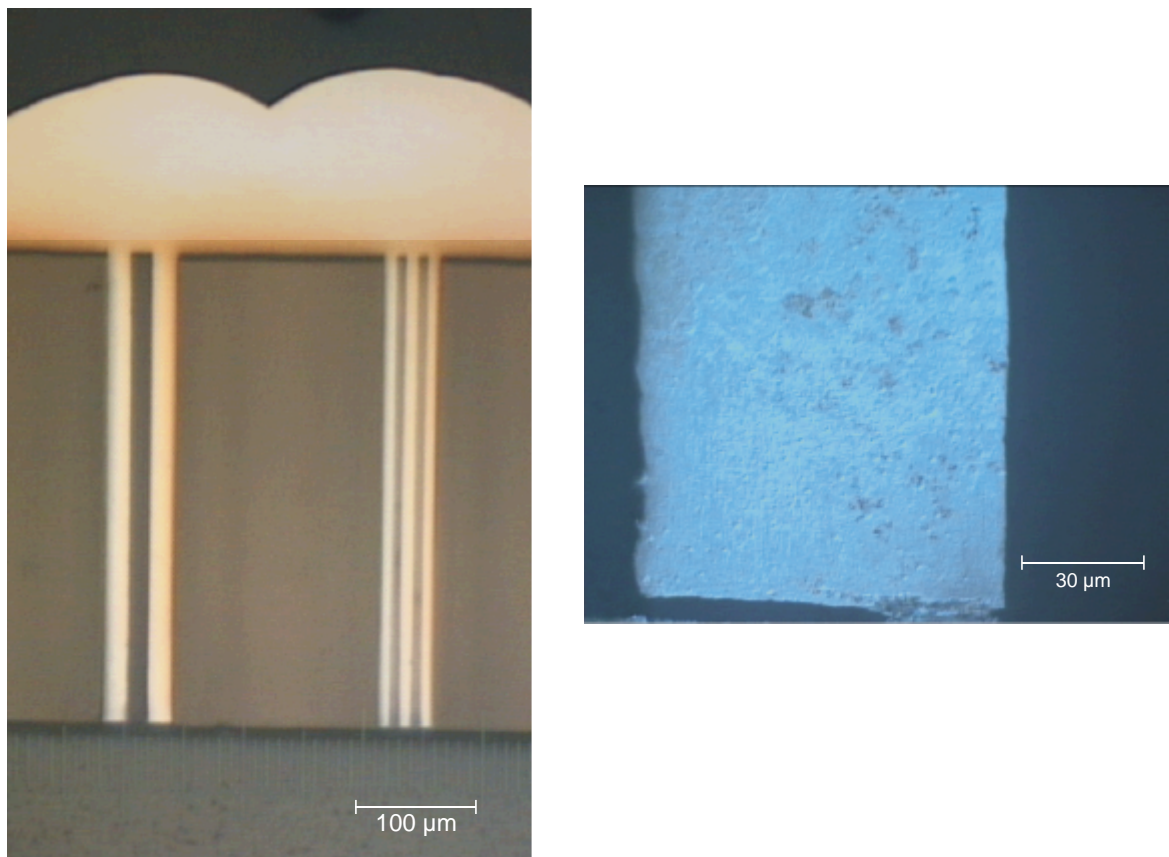


Bild 67: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer gefüllten PMMA-Mikrostruktur
links: Übersichtsaufnahme, Aspektverhältnis bis zu 40:1
rechts: angeätzt, feiner FT-Wachstumstyp
(Watts-Nickel, 50 g/l Al₂O₃, 2 A/dm², pH = 4,2, 55 °C, Modellabscheidenzelle)

Zur Verifizierung der in Abschnitt 3.4.3 aufgestellten Theorie, dass die Partikeleinbaurrate unabhängig von der Höhe in einer tiefen Mikrostruktur ist, wurden orts aufgelöste EDX-Flächenmessungen vorgenommen. Ein Beispiel für Nickel-TiO₂ ist in

Bild 68 zusammengefasst. Eine Schwierigkeit im Nachweis besteht in der hohen Ungenauigkeit des Verfahrens bei niedrigen Elementkonzentrationen. Weiterhin ist aufgrund der Agglomeratbildung die Einbaurrate lokal nicht homogen, so dass die subjektive Auswahl des untersuchten Schichtausschnitts eine weitere Fehlerquelle darstellt. Im Rahmen der aufgezeigten Genauigkeit ist innerhalb der Struktur kein funktionaler Zusammenhang zwischen Strukturtiefe und Einbaurrate feststellbar. Erst außerhalb der Struktur steigt die Einbaurrate an. Ursachen könnten die hier gegebenen hydrodynamischen Partikel-Transportbedingungen und eine Verringerung der sich einstellenden Abscheidestromdichte sein.

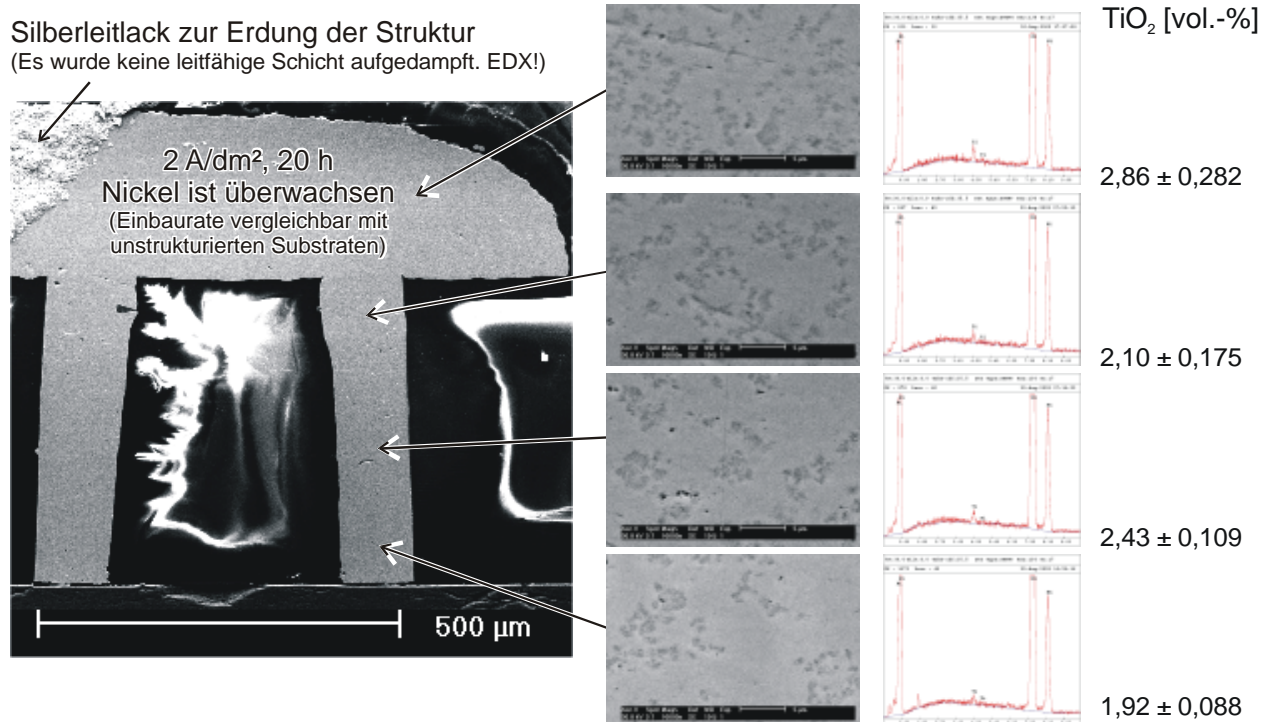


Bild 68: EDX-Flächenmessung der TiO₂-Einbaurrate in Abhängigkeit der Tiefe einer gefüllten PMMA-Mikrostruktur (Watts-Nickel, 50 g/l TiO₂, 2 A/dm², pH = 4,2, 55 °C, Modellabscheidezelle, SEM/EDX: 30 kV, 10kx, Spotsize 3,7, TV-Mode, sec.)

Die für die Abscheidungen konstruierte Modellzelle erwies sich als tauglich für die Abscheidung von Nickeldispersionsschichten mit nanoskaligen Keramikpartikeln in Mikrostrukturen verschiedener Geometrien und Aspektverhältnissen bis zu 40:1.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von der Literaturrecherche, in der nur wenige dafür aber teilweise widersprüchliche Aussagen zum Transport- und Einbaumechanismus nanoskaliger Partikel in galvanisch abgeschiedenen Metallschichten zu finden sind, sollte die vorliegende Arbeit einen Beitrag zur Aufklärung dieser Phänomene liefern. Insbesondere für die Herstellung mikrostrukturierter "Nano-Dispersionsschichten" war es notwendig, die bisherigen in der Literatur beschriebenen Erkenntnisse zu erweitern.

Theoretische Überlegungen zu den Mechanismen des Partikeltransports in Elektrolyten und die hydrodynamischen Bedingungen während der Abscheidung an zurückgesetzten Mikroelektroden führten zu einer Modellvorstellung über die Konzentrationsverhältnisse der Partikel bei fortschreitender Dispersionsabscheidung in tiefe Mikrostrukturen. Die Konvektion wird dabei als der vorherrschende Transportmechanismus von nanoskaligen Partikeln angenommen.

Als Modellpartikel fanden die in großer Menge und gleichbleibender Qualität verfügbaren Pulver Aluminiumoxid C und Titandioxid P25 mit mittleren Primärteilchendurchmessern von 13 bzw. 21 nm Verwendung. Eine umfangreiche Charakterisierung der Partikeleigenschaften wie Zetapotential und Agglomeratgrößenverteilung erfolgte sowohl in Wasser als auch in Abhängigkeit von der Konzentration der Bestandteile eines Watts-Nickelelektrolyten. Insbesondere Nickelsulfat fördert schon bei geringsten Konzentrationen eine verstärkte Neigung zur Agglomeratbildung während die Zugabe von Borsäure keinerlei Wirkung auf Agglomeratgröße und Zetapotential beider Partikelarten zeigte.

Zur Beurteilung des möglichst singulären Einflusses der zugesetzten nanoskaligen Partikel auf das Abscheidungsverhalten des Watts-Nickelelektrolyten wurde bewusst auf übliche organische Zusätze zur Einebnung und Glanzbildung verzichtet, um die Zahl der Einflussfaktoren durch die Zusätze und deren Zersetzungsprodukte auszuschließen.

Die Abscheidung auf makroskopisch ebene Substrate diente der Herstellung von Dispersionsschichten, die umfangreiche Versuchsreihen zur Erarbeitung von sicheren und vergleichenden Messmethoden zum Gesamteinbau und der Verteilung

von nanoskaligen Partikeln ermöglichten. Gleichzeitig bestätigten die Versuche die Eignung einer speziell konzipierten Laboranlage. Die in Aufbereitungs- und Abscheidezelle getrennte Vorrichtung ermöglicht Dispersionsabscheidungen bei konstanten Bedingungen bis zu für Nano-Partikel hohe Konzentrationen von 50 g in 1 l Elektrolyt. Unter Nutzung des Zetasizers[®] zur Bestimmung der Größenverteilung von Partikeln und deren Zetapotential wurde eine Messmethode zur schnellen und reproduzierbaren Ermittlung der Einbaurate von Partikeln in den erzeugten Nickeldispersionsschichten entwickelt.

Die während der Abscheidung im Niederschlag entstehenden und insitu gemessenen inneren Spannungen 1. Art sind durch die Mitabscheidung nanoskaliger Partikel rückläufig. Im Gegensatz dazu steigen die in den Dispersionsschichten vorhandenen und röntgenographisch ermittelten inneren Spannungen 3. Art im Vergleich zu partikelfrei abgeschiedenen Niederschlägen an.

Anhand angeätzter Querschliffe wurde bei der Abscheidung aus dem partikelfreien Elektrolyten erwartungsgemäß der feldorientierte Texturtyp als vorherrschende Wachstumsform ermittelt. Diese Wachstumsform wird von einem rhythmisch-lamellaren Anteil ergänzt. Eine ähnliche Schichtstruktur ist ebenfalls bei Zugabe von 0,5 g/l Titanoxid P25 oder Aluminiumoxid C zu beobachten. Ab einer Partikelzugabe von 5 g/l Al_2O_3 oder TiO_2 ist der FT-Typ nicht mehr eindeutig nachweisbar. Der Schichtaufbau wird feinkristalliner und enthält weiterhin mehr oder weniger stark ausgeprägte rhythmisch-lamellare Anteile. Ein typischer UD-Typ liegt jedoch für keine der untersuchten Parameterkombinationen vor.

Die an polierten Querschliffen gemessene Mikrohärtigkeit erreicht mit 360 HV 0,025 ihren maximalen Wert durch Zugabe von 0,5 g/l Aluminiumoxid C bei 1 A/dm^2 Abscheidestromdichte. Der höchste prozentuale Härteanstieg durch Partikelzusatz zum Elektrolyten bei konstanter Stromdichte von 4 A/dm^2 wird mit 40 % bei der Zugabe von 50 g/l TiO_2 erzielt. Demgegenüber fällt bei 1 A/dm^2 die Härte um annähernd 10 % bei Anwesenheit von 50 g/l Al_2O_3 .

Die durchschnittliche Einbaurate von Partikeln im Volumen der Nickelschicht steigt erwartungsgemäß mit fallender Stromdichte und zunehmendem Partikelgehalt des Elektrolyten. Daneben haben die Größe und Kompaktheit der im Elektrolyten ent-

stehenden Agglomerate einen entscheidenden Einfluss auf die Einbaurrate. Große und feste Agglomerate bewirken einen volumenmäßig wesentlich höheren Einbau als einzelne kleine Primärpartikel.

Die Schwingverschleißfestigkeit der partikelhaltigen Proben ist geringfügig höher als die der bei jeweils gleicher Stromdichte zusatzfrei abgeschiedenen Schichten. Dabei zeigt der Zusatz von Aluminiumoxid C eine etwas bessere Wirkung zur Verringerung des linearen Verschleißes als Titanoxid P25. SEM-Untersuchungen des Umlenkpunkts der Schwingverschleißkugel weisen auf eine Werkstoffverlagerung mit zeitlicher Partikelanordnung hin. Duktilitätsmessungen ergaben, dass die plastische Verformbarkeit der Nickelmatrix trotz unterschiedlicher Verteilung und Einbaumenge der nanoskaligen Keramikpartikel erhalten bleibt. Die größte Duktilität, gekennzeichnet durch höchste Bruchdehnung und Verformungsarbeit, wird bei 4 A/dm^2 und Zugabe von 0,5 und 5 g/l TiO_2 erzielt.

Salzsprühnebeltests und Messungen von Stromdichte-Potential-Kurven zeigen, dass das Korrosionsverhalten der Watts-Nickelschichten durch die Mitabscheidung der nanoskaligen Partikel Titanoxid P25 und Aluminiumoxid C nicht verbessert wird. Die Ergebnisse deuten die Notwendigkeit an, beim Einsatz der Nano-Dispersionsschichten, insbesondere in mikrostrukturierten Bauteilen, korrosionsfördernde Umgebungsbedingungen zu vermeiden.

Die Abhängigkeit der bei der Dispersionsabscheidung auftretenden kristallographischen Vorzugsorientierungen von Abscheidestromdichte und Partikelzusatz wurde mit Röntgenfeinstrukturuntersuchungen nachgewiesen. Während die partikelfrei und mit TiO_2 -Zusatz abgeschiedenen Schichten bei konstant gehaltenem pH-Wert nur eine Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte aufweisen, findet bei 1 A/dm^2 und steigendem Partikelgehalt an Al_2O_3 ein Umschlag der Texturausbildung von der [110]- zur [100]-Netzebenenchar statt. Es liegt die Vermutung nahe, dass dieses Verhalten durch den Einfluss von Al(OH)_3 (amphoterer Charakter) verursacht wird, welches die [110]-fördernde Wirkung der an der Nickeloberfläche adsorbierten Wasserstoffionen aufhebt und die frei wachsende [100]-Textur auch bei einer Stromdichte von 1 A/dm^2 ermöglicht.

Die zur Aufklärung des strukturellen Aufbaus der Nickeldispersionschichten ausgeführten TEM-Untersuchungen verdeutlichen den porenfreien Einbau der nanoskaligen Partikel, wobei durch die Mitabscheidung eine wesentliche Verfeinerung des Korngefüges zu verzeichnen ist. Dieses verfeinerte Kornwachstum wird durch Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop bestätigt. Es bildet sich eine Oberfläche mit geringerer Rauheit aus.

Ausgehend von Erkenntnissen bei der Abscheidung auf makroskopischen Substraten wurden Dispersionsschichten in Mikrostrukturen abgeschieden. Die Beschichtung der 4-Zoll-Wafer mit lateralen Strukturabmessungen von 10 μm bis 10 mm erfolgte in der neu entwickelten Modellzelle, die eine erprobte Basis für reproduzierbare Verfahrensbedingungen bei der Abscheidung auf strukturierte Wafer bietet. Der Einbau von nanoskaligen Partikeln bei der Abscheidung in Strukturen mit Aspektverhältnissen bis zu 40:1 konnte in der modellhaft vorhergesagten Größenordnung nachgewiesen werden.

Mit den Erkenntnissen zur Abscheidung nanoskaliger Dispersionswerkstoffe in Mikrostrukturen, den Verfahrensbedingungen, den Methoden zur Schichtcharakterisierung und der Erprobung einer geeigneten Abscheidungszone sind beste Voraussetzungen gegeben, weitere Untersuchungen sowohl zu verschiedenen Matrixmetallen als auch Partikelarten anzuschließen. Der Forderung nach einer Erweiterung der Materialpalette von in Mikrostrukturen einsetzbaren Werkstoffen kann damit auf einer fundierten Basis entsprochen werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] R. Brück, N. Rizvi, A. Schmidt: Angewandte Mikrotechnik; Carl Hanser Verlag München Wien, 2001, ISBN 3-446-21471-2
- [2] A. Thommes, W. Stark, W. Bacher: Die galvanische Abscheidung von Eisen-Nickel in LIGA-Mikrostrukturen; Wissenschaftliche Berichte FZKA 5586 IMT, Forschungszentrum Karlsruhe, 1995
- [3] D. Hülsenberg, A. Harnisch, C. Jakob, M. May, B. Straube: High aspect ratio structures obtained by electroforming in microstructured glass; *Microsystem Technologies* 2 (1996), 109-113
- [4] H. Löwe, W. Ehrfeld: State of the art in microreaction technology - concepts, manufacturing and applications; *Electrochimica Acta* 44 (1999), 3679-3689
- [5] H. Löwe: Mikrostrukturen durch Galvanoformung; *Galvanotechnik* 85 (1994) 9, 2915-2919
- [6] T. Fritz, W. Mokwa, U. Schnakenberg: Galvanisch abgeschiedene Nickel-Wolfram-Legierungsschichten für die Mikrosystemtechnik; *Galvanotechnik* 93 (2002) 10, 2684-2690
- [7] M. Zhou, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar: Preparation and characterization of nanocrystalline composite (nanocomposite) films of titanium dioxide and nickel by occlusion electrodeposition; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421 (1997) 1-2, 111-120
- [8] E.S. Chen, G.R. Lakshminarayanan, F.K. Sautter: The Codeposition of Alumina and Titania with Copper; *Metallurgical Transactions*, 2 (1971) 4, 937-942
- [9] J.P. Celis, H. Kelchtermans, J.R. Roos: Properties of Electrodeposited Copper-Alumina Coatings; *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 56 (1978), 41-45
- [10] R.R. Oberle, M.R. Scanlon, R.C. Cammarata, P.C. Searson: Processing and hardness of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposites; *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1, 19-21
- [11] A. Moeller, H. Hahn: Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni/ZrO₂ composite coatings; *Proceedings of the 1998 4th International Conference on Nanostructured Materials (NANO '98)*, Stockholm, 14.-19.6.1998, *Nanostructured Materials* 12 (1999) 1, 259-262
- [12] U. Michelsen-Mohammadein, G. Steinborn: Verbesserte tribologische Eigenschaften durch Nanodispersionsschichten; *Galvanotechnik* 92 (2001) 11, 2940-2950

-
- [13] F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, S. Steinhäuser: Interface behaviour in nickel composite coatings with nanoparticles of oxidic ceramic; *Electrochimica Acta* 48 (2003), 3063-3070
- [14] K. Maier, *Oberfläche – Surface*, (1991) 6, 18-20
- [15] W. Burkhardt: Über galvanisch und chemisch-reduktiv abgeschiedene Schichten für funktionelle Anwendungen, Teil 7: Verfahren – Eigenschaften, funktionelle Anwendungen von Ni-P und Ni-P-Dispersionsschichten; *Galvanotechnik* 85 (1994) 2, 406-417
- [16] W. Metzger, R. Ott: Die Abscheidung von Nickeldispersionsschichten; *Galvanotechnik* 61 (1970) 12, 998-1003
- [17] K.-H. Pietsch: Teflonhaltige Dispersionsschicht; *Metalloberfläche*, 50 (1996) 11, 881-884
- [18] P.R. Ebdon, *Proceedings AES, SUR/FIN87*, 13.-16. July 1987, Chicago
- [19] N.M. Kazumi, T.H. Yasuhika, *Proceedings of the Symposium on Corrosion Protection by Organic Coatings*, 87-2, 140-152
- [20] R. Weil, *Plating*, 58 (1971), 137
- [21] Y.M. Suzuki, O.A. Wajima, *Transaktionen of the Japan Institut of Metals*, 27 (1986) 3, 215-222
- [22] K. Mertz: Einflußparameter für galvanisch erzeugte Nickeldispersionsschichten (Ni-SiC); *Galvanotechnik* 83 (1992) 7, 2295-2299
- [23] A. Zielonka, C.J. Raub, *Metalloberfläche*, 49 (1995) 6, 409-412
- [24] C. Karayianni, P. Vassiliou: A study on the reflectance of composite nickel electrodeposits; *Journal of Materials Science Letters* 17 (March 1998) 5, 389-390
- [25] J. Fransaer, J.R. Roos, J.P. Celis, *Metall Finishing*, 6 (1989) 107-109
- [26] A. Dietz, M. Jobmann, G. Rafler, *DECHEMA/DGO-Symposium, Galvanik neuer Materialien*, 10.-12. Nov. 1999, Frankfurt am Main
- [27] S. Steinhäuser, 21. *Ulmer Gespräche* 1999, Eugen G. Leuze Verlag Saulgau, 124-141
- [28] W. Schatt: *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1984
- [29] A. Dietz, I. Hippel, C.-P. Klages, S. Probst: Galvanische Verschleißschutzschichten durch nanodisperse Diamantcomposite; *Deutsch-Nordische Oberflächentage 1997*, 35. Jahrestagung der DGO, Tagungsband, 52-54
- [30] G. Maurin, C.E. Barchiche: Preparation and Characterization of Nickel / Zirconium Oxide Composite Electrodeposits; 50. ISE, 5.-10- September 1999, Pavia, Symposium 8, 284
- [31] M. Jaskusa: The Electrolytic Deposition of Copper-Matrix Composites; 50. ISE, 5.-10- September 1999, Pavia, Symposium 8, 277
- [32] B. Müller, H. Ferkel, *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, DGM Hamburg, Oktober 1999, 658-663

-
- [33] Ferkel, H., B. Müller, W. Riehemann, *Materials Science and Engineering*, A 234-236 (1997), 474-476
- [34] C. Buelens, J.R. Roos, J.P. Celis, *Journal of applied Chemistry*, 13 (1983), 541-548
- [35] F.K. Sautter, *J. of Electrochemical Society*, Juni 1963, 557-560
- [36] G.R. Lakshminarayanan, E.S. Chen, F.K. Sautter, *J. of Electrochemical Society*, Dec. 1975, 1589-1594
- [37] V.P. Greco, W. Baldauf, *Plating*, March 1968, 250-257
- [38] J.R. Roos, J.P. Celis, J.A. Helsen, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 55 (1977), 113-116
- [39] V.O. Nwoko, L.L. Shreir, *Journal of Applied Chemistry*, 3 (1973), 137-141
- [40] G.A. Malone, *Plating and Surface Finishing*, (1991) 8, 58-62
- [41] Timishokov, et. al., Konferenz-Einzelbericht: Surface Modification Technologies XI, Paris 1997, Institut of Materials Book No 691 (1998), 991-1000
- [42] P.C. Searson, R.C. Cammarata, C.L. Chien, *Journal of Electronic Materials*, 24 (1995) 8, 955-960
- [43] A. Pohlers: Zeta II – ein Programm zur Modellierung der elektrochemischen Doppelschicht; Verkaufsprospekt, Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 1998
- [44] O. Stern: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht; *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 30 (1924) 21/22, 508-516
- [45] H.-J. Jacobasch, F. Simon, C. Werner, C. Bellmann: *Elektrokinetische Meßmethoden - Grundlagen und Anwendungen*; *tm - Technisches Messen* 63 (1996) 12, 439-446
- [46] H. Helmholtz: Studien über elektrische Grenzschichten; *Analen der Physik und Chemie, Neue Folge* 7 (1879), 337-382
- [47] G. Gouy: Sur la Fonction Electrocapillaire; *Annales de Physique*, 9e serie, VII (Mars-Avril 1917), 129-184
- [48] D.J. Chapman: A contribution to the theory of electrocapillarity; *Phil. Mag.* 25 (1913), 475-481
- [49] R.H. Müller: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1996, ISBN 3-8047-1465-X
- [50] M. Oberseider: *Untersuchung der Eigenschaften von nanoskaligen Al₂O₃- und TiO₂-Partikeln in Nickelelektrolyten*; Studienarbeit, TU Ilmenau, 2002
- [51] M. Oberseider, F. Erler, C. Jakob, T. Lampke, S. Steinhäuser, B. Wielage: *Eigenschaften von nanoskaligen Aluminiumoxid und Titandioxid-Partikeln in Nickelelektrolyten*; *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 34 (2003), 627–632

-
- [52] J. Stauff, Kolloidchemie, Springer-Verlag Berlin, 1960, 371-418
- [53] R. Nitzsche, Malvern Short Course – Zetapotential, Firmeninformationsschrift Malvern Instruments GmbH Herrenberg, 1998
- [54] S.C. Wang, W.C.J. Wei: Electrokinetic properties of nanosized SiC particles in highly concentrated electrolyte solutions; Journal of the American Ceramic Society, 84 (2001) 7, 1411-1414
- [55] R. Nitzsche, F. Simon: Bestimmung des Zetapotentials aus Messungen der elektrophoretischen Mobilität; tm - Technisches Messen 64 (1997) 3, 106-113
- [56] E.J.W. Verwey, T.J.G. Overbeek: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids; Elsevier, Amsterdam, 1948
- [57] S. Steinhäuser, A. Grzybek, C. Jakob, F. Erler: Bericht zum DFG Forschungsvorhaben STE 758/5-1 & JA 825/2-1 „Herstellung und Eigenschaften von Nickeldispersionswerkstoffen in Mikrostrukturen“, 2000
- [58] Degussa-Hüls AG, Verkaufsprospekt "Aerosil-Pyrogene Kieselsäuren"
- [59] Degussa-Hüls AG, Schriftenreihe Pigmente, Nr. 56, Hochdisperse Metalloxide nach dem AEROSIL®-Verfahren
- [60] Pyrogene Kieselsäure- Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen; Firmenprospekt der Fa. Cabot GmbH
- [61] Offenlegungsschrift DE 101 25 290 A1: Verfahren zum Aufbereiten von Nano-Dispersionen, 28.11.2002
- [62] Degussa-Hüls AG, Sicherheitsdatenblätter nach Richtlinie 93/112/EG für Aluminiumoxid C, Titanoxid P25, Aerosil OX 50, Aerosil 90; 1997
- [63] E.F. Grabowski, I.D. Morrison: Particle size distributions from analyses of quasi-elastic light-scattering data (Chapter 7); in: B.E. Dahneke: Measurement of suspended particles by quasi-elastic light-scattering, John Wiley & Sons, New York, 1983
- [64] H.C. van de Hulst: Light Scattering by small particles; Dover Publications, Inc., New York
- [65] M. Kerker: The scattering of light and other electromagnetic radiation; Academic Press, Inc., London, 1969
- [66] A. Rawle: PARTIKEL IM LASERLICHT – PCS in 30 Minuten; Firmeninformationsschrift Malvern Instruments GmbH Herrenberg
- [67] R.S. Stock, W.H. Ray: Interpretation of Photon Correlation Spectroscopy data - a comparison of analysis methods; J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 23 (1995), 1393-1447
- [68] S.W. Provencher: Contin: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations; Computer Physics Communications 27 (1982), 213-227
- [69] P.G. Cummins, E.J. Staples: Particle size distribution determined by a "Multiangle" analysis of Photon Correlation Spectroscopy data; Langmuir, (1987) 3, 1109-1113

-
- [70] S.W. Provencher: An eigenfunction expansion method for the analysis of exponential decay curves; *The Journal of Chemical Physics*, 64 (1976), 7
- [71] Malvern-Instruments Ltd.: Principles of Operation, Zetasizer[®] 1000/2000/3000; Manual No. MAN 0152, 1996
- [72] H. Fischer: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen; Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1954
- [73] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz: Electrochemical Phase Formation and Growth - An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition; VCH, Weinheim, 1996 (ISBN: 3-527-29422-8)
- [74] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin; *J. Appl. Electrochem.* (1979) 9, 233
- [75] C. Schmidt: Elektrokristallisation; Vorlesungsscript, TU Ilmenau, Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik, 1995
- [76] K. Leyendecker, W. Bacher, K. Bade, W. Stark: Untersuchungen zum Stofftransport bei der Galvanoformung von LIGA-Mikrostrukturen; Wissenschaftliche Berichte FZKA 5594 IMT, Forschungszentrum Karlsruhe, 1995
- [77] K. Schwister: Taschenbuch der Chemie; Fachbuchverlag Leipzig, 2. Auflage, 1999
- [78] H. Kuchling: Taschenbuch der Physik; Fachbuchverlag Leipzig, 16. Auflage, 1999
- [79] H.-J. Bartsch: Taschenbuch Mathematischer Formeln; Fachbuchverlag Leipzig, 18. Auflage, 1999
- [80] T. Hofmann: Untersuchungen zum Einfluss von Pulse-Plating auf die Abscheidung von Kupfer aus Leiterplattenelektrolyten; Dissertation, Technische Universität Ilmenau, 1999
- [81] U. Pilz: Numerische Simulationen des elektrischen Strömungsfeldes und des Stofftransports bei der elektrochemischen Metallabscheidung; Espoo 1995, Technisches Forschungszentrum von Finnland, VTT Publications 247
- [82] G.J. Lauth: Physical Chemistry – Equations and Data; 2nd edition, 1999, http://www.fh-luebeck.de/an/personal/lauth/pc_FC1.html
- [83] W. Vielstich: *Z. Elektrochem.* 57 (1953), 646
- [84] H. Gerischer, R.P. Tischer: Zum Mechanismus der elektrolytischen Metallabscheidung und Auflösung fester Metalle; *Z. Elektrochem.*, 61 (1957), 1159
- [85] W. Kossel: *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physikal. Kl.* 1927, 135
- [86] J.N. Stranski: *Z. phys. Chem.* 136 (1928), 259
- [87] K.J. Vetter: Elektrochemische Kinetik; Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961
- [88] R. Kaischew, E. Budevski: Surface Processes in Electrocrystallization; *Contemp. Phys.* 8 (1967) 5, 489-516

-
- [89] C. Schmidt: Analyse, Systematisierung und phänomenologische Beschreibung der Elektrokristallisation bei der elektrolytischen Kupferabscheidung mit hohen Stromdichten; Dissertation B, Technische Hochschule Ilmenau, 1985
- [90] O.P. Watts: Trans. Am. Electrochem. Soc. 29 (1916), 395
- [91] H.W. Dettner, J. Elze: Handbuch der Galvanotechnik, Band 2, Verfahren für die galvanische und stromlose Metallabscheidung; Carl Hanser Verlag München, 1966
- [92] T. Mache: Entwicklung eines Nickelelektrolyten zur Abscheidung von Mikrobauteilen mit hoher Präzision bei Raumtemperatur für das LIGA-Verfahren; Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau, 2003
- [93] S. Harsch, W. Ehrfeld, A. Maner: Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostrukturen großer Strukturhöhe durch Galvanoformung in Nickelsulfamatelektrolyten, KfK 4455 , 1988
- [94] M. Monev, M.E. Baumgärtner, C.J. Raub: Wasserstoffaufnahme von Nickelüberzügen; Metalloberfläche 51 (1997) 5, 328-332
- [95] J.O M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic: Electrochim. Act., 4, 325 1961
- [96] R. Nutsch: Vorlesungsunterlagen, Galvanotechnik; TU Ilmenau, Institut für Werkstoffwissenschaft, Sommersemester 2002
- [97] U. Michelsen-Mohammadein: Dispersionsschichten für elektrische Kontakte; Galvanotechnik 87 (1996) 6, 1815-1822
- [98] P. Karagodin: persönliche Korrespondenz, TU Ilmenau, Institut für Werkstoffwissenschaft, 1998
- [99] Z. Wang, J. Shemilt, P. Xiao: Novel fabrication technique for the production of ceramic/ceramic and metal/ceramic composite coatings; Scripta Materialia 42 (2000) 7, 653-659
- [100] H.G. Krüger, A. Knote, U. Schindler, H. Kern, A.R. Boccaccini: Composite ceramic-metal coatings by means of combined electrophoretic deposition and galvanic methods ; Journal of Materials Science 39 (2004), 839-844
- [101] M. Azizi, W. Schneider, W. Plieth: Zink-Dispersionsschichten - eine mögliche Alternative zu Zinklegierungen; Galvanotechnik 93 (2002) 3, 656-662
- [102] J.P. Celis, J.R. Roos: Elektrolytische Herstellung von Kompositwerkstoffen: Literaturstudie; Metallurgie (Mons., Belg.) 15 (1975) 2, 57-67
- [103] C. Buelens, J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos: Stand der Kenntnisse über den Bildungsmechanismus elektrolytisch abgeschiedener Dispersionsüberzüge; Galvanotechnik 86 (1995) 3, 746-750
- [104] W.E.G. Hansal: Dispersionsabscheidung – Grundlagen und Modelle; Vortragsscript „2. EICHEM Galvaniktag – Neuerungen in der Galvanik“, TFZ Wiener Neustadt, 25.11.2002

-
- [105] D. Przybylska, J. Raczynska: Physikochemische Bedingungen für den Erhalt von Dispersionsschichten durch chemische Reduktion; *Galvanotechnik* 88 (1997) 4, 1130-1133
- [106] J. Franser, J.P. Celis, J.R. Roos: Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals; *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 2, 413-425
- [107] J.P. Celis, J.R. Roos, J. Franser: Surface engineering and tribology - Modelling and process control of composite coatings; www.mtm.kuleuven.ac.be/Research/Report94/Chapter6.html, 08/2001
- [108] S. Steinhäuser, B. Wielage, A. Zschunke, C. Jakob, F. Erler, R. Nutsch: Galvanische Verbundwerkstoffe - Nickeldispersionsschichten mit nanoskaligen Partikeln; *Galvanotechnik* 92 (2001) 1, 78-84
- [109] K. Leyendecker, W. Bacher, K. Bade: Untersuchungen zum Stofftransport bei der Galvanoformung von LIGA-Mikrostrukturen; *Galvanotechnik* 89 (1998) 2, 382-391
- [110] C. Jakob: Modelluntersuchungen zum Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen auf den galvanotechnischen Abscheidungsprozess; Dissertation, TH Ilmenau, 1979
- [111] A. Thies, T. Dretschkow: Kupferabscheidung auf Wafern; *Metalloberfläche* 54 (2000) 5, 11-15
- [112] A. Macioßek, G. Grützner, F. Reuther: Herstellung von Mikroteilen durch hochaufbauende Photoresiste; *Berichtsband "21. Ulmer Gespräch"*, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau (1999), 71-80, ISBN 3-87480-156-X
- [113] P. Schloßmacher, K. Bade, W. Bacher, K. Ehrlich, T. Yamasaki: Ni-W und Ni-Fe als Werkstoffe für die LIGA-Technik, Forschungszentrum Karlsruhe, *Forschungsbericht FZKA 6080* (1998), 103-108
- [114] A. Thies, G. Schanz, E. Walch, J. Konys, J.H. Haußelt: Metallische Abformung von Kunststoffmikrostrukturen, Forschungszentrum Karlsruhe, *Forschungsbericht FZKA 6080* (1998), 109-114
- [115] J. Wolf, G. Engelmann, L. Dietrich et al: Galvanische Prozesse für Microelectronic Packaging, DEHEMA/DGO-Symposium "Galvanik für neue Materialien", Frankfurt/Main, 11/1999, *Tagungshandbuch*, 37-39
- [116] S.H. Yeh, C.Y. Liue, J.W. Wang, M.C. Chou, S.L. Hou: Microcomposite electroforming for MEMS technology; *Micromachining and Microfabrication Process Technology III*, 29-30.9.1997, Austin TX, USA, *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. (USA)*, Band 3223 (1997), 82-90
- [117] T. Wang, M. Sorrell, K. Kelly, E. Ma: Ni-Al₂O₃ and Ni-Al composite high-aspect-ratio microstructures; *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 3512 (1998), (Materials and Device Characterization in Micromachining), 344-352
- [118] M. Petrova, M. Küpper, H. Löwe: Galvanische Nickeldispersionsschichten mit Hartstoff-Nanopartikeln für mikrotechnische Anwendungen; *Galvanotechnik* 92 (2001) 5, 1366-1371
- [119] E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münschmeyer, *Microelectronic Engineering* 4, 35, (1986)

- [120] H. Bartsch de Torres, T. Hofmann, M. Kallenbach, H. Wurmus: Magnetische Schichten – Schlüssel zur Realisierung mikromechanischer Sensor- und Aktorlösungen; 44th International Scientific Colloquium, Technical University of Ilmenau, 9/1999; sowie persönliche Mitteilungen, Fachgebiet Mikrosystemtechnik, TU Ilmenau (1999)
- [121] G. Sotirova, S. Armyanov: Innere Spannungen in galvanischen Überzügen - Teil 1: Arten von Eigenspannungen und mechanische Bestimmungsmethoden; Galvanotechnik 81 (1990) 6, 2004-2013
- [122] G. Sotirova, S. Armyanov: Innere Spannungen in galvanischen Überzügen - Teil 2: Metalle und binäre Legierungen; Galvanotechnik 81 (1990) 7, 2358-2366
- [123] P. Kutzschbach: Eigenschaften und Strukturen galvanisch erzeugter Schichten; Vorlesungsskript, Kapitel 2.2, TU Ilmenau, 2003
- [124] S.E. Hadian, D.R. Gabe: Residual stresses in electrodeposits of nickel and nickel-iron alloys; Surface and Coatings Technology 122 (Dec. 1999) 2-3, 118-135
- [125] B. Eigenmann, E. Macherauch: Röntgenographische Untersuchung von Spannungszuständen in Werkstoffen; Mat.-wiss. und Werkstofftech. 26 (1995), 148-160
- [126] DIN EN ISO 6507-1 : 1998-01, „Härteprüfung nach Vickers“
- [127] DIN 50021 : 1988-06, „Sprühnebelprüfungen mit verschiedenen Natriumchlorid-Lösungen“
- [128] ASTM D1141 – 98, „Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water“
- [129] DIN 66160 : 1992-09, „Messen disperser Systeme“
- [130] DIN 66161 : 1985-12, „Partikelgrößenanalyse“
- [131] S. Steinhäuser, T. Lampke, B. Wielage, C. Jakob, F. Erler: Zum Korrosions- und Verschleißverhalten von Nickeldispersionsschichten mit Nanopartikeln; Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 34 (2003), 633–640
- [132] Bedienungsanleitung zum Ductensiomat[®], Firma Schering, 1997
- [133] F. Erler: Ohmsche Kontakte auf SiC; Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau, Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik, 1996
- [134] T. Lampke, S. Steinhäuser, B. Wielage, C. Jakob, F. Erler: Zum Korrosionsverhalten von Nickel- und Kupferdispersionsschichten; Oberflächentage 2003, Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik, Mehrländertagung, Bremen/Germany, 17.-19.09.2003
- [135] T. Fritz, C. Krüger, W. Mokwa, U. Schnakenberg: Mechanische Charakterisierung galvanisch abgeschiedener Nickelstrukturen für die Mikrosystemtechnik; Galvanotechnik 91 (2000) 10, 2894-2898
- [136] S. Steinhäuser, T. Lampke, C. Jakob, F. Erler: Bericht zum DFG Forschungsvorhaben STE 758/5-2 & JA 825/2-2 „Herstellung und Eigenschaften von Nickeldispersionswerkstoffen in Mikrostrukturen“, 2004

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Messverfahren zur Charakterisierung von keramischen Partikeln.....	20
Tabelle 2:	Überspannungsarten an der stromdurchflossenen einfachen Elektrode	24
Tabelle 3:	Übersicht über für kubisch flächenzentrierte Kristalle kristallographisch mögliche Zwillingsorientierungen [74].....	29
Tabelle 4:	Ergebnisse aus der Literatur von Versuchen zu Dispersionsabscheidungen an zurückgesetzten Mikroelektroden	43
Tabelle 5	Partikelgehalt im Elektrolytvolumen als Funktion der Partikelzugabe zu 1 l Elektrolyt, Gleichung (22).....	47
Tabelle 6:	Herstellerangaben (Degussa-Hüls) zu Partikeleigenschaften (Quellen: Sicherheitsdatenblätter, Verkaufsprospekt [57] bis [61]).....	50
Tabelle 7:	Testparameter für Schwingverschleiß	62
Tabelle 8:	Zahlenwerte zur Umrechnung der Partikeleinbauraten	65
Tabelle 9:	Gegenüberstellung der spezifischen Ladungen von Aluminiumoxid C, Titanoxid P25, Nickel- und Wasserstoffionen	75
Tabelle 10:	Beispiele für die Änderung des pH-Wertes während Nickel-dispersionsabscheidungen auf Edelstahlsubstraten mit 0,5 dm ² Oberfläche.....	84
Tabelle 11:	Durch Partikelzugabe zu einem Watts-Nickelelektrolyten erzielbare Mikrohärtesteigerung (HV 0,025) in Abhängigkeit der Stromdichte.....	98
Tabelle 12:	Ductensiomat [®] -Messergebnisse mit Standardabweichung von Bruchdehnung, Bruchspannung und geleisteter Verformungsarbeit .	107
Tabelle 13:	Texturen von Nickel- und Nickeldispersionsschichten in Abhängigkeit von Stromdichte und Partikelgehalt im Elektrolyten (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Hydrodynamik: Modellabscheidezelle)	110

9 Abbildungsverzeichnis

Bild 1:	Modell nach Stern des Potentialverlaufs im Schichtaufbau um einen Partikel mit negativer Oberflächenladung, Einzelbilder aus [49].....	9
Bild 2:	Skizze des Potentialabfalls in der diffusen Schicht, Parameter: a) Elektrolytkonzentration (links) b) Wertigkeit der Gegenionen (rechts), [49]	11
Bild 3:	Skizze zur Definition der Dicke der diffusen Schicht, [49]	12
Bild 4:	Abhängigkeit des Zetapotentials von der Partikelgeschwindigkeit, [49]	13
Bild 5:	Abhängigkeit des Zetapotentials von der elektrischen Feldstärke, [49].....	14
Bild 6:	Abhängigkeit der maximal möglichen Partikelannäherung in einer Suspension von der Elektrolytleitfähigkeit, [49]	18
Bild 7:	Übersicht über einige Herstellungsverfahren von nanoskaligen Partikeln [57]	19
Bild 8:	Skizze der Metallionenkonzentration in der Diffusionsschicht vor einer katodisch strombelasteten Metallelektrode.....	26
Bild 9:	Skizze zum Mechanismus der katodischen Metallabscheidung [72], [84] ...	27
Bild 10:	Bereiche von verschiedenen Vorzugsorientierungen der Fasertextur bei der Nickelabscheidung aus einem Watts-Elektrolyten in Abhängigkeit von Stromdichte und pH-Wert [74]	30
Bild 11:	Wirkungen von hydrodynamischen Kräften auf Partikel in der Nähe einer Elektrode [106]; a) Partikel bewegt sich in Normalenrichtung zur Oberfläche aufgrund einer externen Kraft; b) stationärer Partikel im Punkt stagnierender Strömung; c) Partikel bewegt sich parallel zur Oberfläche, d) stationärer Partikel in einem linearen Scherfluss; e) stationärer Partikel in einem parabolischen Scherfluss; f) Partikel rotiert um eine zur Oberfläche parallelen Achse; g) Kräfte auf einen Partikel an einer ebenen Oberfläche	35
Bild 12:	Skizze zur Abschätzung der optimalen Partikeleinbaurrate für eine Dispersionshärtung (10 nm-Partikel im Abstand von 100 nm, $P_V = 0,86 \%$)	36
Bild 13:	Schematische Darstellung der Diffusionsfelder einer Mikroelektrode im Vergleich zu einer planen, makroskopischen Elektrode [2], [76]	38

Bild 14: Schematische Darstellung der Diffusionsfelder einer Mikroelektrodenanordnung [2], [76]; a) ohne; b) mit gegenseitiger Beeinflussung; c) Beeinflussung nach zeitlich fortschreitender Entwicklung der einzelnen Diffusionsfelder	38
Bild 15: Schematisches Diffusionsfeld an einer zurückgesetzten Mikroelektrode, das Verhältnis von Strukturhöhe zu Elektrodenbreite wird als Aspektverhältnis bezeichnet [2].....	39
Bild 16: Schematische Darstellung der Stofftransportbedingungen in zurückgesetzten Mikroelektroden mit unterschiedlichen lateralen Abmessungen, die Konvektion dringt unterschiedlich tief ein [76].....	40
Bild 17: Vergleich der Nernstschen Diffusionsschichtdicke an einer makroskopischen rotierenden Scheibenelektrode mit Ergebnissen an rotierenden Mikrostrukturelektroden mit konstanter Strukturhöhe von 350 µm [109]	41
Bild 18: Die Stofftransportbedingungen an zurückgesetzten Mikroelektroden sind eine Funktion der Abscheidedauer [109].....	42
Bild 19: Konzentrationsverhältnisse während der Nickeldispersionsabscheidung an zurückgesetzten Mikroelektroden a) Überführung in den Dispersionselektrolyten b) kurz nach dem Start der Abscheidung, Einstellung eines stationären Konzentrationsverlaufs der Ni-Ionen (vgl. Abschnitt 3.2.3) c) nach weiterem Fortschreiten der Abscheidung.....	45
Bild 20: SEM-Aufnahmen von Partikeln zweier Hersteller (auf Probenträger aufgestäubt, goldbedampft) mit Angabe der mittleren Primärteilchengröße (Angaben der Hersteller)	48
Bild 21: Röntgendiffraktogramme (Cu-K α -Strahlung) der Aluminium- und Titanoxidpulver der Hersteller IBUtec Weimar und Degussa-Hüls	49
Bild 22: mehrwöchige Trocknungsversuche an Degussa-Partikeln im Trockenofen, T = 125 °C	51
Bild 23: Verlauf des pH-Wertes von Partikel-Wasser-Suspensionen aus Aluminiumoxid C und Titanoxid P25 über mehrere Tage	52
Bild 24: Messung der Agglomeratgröße von Al ₂ O ₃ -Partikeln mit den Blenden „Standard“ (0,12 g/l, Z _{avg} = 208.6 nm) und „x10“ (2,4 g/l, Z _{avg} = 201.6 nm) .	53
Bild 25: 6 l – Laboranlage zur galvanischen Dispersionsabscheidung mit nanoskaligen Partikeln	55
Bild 26: Prinzipskizze zur sterischen Stabilisierung von Partikelsuspensionen, denkbarer Mechanismus zur Verhinderung einer Mitabscheidung sterisch stabilisierter Partikel	58
Bild 27: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Härteeindrucks im Querschliff einer Nickeldispersionschicht, 299 HV 0,025/10.....	61

Bild 28: Verfahrensprinzip der Schwingverschleißprüfung [57]	62
Bild 29: Schwingverschleißkalotte in einer Nickeldispersionsschicht [57]	63
Bild 30: Verschleißspuren an einem 100Cr6-Gegenkörper nach Schwingverschleißtests [57]	63
Bild 31: TEM – Aufnahme einer durch Elektropolieren präparierten Ni/TiO ₂ – Dispersionsschicht, die TiO ₂ – Partikel sind gut sichtbar, mittel EELS konnte kein Nickel detektiert werden.....	66
Bild 32: Kalibrierkurven für Aluminiumoxid C und Titanoxid P25 zur Bestimmung einer Partikelkonzentration aus der PCS-Zählrate des Partikelmessgerätes Zetasizer [®] mit Regressionsparametern.....	68
Bild 33: Titration der Oberflächenladung von Aluminiumoxid C und Titanoxid P25 mit einem Particle Charge Detector (Messvolumen = 10 ml)	74
Bild 34: Abhängigkeit des in einer Partikel-Bidest.-Wasser-Mischung gemessenen Zetapotentials von der Zugabe geringer Mengen Watts-Elektrolyt.....	76
Bild 35: Verteilungsdichte der Agglomeratgrößen in einer Partikel-Bidest.-Wasser-Mischung: a) Aluminiumoxid C (0,05 bis 2 g/l) b) Titanoxid P25 (0,02 bis 0,2 g/l)	77
Bild 36: Abhängigkeit der Agglomeratgröße, des Zetapotentials und des pH-Wertes von der Nickelsulfatkonzentration in einer stark verdünnten Al ₂ O ₃ - (links) bzw. TiO ₂ -Suspension (rechts).....	79
Bild 37: Abhängigkeit der Agglomeratgröße, des Zetapotentials und des pH-Wertes von der Nickelchloridkonzentration in einer stark verdünnten Al ₂ O ₃ - (links) bzw. TiO ₂ -Suspension (rechts).....	79
Bild 38: Abhängigkeit der Agglomeratgröße, des Zetapotentials und des pH-Wertes von der Borsäurekonzentration in einer stark verdünnten Al ₂ O ₃ - (links) bzw. TiO ₂ -Suspension (rechts)	80
Bild 39: Abhängigkeit der Agglomeratgröße, des Zetapotentials und des pH-Wertes von der Natriumdodecylsulfatkonzentration in einer stark verdünnten Al ₂ O ₃ - (links) bzw. TiO ₂ -Suspension (rechts).....	80
Bild 40: Abhängigkeit der Agglomeratgröße und des Zetapotentials von der mechanischen Aufbereitung der Partikel-Elektrolyt-Suspensionen (Micra: Stufe A = 10500 U/min, Stufe D = 23500 U/min, Ultraschall: 20 % und 80 % von 200 W Maximalleistung)	82
Bild 41: Reagglomeration während einer Messung: die Al ₂ O ₃ -Partikel agglomerieren in der Messküvette innerhalb von 30 Minuten von Z _{Ave} = 2430 nm über 3030 nm auf 3752 nm	83

Bild 42: SEM-Aufnahmen vom Querschliff von Nickeldispersionsschichten, oben: abgeschieden in einer Glaswanne mit Magnetrührer unten: abgeschieden in der Modellabscheidézelle ($j = 1 \text{ A /dm}^2$, $\text{pH} = 4$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$) ...	85
Bild 43: Innere mechanische Spannungen 1. Art in Nickel- und Nickeldispersionsschichten in Abhängigkeit von Stromdichte und Partikelgehalt des Elektrolyten ($\text{pH} = 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$), Messungen mit IS-Meter	87
Bild 44: Initialbereich der Inneren Spannungen 1. Art während Abscheidungen aus einem Watts-Nickelelektrolyten ($\text{pH} = 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$) ohne und mit Partikelzusatz, Messungen mit IS-Meter	88
Bild 45: Innere mechanische Spannungen 1. Art in Nickel- und Nickeldispersionsschichten in Abhängigkeit von Stromdichte und Partikelgehalt des Elektrolyten ($\text{pH} = 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$), Messungen mit Streifenkontraktometer	89
Bild 46: Initialbereich der Inneren Spannungen 1. Art während Abscheidungen aus einem Watts-Nickelelektrolyten ($\text{pH} = 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$) ohne und mit Partikelzusatz, Messungen mit Streifenkontraktometer.....	90
Bild 47: Röntgenographisch ermittelte innere Spannungen 3. Art bei elektrolytisch abgeschiedenen Nickelschichten, partikelfrei und mit Zugabe nanoskaliger Partikel	91
Bild 48: Lichtmikroskopische Aufnahmen von angeätzten Querschliffen von Nickel- und Nickeldispersionsfolien, abgeschieden mit 1 A/dm^2 und variablen Partikelgehalten des Watts-Nickelelektrolyten (Modellabscheidézelle, Edelstahlsubstrat, $\text{pH} 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$).....	93
Bild 49: Lichtmikroskopische Aufnahmen von angeätzten Querschliffen von Nickel- und Nickeldispersionsfolien, abgeschieden mit 2 A/dm^2 und variablen Partikelgehalten des Watts-Nickelelektrolyten (Modellabscheidézelle, Edelstahlsubstrat, $\text{pH} 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$).....	94
Bild 50: Lichtmikroskopische Aufnahmen von angeätzten Querschliffen von Nickel- und Nickeldispersionsfolien, abgeschieden mit 4 A/dm^2 und variablen Partikelgehalten des Watts-Nickelelektrolyten (Modellabscheidézelle, Edelstahlsubstrat, $\text{pH} 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$).....	95
Bild 51: Mikrohärte von Nickel- und Nickeldispersionsschichten, abgeschieden bei verschiedenen Stromdichten und Partikelgehalten des Watts-Nickelelektrolyten (Modellabscheidézelle, Edelstahlsubstrat, $\text{pH} 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$)	97
Bild 52: Partikeleinbaurate (ZetaSizer [®]) in Nickeldispersionsschichten in Abhängigkeit der Abscheidestromdichte und dem Gehalt an Partikeln im Elektrolyten (Watts-Nickel, $\text{pH} 4,2$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$).....	99
Bild 53: Schwingverschleißuntersuchungen an Nickel- und Nickeldispersionsschichten, abgeschieden bei verschiedenen	

Stromdichten und Gehalt an Partikelarten in einem Watts-Nickelelektrolyten (höhere Verschleißfestigkeit führt zu einem geringeren linearen Verschleißwert).....	101
Bild 54: SEM-Aufnahme eines Kalottenendes einer Schwingverschleißspur in einer Nickel-TiO ₂ -Dispersionsschicht [57]	102
Bild 55: Flächenbezogener Masseverlust nach einem Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 –SS [127] von Nickel- und Nickeldispersionsschichten (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C)	103
Bild 56: Berechnete Korrosionsstromdichten aus potenziodynamischen Messungen an Nickel und Nickeldispersionsschichten (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Abscheidestromdichten 1 bis 4 A/dm ²)	104
Bild 57: Vergleich der SPK von je zwei potenziodynamischen Messungen an zwei Nickeldispersionsschichten (Watts-Nickel, 2 A/dm ² , pH 4,2, 55 °C, Aluminiumoxid C)	105
Bild 58: Spannungs-Dehnungs-Diagramm errechnet aus Ductensiomat [®] -Messkurven, Parameter: TiO ₂ -Partikelgehalt (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Hydrodynamik: Modellabscheidezelle)	106
Bild 59: Spannungs-Dehnungs-Diagramm errechnet aus Ductensiomat [®] -Messkurven, Parameter: Stromdichte (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Hydrodynamik: Modellabscheidezelle)	107
Bild 60: Bruchdehnung (oben), Bruchspannung (Mitte) und geleistete Verformungsarbeit (unten) an Nickel- und Nickeldispersionsschichten in Abhängigkeit von Stromdichte und Partikelgehalt im Elektrolyten (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Hydrodynamik: Modellabscheidezelle).....	108
Bild 61: Beispiele von Röntgendiffraktogrammen von Nickel- und Nickeldispersionsschichten (Watts-Nickel, pH 4,2, 55 °C, Mo-Strahlung, Zr-Filter defekt)	111
Bild 62: SEM-Aufnahme mit EDX-Spektren zur Untersuchung einer „partikelfreien Initialschicht“ in einer TiO ₂ -Nickeldispersionsschicht ($j = 2 \text{ A/dm}^2$, pH = 4,2, 55 °C, 50 g/l TiO ₂ , Modellabscheidezelle).....	112
Bild 63: STEM-Untersuchungen einer TiO ₂ -Nickeldispersionsschicht zum Nachweis einzeln eingebauter TiO ₂ -Partikel, Punkt-EDX und EDX-Mapping ($j = 2 \text{ A/dm}^2$, pH = 4,2, 55 °C, 50 g/l TiO ₂ , Modellabscheidezelle).....	113
Bild 64: HRTEM-Aufnahmen des Interfacebereiches zwischen Nickelkörnern und Al ₂ O ₃ -Partikeln (links) und TiO ₂ -Partikeln (rechts) ($j = 2 \text{ A/dm}^2$, pH = 4,2, 55 °C, 50 g/l TiO ₂ , Modellabscheidezelle)	114
Bild 65: STEM-Bilder (dark field) von mit Nickel porenfrei durchwachsenen TiO ₂ -Agglomeraten ($j = 2 \text{ A/dm}^2$, pH = 4,2, 55 °C, 50 g/l TiO ₂ , Modellabscheidezelle).....	115

Bild 66: AFM-Aufnahmen von der Oberfläche elektrolytisch abgeschiedener Nickel- und Nickeldispersionschichten (Watts-Nickel, 8 A/dm ² , pH 3,5, 55 °C)	116
Bild 67: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer gefüllten PMMA-Mikrostruktur links: Übersichtsaufnahme, Aspektverhältnis bis zu 40:1 rechts: angeätzt, feiner FT-Wachstumstyp (Watts-Nickel, 50 g/l Al ₂ O ₃ , 2 A/dm ² , pH = 4,2, 55 °C, Modellabscheidezelle)	117
Bild 68: EDX-Flächenmessung der TiO ₂ -Einbaurrate in Abhängigkeit der Tiefe einer gefüllten PMMA-Mikrostruktur (Watts-Nickel, 50 g/l TiO ₂ , 2 A/dm ² , pH = 4,2, 55 °C, Modellabscheidezelle, SEM/EDX: 30 kV, 10kx, Spotsize 3,7, TV-Mode, sec.)	118

10 Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

δ_N	Diffusionsschichtdicke [m]
δ_{NO}	mittlere Diffusionsschichtdicke an einer makroskopischen Elektrode [m]
δ_{Ni}	mittlere Diffusionsschichtdicke an einer aufgeteilt isolierten Elektrode [m]
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante ($8,854188 \cdot 10^{-12}$ As/(Vm) [77])
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante (81 für H ₂ O [78])
ζ	Zetapotential [mV]
η	dynamische Viskosität [Pas = (VAs ²)/m ³]
h_G	Gesamtüberspannung [V]
h_{ct}	Durchtrittsüberspannung [V]
h_D	Diffusionsüberspannung [V]
h_K	Konzentrationsüberspannung [V]
h_{Kr}	Kristallisationsüberspannung [V]
h_R	Reaktionsüberspannung [V]
ϑ	Temperatur [°C]
θ	Winkel zwischen Probe und Röntgenröhre bzw. -detektor bei XRD [°]
κ	Debye-Hückel Parameter [1/m]
λ	Ionenleitfähigkeit [Sm ² /mol]
λ_L	Laserlichtwellenlänge [m]
μ_E	Elektrophoretische Mobilität [m ² /(Vs)]
π	Ludolfsche Zahl (3,141592654... [79])
ρ	Dichte [g/cm ³]
σ	Innere Spannung 1. Art [N/mm ²]
ϕ	Elektrodenpotential [V]
ϕ^0	Standardelektrodenpotential [V]
Ψ_i	Potential der inneren Helmholtz-Schicht [mV]
Ψ_a	Potential der äußeren Helmholtz-Schicht [mV]
Ψ_S	Stern-Potential [mV]
ω	Winkelgeschwindigkeit [Hz]

A	Fläche [m ²]
A _I	Stromausbeute [%]
A _{M1}	Mantelfläche der Prüffolie im Ductensiomat [®] zu Beginn der Messung [cm ²]
A _{M2}	Mantelfläche der Prüffolie im Ductensiomat [®] am Ende der Messung [cm ²]
\bar{a}_{Me}	Aktivität der Metall-ad-Atome im Gleichgewichtsfall
a _{Me(i)}	Aktivität der Metall-ad-Atome bei Stromfluss
a _{Me0}	Aktivität des Metalls (=1)
a _{Mez+}	Metallionenaktivität der Elektrolytlösung
A _P	Querschnittsfläche eines sphärischen Partikels, begrenzt durch Großkreis [m ²]
A _S	Schichtfläche [m ²]
c	Konzentration [mol/m ³]
c ₀	Ausgangskonz., Metallionenkonzentration im Elektrolytvolumen [mol/m ³]
c ₁ , c ₂	Elektrolytkonzentration an der Elektrodenoberfläche [mol/m ³]
c _{Mez+}	lokale Konzentration an Me ^{z+} Ionen [mol/m ³]
d	Distanz von der Festkörperoberfläche [m]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
D _B	Bruchdehnung, Messwert eines Ductensiomaten [®] [%]
d _F	Foliendicke [cm]
d _H	hydrodynamischer Durchmesser [m]
d _K	Kalottenbreite [mm]
d _P	Partikeldurchmesser [m]
e	Eulersche Zahl (2,718281828... [79])
E	elektrische Feldstärke [V/m]
e ₀	Elementarladung (1,602177·10 ⁻¹⁹ As [77])
F	Faraday Konstante (9,648531·10 ⁴ As/mol [77])
F _K	Kalottenkraft [N]
F _R	Reibungskraft [N]
f _Ü	Überhöhungsfaktor
h _K	Kalottenhöhe [cm]
i	Strom [A]
I	Ionenstärke [mol/m ³], $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2$
i _{Gr}	Grenzstrom [A]
I _S	Streulichtintensität

j	Stromdichte [A/dm^2]
j_1, j_2	fallweise Stromdichte [A/m]
j_{Gr}	Grenzstromdichte [A/m^2]
j_{Gr0}	mittlere Grenzstromdichte an einer makroskopischen Elektrode [A/m^2]
j_{Gri}	mittlere Grenzstromdichte an einer aufgeteilt isolierten Elektrode [A/m^2]
k	Boltzmann Konstante ($1,380658 \cdot 10^{-23}$ J/K [77])
K_1, K_2	Konstanten
m	Masse [g]
M	Molare Masse [g/mol]
m_E	Masse an Metallionen im Elektrolytvolumen [g]
m_P	Masse an Partikeln im Elektrolytvolumen [g]
n	Stoffmenge [mol]
N_A	Avogadro Konstante ($6,022137 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹ [77])
n_E	Stoffmenge an Metallionen im Elektrolytvolumen [mol]
N_E	Anzahl von Elementarladungen bezogen auf 1 g Materie [g^{-1}]
n_m	Messwertanzahl
N_P	Partikelanzahl
n_S	Stoffmenge an Metallionen im Schichtvolumen [mol]
p	Druck [N/m^2]
P_A	Partikeleinbaurrate in Flächenprozent [% _A]
P_{At}	Partikeleinbaurrate in Atomprozent [% _{Atom}]
p_K	Kalottendruck [N/cm^2]
P_m	Partikeleinbaurrate in Masseprozent [% _{Masse}]
P_V	Partikeleinbaurrate in Volumenprozent [% _{Vol.}]
P_{VE}	Partikelgehalt im Elektrolyten in Volumenprozent [% _{Vol.}]
q	Äquivalentladung (PCD - Messwert) [mol/g]
Q_s	spezifische Ladung [As/g]
r	Teilchenradius [m]
R	molare Gaskonstante ($8,314510$ J/(mol K) [77])
r_E	Radius einer Mikroelektrode [m]
r_K	Kugelradius [mm]
R_m	Bruchspannung, Messwert eines Ductensiometers [®] [100 kN/cm ² = 1 GPa]
r_Z	Radius des Messzylinders eines Ductensiometers [®] (0,45 cm [132])
t	Zeit [s]
T	absolute Temperatur [K]

v	Wanderungsgeschwindigkeit [m/s]
V	Volumen [m ³]
V _E	Elektrolytvolumen [cm ³]
V _K	Küvettenfüllvolumen [cm ³]
W	Verformungsarbeit, Messwert eines Ductensiomaten® [Ncm]
W _L	linearer Verschleiß [µm]
x	Weglänge [m]
z	Ionenwertigkeit
Z _{Avg.}	Messwert des Zetasizer® – mittlerer Durchmesser [nm]
Z _m	Proportionalitätsfaktor (enthält Ionenwertigkeit und Überführungszahl)
Z _R	Zählrate des Zetasizer® [kcounts/s]
% _{Atom}	Atomprozent
% _{Masse}	Masseprozent
% _{Vol.}	Volumenprozent
AFM	Atomic Force Microscopy
BR	Basisorientierter Reproduktionstyp (Wachstumsform nach Fischer)
DLVO	Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek [56]
ECD	Electrochemical Deposition, siehe auch ELD
EDX	Energy Dispersive X-Ray-Analysis
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
ELD	Electrolytic Deposition (Galvanische Abscheidung), siehe auch ECD
EMST	Electrochemical Microsystem Technology
EPD	Electrophoretic Deposition (Abscheidung mittels Elektrophorese)
FI	Feldorientierter Isolationstyp (Wachstumsform nach Fischer)
FT	Feldorientierter Texturtyp (Wachstumsform nach Fischer)
GDOS	Glow Discharge Optical Spectroscopy
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LIGA	Lithographie – Galvanoabformung
PCD	Particle Charge Detector
PCS	Photon Correlation Spectroscopy
RL	Rhythmisch lamellarer Gefügetyp (Wachstumsform nach Fischer)
SEM	Scanning Electron Microscopy

SPK	Stromdichte-Potentialkurve
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
UD	Unorientierter Dispersionstyp (Wachstumsform nach Fischer)
XRD	X-Ray Diffraction
YSZ	Yttrium-stabilisiertes ZrO ₂
Z	Zwillingsstrukturtyp (Wachstumsform nach Fischer)