

# **Herstellung von selektiven Solarabsorberschichten auf $\text{TiO}_x\text{N}_y$ -Basis**

**Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
der Doktorin der Ingenieurwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes**

**von**

**Daniela Petri**

**Saarbrücken**

**2013**

Tag des Kolloquiums:	21.02.2014
Dekan:	Prof. Dr. Volkhard Helms
Berichterstatter:	Prof. Dr. Rolf Clasen Prof. Dr. Rolf Hempelmann
Vorsitz:	Prof. Dr. Ralf Busch
Akad. Mitarbeiter:	Dr.-Ing. Joachim Schmitt

## Abstract

The aim of this work was the fabrication of selective solar absorbers based on  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  with a dip coating process under atmospheric conditions. For this purpose the nano scaled titanium nitride powder was dispersed in ethanol together with an organically modified silica based binder. The stabilization of the titanium nitride was initially achieved electrostatically by adding tetramethylammonium hydroxide (TMAH), later on sterically by the addition of the hydroxypropyl cellulose Klucel<sup>®</sup>. It was shown that the sterically stabilized suspensions were superior to the electrostatically ones concerning the long-term handling and environmental friendliness. The best layers showed a solar absorptance of  $\alpha = 0,917 \pm 0,001$  and a thermal emittance of  $\varepsilon = 0,097 \pm 0,004$  at a thickness of about 120 nm. The aluminum substrates coated with the selectively absorbing layer were treated in an accelerated aging test at high temperatures and high humidity, where they didn't show any severe degradation.

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Herstellung von selektiven Solarabsorberschichten auf der Basis von  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  über ein Tauchbeschichtungsverfahren unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Dazu wurde das nanoskalige Titannitridpulver zusammen mit einem organisch modifizierten, silicatischen Binder in Ethanol zu einer Suspension verarbeitet. Die Stabilisierung des Titannitrids erfolgte zunächst elektrostatisch mittels der Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH), später sterisch durch die Verwendung der Hydroxypropylcellulose Klucel<sup>®</sup>. Dabei zeigte sich, dass die sterisch stabilisierten Suspensionen den elektrostatischen im Bezug auf Langzeitverarbeitung und Umweltfreundlichkeit überlegen waren. Die besten Schichten wiesen eine solare Absorption von  $\alpha = 0,917 \pm 0,001$  und eine thermische Emission von  $\varepsilon = 0,097 \pm 0,004$  bei einer Schichtdicke von etwa 120 nm auf. Die Überprüfung der mit der selektiven Absorberschicht versehenen Aluminiumsubstrate im beschleunigten Lebensdauertest ergab sowohl bei erhöhten Temperaturen als auch bei hoher Luftfeuchtigkeit eine ausreichende Beständigkeit.

## Danksagung

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. Rolf Clasen für die Bereitstellung dieses interessanten Themas und die fachliche Betreuung während dieser Arbeit aussprechen.

Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich möchte mich auch bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des ehemaligen Lehrstuhls für Pulvertechnologie von Glas und Keramik für die vielen hilfreichen Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen bedanken. Insbesondere gilt mein Dank Herrn PD Dr.-Ing. habil. Guido Falk, Herrn Dipl.-Ing. C. Oswald, Frau Dr.-Ing. M. Müller, Herrn Dr.-Ing. A. Nold, Herrn Dr. R. Mayen und Herrn Dr.-Ing. C. Rivinius, die mir auch schon zu Studienarbeitszeiten mit Rat und Tat zur Seite standen. Für die Unterstützung bei allen labortechnischen Problemen danke ich Frau D. Ranker (CTA) und Frau S. Neusius danke ich für ihre unglaubliche Hilfsbereitschaft in allen nicht-wissenschaftlichen Fragen. Herrn M. Cartarius, Herrn F. Schuler, Herrn A. Martin sowie Herrn P. Barreau möchte ich meinen Dank für ihre Hilfe bei den experimentellen Arbeiten aussprechen.

Frau Dr. S. Heusing vom Leibniz Institut für neue Materialin danke ich dafür, dass sie an mich gedacht hat, als das UV-Vis-Spektrometer in ihrem Labor Platz machen musste.

Ein ganz besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. M. Wendel, die mir stets eine gute Kollegin war und mit mir unzählige wertvolle Diskussionen geführt hat.

Meiner Familie und allen Freunden danke ich für die Unterstützung und ihr offenes Ohr während meines Studiums und dem Erstellen dieser Dissertation. Vor allem danke ich Michael für seine Geduld.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen und Stand der Technik</b>	<b>3</b>
2.1	Thermische Solarkollektoren . . . . .	3
2.2	Selektive Solarabsorber . . . . .	4
2.2.1	Der ideale selektive Solarabsorber . . . . .	5
2.2.2	Mechanismen der Selektivität . . . . .	7
2.2.3	Solare Absorption und thermische Emission . . . . .	8
2.2.4	Materialien für selektive Absorber . . . . .	9
2.2.5	Titannitrid und Titanoxynitrid als selektive Solarabsorber . . . . .	12
2.3	Keramische Prozesstechnik . . . . .	14
2.3.1	Grundlagen der Kolloidchemie . . . . .	14
2.3.2	Kolloidale Verarbeitung von Titannitrid . . . . .	17
2.3.3	Binder . . . . .	18
2.3.4	Dip-Coating . . . . .	20
2.4	Elektrophoretische Abscheidung . . . . .	22
2.5	Ausheizen des Binders mittels Laser . . . . .	23
2.6	Beständigkeitstests . . . . .	24
2.6.1	Degradationsmechanismen . . . . .	24
2.6.2	Temperaturbeständigkeit . . . . .	25
2.6.3	Feuchtebeständigkeit . . . . .	26
2.6.4	Haftfestigkeit . . . . .	27
2.6.5	Beständigkeit von Titannitrid . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>30</b>
3.1	Charakterisierung des Titannitridpulvers . . . . .	30
3.2	Spektroskopische Messungen . . . . .	31
3.3	Substrate . . . . .	33
3.4	Bestimmung der Schichtdicke . . . . .	33
3.5	Binder . . . . .	34
3.6	Suspensionsherstellung und Charakterisierung . . . . .	35
3.6.1	Elektrostatisch stabilisierte Suspensionen . . . . .	35

3.6.2	Sterisch stabilisierte Suspensionen . . . . .	35
3.6.3	pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit . . . . .	36
3.6.4	Viskosität . . . . .	37
3.7	Probenherstellung . . . . .	37
3.7.1	Dip-Coating . . . . .	37
3.7.2	Thermische Nachbehandlung . . . . .	38
3.7.3	Elektrophoretische Abscheidung . . . . .	39
3.8	Probencharakterisierung . . . . .	39
3.9	Beständigkeitstests . . . . .	40
3.9.1	Temperaturbeständigkeit . . . . .	40
3.9.2	Feuchtebeständigkeit . . . . .	40
3.9.3	Haftfestigkeit . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>43</b>
4.1	Charakterisierung des Titanitridpulvers . . . . .	43
4.1.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	43
4.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	43
4.1.3	Zetapotenzial . . . . .	44
4.1.4	BET-Messung der Oberfläche . . . . .	45
4.1.5	XRD-Messung . . . . .	45
4.2	Reproduzierbarkeit der spektroskopischen Messungen . . . . .	45
4.3	Charakterisierung der Substrate . . . . .	47
4.4	Charakterisierung des Binders . . . . .	49
4.4.1	Silicatischer Binder . . . . .	49
4.4.2	Polysilazan . . . . .	50
4.4.3	Polysiloxan . . . . .	51
4.5	Schichtdickenbestimmung . . . . .	52
4.6	Elektrostatisch stabilisierte Suspensionen . . . . .	53
4.6.1	Viskosität und Schichtdicke . . . . .	53
4.6.2	Spektroskopie . . . . .	54
4.6.3	REM-Aufnahmen . . . . .	58
4.6.4	Fotos . . . . .	58
4.6.5	Ausheizen mit dem Laser . . . . .	61
4.6.6	EPD . . . . .	63
4.7	Sterisch stabilisierte Suspensionen . . . . .	68
4.7.1	Bestimmung der minimalen Stabilisatorkonzentration . . . . .	68
4.7.2	Viskosität und Schichtdicke . . . . .	69
4.7.3	Spektroskopie . . . . .	71

---

4.7.4	REM-Aufnahmen . . . . .	73
4.7.5	Fotos . . . . .	74
4.7.6	Weitere Suspensionen . . . . .	76
4.8	Beständigkeitstests . . . . .	79
4.8.1	Temperaturbeständigkeit . . . . .	79
4.8.2	Feuchtebeständigkeit . . . . .	88
4.8.3	Haftfestigkeit . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>102</b>
5.1	Charakterisierung des Titannitridpulvers . . . . .	102
5.2	Reproduzierbarkeit der spektroskopischen Messungen . . . . .	103
5.3	Charakterisierung der Substrate . . . . .	103
5.4	Charakterisierung des Binders . . . . .	104
5.5	Schichtdickenbestimmung . . . . .	105
5.6	Elektrostatisch stabilisierte Suspensionen . . . . .	106
5.6.1	Ausheizen mit dem Laser . . . . .	108
5.6.2	Elektrophoretische Abscheidung . . . . .	109
5.7	Sterisch stabilisierte Suspensionen . . . . .	110
5.8	Beständigkeitstests . . . . .	112
5.8.1	Temperaturbeständigkeit . . . . .	112
5.8.2	Feuchtebeständigkeit . . . . .	114
5.8.3	Haftfestigkeit . . . . .	116
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>121</b>

# 1 Einleitung

Die fossilen Energiereserven gehen unwiederbringlich zur Neige. Damit rückt die Nutzung der regenerativen Energien wie Wind- und Wasserkraft, Biomasse, Geothermie und solarer Strahlung weiter in den Fokus der Öffentlichkeit. Dabei steht uns vor allem die Sonne als schier unerschöpfliche Energiequelle zur Verfügung. Bereits vor etwa 400 Jahren begannen die Menschen die auf die Erdoberfläche eintreffende Sonnenstrahlung technisch zu nutzen. Die Weiterentwicklung der Systeme wird durch die gestiegenen Energiepreise weiter vorangetrieben.

Ein wesentlicher Teil der thermischen Solarkollektoranlage ist die selektive Solarabsorberschicht. Durch sie wird es möglich, die kostenlose Energie der Sonne zu sammeln, zu konzentrieren und an anderer Stelle als thermische Energie zu nutzen. Dazu wird die einfallende Sonnenstrahlung absorbiert und die entstehende Wärme an ein Trägermedium weitergeben. Dieses zirkuliert im Leitungssystem und transportiert beispielsweise die Energie vom Dach eines Gebäudes zur Heizungsanlage, die dadurch das Brauchwasser erwärmt. Steht eine ausreichend große Dachfläche zur Verfügung, die idealerweise nach Süden gen Sonne ausgerichtet ist, so kann das System auch zur Unterstützung der Raumheizung eines Gebäudes genutzt werden.

Die kommerziell erhältlichen selektiven Solarabsorberschichten werden derzeit meist über Verfahren wie Galvanotechnik, chemische Gasphasenabscheidung (CVD) oder Sputtern hergestellt. Während bei den galvanotechnischen Anwendungen die Entsorgung der Bäder ein Problem darstellt, sind es bei den physikalischen Gasphasenabscheidungen (PVD) die benötigten Anlagen zur Herstellung der notwendigen atmosphärischen Bedingungen, die das Verfahren aufwendig machen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung von selektiven Solarabsorberschichten auf der Basis von nanoskaligem Titannitrid (TiN) über ein Tauchbeschichtungsverfahren unter atmosphärischen Bedingungen. Dazu soll das Pulver zunächst in eine stabile Suspension gebracht und anschließend per Dip-Coating auf ein Aluminiumblech aufgetragen werden.

Die Suspensionen in den Vorarbeiten wurden aus Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) zur elektrostatischen Stabilisierung des Titannitridpulvers und Tetraethylenorthosilicat (TEOS) als Binder hergestellt. Damit konnten schon gute Eigenschaften bezüglich der Absorption und Emission erreicht werden, die Homogenität der Schichten und die Haftfestigkeit waren jedoch mangelhaft. Ziel ist es daher zunächst,



einen geeigneten Binder auszuwählen. Anschließend wird dieser mit dem Titannitridpulver und eventuell weiteren Additiven zu einer stabilen Suspension verarbeitet, die dann auf die Substrate aufgebracht wird.

Je nach verwendetem Binder wird eine thermische Nachbehandlung nötig sein, deren Temperatur allerdings durch das verwendete Aluminiumblech begrenzt ist. Daher soll ebenfalls untersucht werden, ob ein Ausheizen des Binders mittels Laserbehandlung möglich ist. Dadurch könnten in der Schicht, die die Laserstrahlung absorbiert, kurzzeitig sehr hohe Temperaturen erreicht werden, ohne jedoch das Substrat thermisch zu stark zu belasten.

Die Langzeitstabilität der elektrostatisch stabilisierten Suspensionen ist noch nicht ausreichend. Durch den eingestellten pH-Wert beginnt der Binder nach dem Vermischen mit der Vernetzung, sodass die Suspensionen zügig verarbeitet werden müssen. Daher soll überprüft werden, ob eine sterische Stabilisierung diesbezüglich eine Verbesserung bringt.

Alle Proben werden fotografiert und spektroskopisch vermessen, um Absorptions- und Emissionswert zu berechnen. Um schließlich Aussagen zur Langzeitbeständigkeit der Schichten treffen zu können, werden sie Temperatur- und Feuchtigkeitstests unterzogen. Neben der Beschichtung mittels Dip Coating soll auch überprüft werden, ob die elektrophoretische Abscheidung (EPD) eine Möglichkeit bietet, dichte und homogene Schichten auf das Aluminiumsubstrat aufzubringen.

# 2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

## 2.1 Thermische Solarkollektoren

Die ersten dokumentierten Versuche, Sonnenenergie mittels einer Wärmekraftmaschine zu nutzen, stammen von Salomon de Caus 1615 in Frankreich und liegen somit schon fast 400 Jahre zurück [1]. Der erste bekannte Flachkollektor wurde von Horace de Saussure 1767 konzipiert. Er nutzte den Aufbau zum Kochen von Nahrungsmitteln bei einer maximalen Temperatur von 88 °C [2]. Im Jahre 1908 entwickelte und vermarktete William J. Bailey ein auf einem Thermosiphon basierendes System, dessen Kollektor Wassertemperaturen zwischen 40 °C und 65 °C ermöglichte. Entscheidend für den Erfolg des Systems war die Tatsache, dass die Komponenten in wärmeisolierendes Material gepackt waren, wodurch die Temperatur des erwärmten Wassers pro Stunde lediglich um etwa 1 °C abnahm.

Bis zum heutigen Tag wurden die Kollektorsysteme stetig weiterentwickelt und können je nach Arbeitstemperatur in folgende Gruppen eingeteilt werden:

1. Niedrig-Temperatur-Anwendungen ( $T < 60 \text{ °C}$ ), z.B. Flachkollektoren zur Beheizung von Schwimmbädern
2. Mittel-Temperatur-Anwendungen ( $60 \text{ °C} < T < 150 \text{ °C}$ ), z.B. Flachkollektoren zur Brauchwassererwärmung
3. Hoch-Temperatur-Anwendungen ( $150 \text{ °C} < T < 300 \text{ °C}$ ), z.B. konzentrierende Systeme wie Parabolrinnen zur Dampferzeugung für Dampfturbinen, die einen Generator antreiben und so elektrischen Strom erzeugen
4. Höchst-Temperatur-Anwendungen ( $T$  bis zu 1000 °C), z.B. Energietürme („solar thermal power plants“), zur Erzeugung von Strom über die thermoelektrische Wandlung oder von Prozesswärme zur Wasserspaltung

Die in dieser Arbeit hergestellten Absorberschichten zielen auf die Anwendung im mittleren Temperaturbereich. Die mittlere Arbeitstemperatur liegt damit bei etwa 100 °C. Es können aber auch deutlich höhere Werte auftreten, nämlich dann, wenn es keine Abnahme der Wärme im Heizungssystem mehr gibt und das Wärmeträgermedium

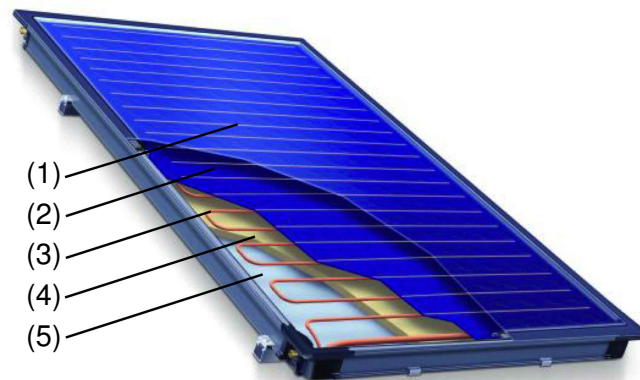


Abbildung 2.1: Aufbau eines Flachkollektors: (1) Glasabdeckung, (2) Absorberschicht, (3) Kupferrohr, (4) Isolierung, (5) Ramen [Bosch Thermotechnik GmbH]

nicht mehr zirkuliert. Der Absorber heizt sich auf, bis ein Gleichgewicht zwischen Energieeintrag durch die Sonnenstrahlung und Energieverluste im Kollektor entsteht. Die dabei erreichten Stillstandstemperaturen können je nach Absorberschicht bis auf über 200 °C ansteigen.

Als Bauformen im Anwendungsbereich der Warmwassererwärmung kommen Flachkollektoren und Röhrenkollektoren in Frage. Zwar ist die Leistungsdichte der Röhrenvariante etwas höher, dafür ist sie aber auch teurer als der Flachkollektor und wird daher bei ausreichend vorhandenem Platz eher selten eingesetzt.

Der schematische Aufbau eines Flachkollektors ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die einfallende Sonnenstrahlung wird in der Absorberschicht in Wärme umgewandelt, die dann über ein Wärmeträgermedium, das in einem auf der Rückseite angeschweißten Kupferrohrsystem zirkuliert, zur Heizungsanlage transportiert wird. Zum Schutz der Absorberschicht wird diese mit einer Glasscheibe abgedeckt, die selbst nur eine geringe Absorption und Reflexion der Sonnenstrahlung haben darf, damit möglichst viel an solarer Energie an der funktionalen Schicht ankommt. Um einen Verlust der gewonnenen Wärmeenergie an die Umgebung zu vermeiden, ist das Rohrsystem rückseitig durch eine Isolationsschicht geschützt. Zur mechanischen Fixierung werden alle Komponenten in einen Rahmen eingefasst, der gleichzeitig eine einfache Montage des Kollektors gewährleistet.

## 2.2 Selektive Solarabsorber

In den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts entstand die Idee der selektiven Absorber [1, 3, 4]. Bis dahin galt es, die Absorption der Schichten möglichst auf 100 % zu erhöhen. Je mehr Energie aber in Wärme umgewandelt wird, desto höher steigen auch die Temperaturen der Schichten, sodass die Verluste durch thermische Strahlung

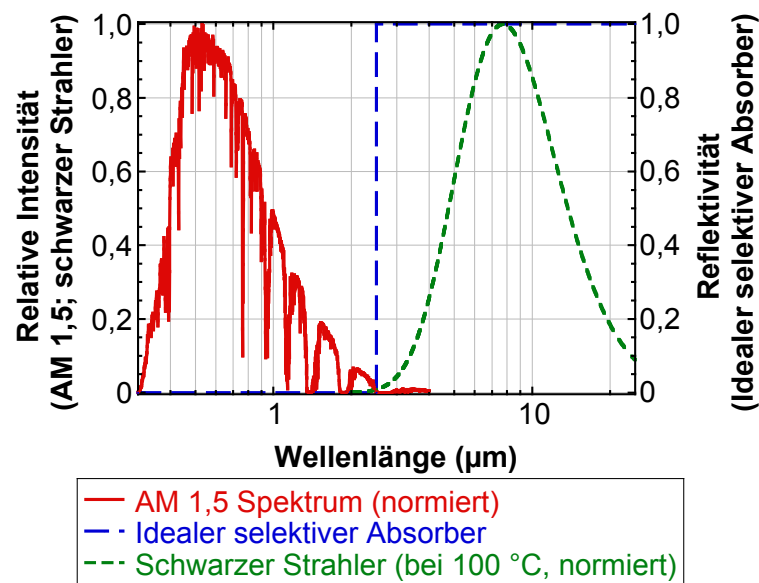


Abbildung 2.2: Verlauf der für einen thermischen Absorber wichtigen Spektren

nicht mehr vernachlässigbar sind. Um die Effizienz des Kollektors zu erhöhen, sollen die Schichten deshalb im solaren Wellenlängenbereich absorbieren, bei höheren Wellenlängen aber reflektieren.

### 2.2.1 Der ideale selektive Solarabsorber

Das Spektrum der Sonne lässt sich in weiten Bereichen durch das eines schwarzen Strahlers der Temperatur von etwa 5800 K beschreiben. Das Spektrum, das auf der Erdoberfläche ankommt, ist geprägt durch eine Vielzahl an Absorptionen in der Atmosphäre. Der Intensitätsverlust ist dabei abhängig vom Einfallswinkel, das heißt vom Standpunkt auf der Erdkugel. Dies wird durch die Angabe der Air Mass Zahl berücksichtigt, die definiert ist als

$$AM = \frac{a}{a_0} \quad (2.1)$$

wobei  $a$  der tatsächliche Weg der Strahlung durch die Atmosphäre und  $a_0$  der kürzeste mögliche Weg der Strahlung durch die Atmosphäre (also senkrechter Einfall) ist [5]. In Abbildung 2.2 ist das Sonnenspektrum für eine Air Mass Zahl von 1,5 angegeben, was den Verhältnissen in Mitteleuropa entspricht. Umgerechnet bedeutet dies einen Einfallswinkel der Sonnenstrahlung von 48,2 ° bezogen auf die Senkrechte. Zur einfacheren Darstellung wurde das Spektrum normiert, das heißt die höchste Intensität entspricht 100 %. Durch die Absorption der einfallenden Strahlung wird sich die Absorberschicht erwärmen. Typischerweise werden bei Flachkollektoren im Normalbetrieb Temperaturen bis zu 100 °C erreicht. Wäre die Schicht nun ein idealer schwarzer Strahler, würde sie ein Spektrum emittieren, das ebenfalls in Abbildung 2.2 normiert darge-

stellt ist. Dies würde aber bedeuten, dass ein Teil der zuvor gewonnen thermischen Energie wieder in Form von Wärmestrahlung verloren ginge. Der Schnittpunkt des Air Mass 1,5 Spektrums mit der Kurve eines schwarzen Strahlers bei 100 °C liegt bei etwa 2,5 µm, sodass bei Wellenlängen darunter der solare Energiegewinn, bei höheren Wellenlängen aber die Verluste durch Wärmeabstrahlung dominieren.

Für die Absorption  $\alpha$ , die Reflexion  $R$  und die Transmission  $T$  gilt im Allgemeinen bei einer gegebenen Temperatur  $\vartheta$  und Wellenlänge  $\lambda$  [5]:

$$\alpha(\vartheta, \lambda) + R(\vartheta, \lambda) + T(\vartheta, \lambda) = 1 \quad (2.2)$$

Wenn die Transmission wie im Fall eines solaren Absorbers vernachlässigt werden kann, ergibt sich:

$$\alpha(\vartheta, \lambda) = 1 - R(\vartheta, \lambda) \quad (2.3)$$

Nach dem Kirchhoffschen Gesetz gilt für die Emission  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon(\vartheta, \lambda) = \alpha(\vartheta, \lambda) = 1 - R(\vartheta, \lambda) \quad (2.4)$$

Ein Körper emittiert also nur bei den Wellenlängen, bei denen er auch absorbiert. Für den selektiven Absorber bedeutet dies, dass er im Wellenlängenbereich bis 2,5 µm absorbieren, oberhalb von 2,5 µm aber reflektieren soll. Dieser ideale Verlauf ist ebenfalls in Abbildung 2.2 dargestellt.

Für Kollektoren, die oberhalb von 100 °C betrieben werden, verschiebt sich die Sprungwellenlänge zu höheren Energien hin, da sich die Kurve des schwarzen Strahlers gemäß des Wien'schen Verschiebungsgesetzes verlagert. Abbildungen 2.3 und 2.4

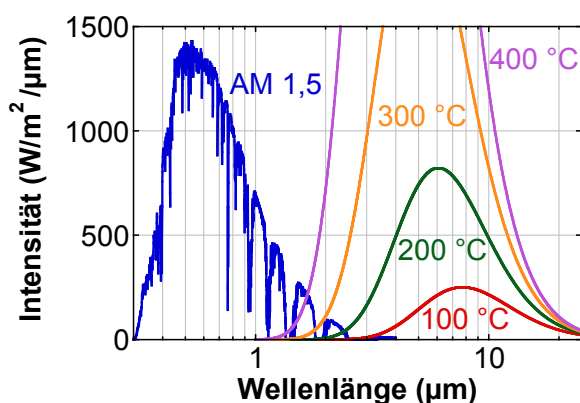


Abbildung 2.3: Air Mass 1,5 Spektrum und der spektrale Verlauf eines schwarzen Strahlers bei 100 °C, 200 °C, 300 °C und 400 °C

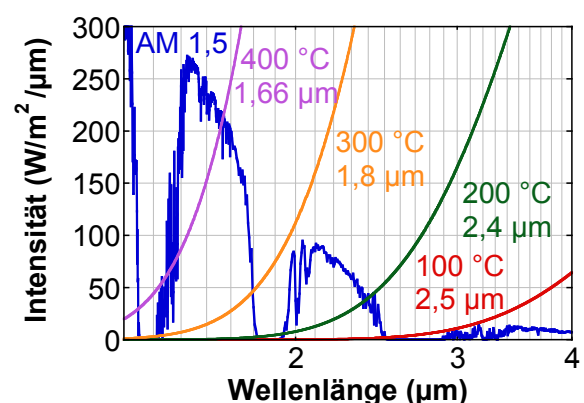


Abbildung 2.4: Ausschnitt aus Abbildung 2.3 mit den zugehörigen Sprungwellenlängen

zeigen beispielhaft einige Kurven für verschiedene Temperaturen sowie die zugehörigen Wellenlängen, bei denen ein idealer Absorber den Sprung im Reflexionsspektrum aufweisen müsste.

### 2.2.2 Mechanismen der Selektivität

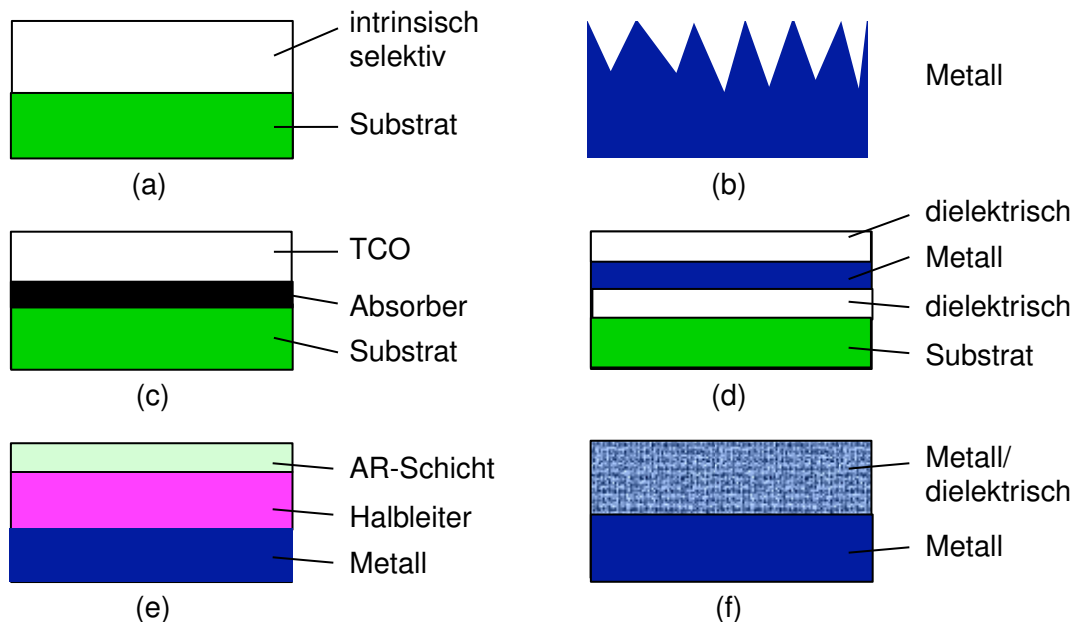


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten zum Aufbau eines selektiven Solarabsorbers: (a) Intrinsischer Absorber, (b) Oberflächenstrukturierung, (c) Reflektor-Absorber-Tandem, (d) Vielschichtabsorber, (e) Halbleiter-Metall-Tandem, (f) Cermet

Ein einzelnes Material, das von Natur aus selektive Eigenschaften aufweist (Abbildung 2.5 (a)), wäre die einfachste Lösung, den in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Sprung im Reflexionsspektrum zu erreichen, es existiert aber leider nicht. Zwar zeigen zum Beispiel die Carbide, Nitride oder Boride der Übergangsmetalle eine gewisse intrinsische Selektivität [6], sie ist aber für eine Verwendung als selektiver Absorber nicht ausreichend. Dennoch oder gerade deswegen finden diese Materialgruppen oftmals Einsatz als eine Komponente in selektiven Systemen. Einige Möglichkeiten, die Selektivität zu erreichen, sind im Folgenden aufgeführt:

#### a) Oberflächentexturierung

Oberflächenstrukturen in der Größenordnung der Wellenlänge führen durch Mehrfachreflexionen zu einer Erhöhung der Absorption, während die Strahlung höherer Wellenlängen die Schicht als glatt sieht und somit reflektiert wird (Abbildung 2.5 (b)). Dabei können beispielsweise poröse, nadelförmige, dendritische oder lamellare Strukturen verwendet werden. Die Strukturierung kann ebenfalls eine Anpassung des Brechungs-

indexes und dadurch eine verminderte Reflexion an der Grenzfläche Luft/Absorber bedeuten [5, 7].

### b) Reflektor-Absorber-Tandem

Auf einen guten Absorber wird eine die Infrarotstrahlung reflektierende Schicht aufgebracht. Dabei kann es sich beispielsweise um ein transparent leitfähiges Oxid (engl. TCO) handeln (Abbildung 2.5 (c)). Erwärmt sich das System durch die Absorption der Sonnenstrahlung, wird die von der Absorberschicht abgestrahlte Energie immer wieder in die Schicht zurückreflektiert und damit der Energieverlust minimiert.

### c) Absorber-Reflektor-Tandem

Hier besteht das System aus einer gut absorbierenden Schicht, die keine oder kaum Absorption im infraroten Wellenlängenbereich zeigt, und einem Substrat, das bei den höheren Wellenlängen reflektiert.

Bei Vielschichtabsorbern in Abbildung 2.5 (d) beispielsweise sind auf einem Substrat alternierend sehr dünne metallische und dielektrische Schichten aufgebracht. Durch Mehrfachreflexionen können konstruktive und destruktive Interferenzphänomene ausgenutzt werden [8, 9]. Dies setzt allerdings eine sehr genaue Kontrolle der Schichtdicke voraus.

Die absorbierende Schicht kann aber auch aus einem Halbleiter bestehen, der schon gute intrinsische Selektivität aufweist (Abbildung 2.5 (e)). Durch eine zusätzliche Antireflexionsschicht (AR-Schicht) und ein metallisches Substrat können die optischen Eigenschaften dann optimiert werden.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Verwendung von Cermets auf einem Metallsubstrat dar (Abbildung 2.5 (f)). Hierbei können nanoskalige Metallpartikel in einer keramischen Matrix [5, 10–12] oder poröse, mit Metallen imprägnierte Oxidstrukturen [13] zum Einsatz kommen.

## 2.2.3 Solare Absorption und thermische Emission

Um verschiedene Reflexionsspektren miteinander vergleichen zu können, werden das Absorptions- und Emissionsverhalten wie in [5] jeweils durch einen Kennwert wiedergegeben. Als Berechnungsgrundlage dient ein mit einem Spektrometer aufgenommenes Reflexionsspektrum. Die solare Absorption  $\alpha$  berechnet sich wie folgt:

$$\alpha = \frac{\int_{0,3 \mu\text{m}}^{2,5 \mu\text{m}} I_{\text{sol}}(\lambda)(1 - R(\lambda)) d\lambda}{\int_{0,3 \mu\text{m}}^{2,5 \mu\text{m}} I_{\text{sol}}(\lambda) d\lambda} \quad (2.5)$$

wobei  $I_{\text{sol}}(\lambda)$  die Intensität der solaren Einstrahlung für Air Mass 1,5 und  $R(\lambda)$  die reflektierte Intensität des Absorbers bei der Wellenlänge  $\lambda$  ist.

Analog berechnet sich die thermische Emission  $\varepsilon$  zu

$$\varepsilon = \frac{\int_{2,5\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} I_p(\lambda)(1 - R(\lambda)) d\lambda}{\int_{2,5\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} I_p(\lambda) d\lambda} \quad (2.6)$$

wobei  $I_p(\lambda)$  die Intensität eines schwarzen Strahlers bei 100 °C und  $R(\lambda)$  wieder die reflektierte Intensität des Absorbers bei der Wellenlänge  $\lambda$  ist.

Statt das gesamte Spektrum zur Berechnung heranzuziehen, kann es auch in energieäquidistante Bereiche eingeteilt werden, denen eine bestimmte Mittelwellenlänge zugeordnet ist [14]. Dadurch verringert sich der Rechenaufwand erheblich. In [5] werden beispielsweise nur jeweils 20 Wertepaare zur Berechnung der Absorption und Emission herangezogen. Die Auswertung des gesamten Integrals liefert allerdings ein deutlich genaueres Ergebnis, da der Verlauf des Spektrums bis hinunter zur Auflösung des Messgerätes erfasst und berücksichtigt wird. Vor allem bei unruhigen Kurvenverläufen zeigen sich daher Unterschiede bei den berechneten Werten.

Es ist zu beachten, dass diese Art der Bestimmung der Emission gerade bei sehr kleinen Werten zu relativ großen Fehlern führen kann. Da meist nur bei Raumtemperatur gemessen werden kann, wird die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Temperatur vernachlässigt. Außerdem wird bei der spektroskopischen Messung eine gerichtete Größe bestimmt, während in der Realität eigentlich der hemisphärische Emissionsgrad von Interesse wäre. Eine Methode, die einige dieser Punkte berücksichtigt, ist die kalorimetrische Messung der Emission, die in [15–17] beschrieben wird.

#### 2.2.4 Materialien für selektive Absorber

Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl an Materialien auf ihre Eignung als selektive Solarabsorber hin untersucht. Eine Übersicht davon ist in [18] zu finden. Im Wesentlichen erfolgt die Herstellung über nasschemische Verfahren wie elektrolytische Abscheidung oder über Physical Vapor Deposition (PVD)- und Chemical Vapor Deposition (CVD)-Verfahren. Auf die Eigenschaften der Schichten, die mittels PVD-Verfahren hergestellt werden, wird in [2] näher eingegangen. Dabei wird immer wieder die sehr genaue Reproduzierbarkeit und die Umweltfreundlichkeit dieser Methode betont, da keine Elektrolytbäder benötigt werden, die entsorgt oder wieder aufbereitet werden müssen. Im Folgenden wird kurz auf einige Absorbermaterialien eingegangen.



Schwarznickel (NiS-ZnS) wird über eine elektrolytische Abscheidung hergestellt [4, 19]. Das zu beschichtende Substrat wird in ein Bad getaucht, das neben dem abzuscheidenden Nickel noch Zink- und Schwefelverbindungen enthält. Die genaue Zusammensetzung variiert je nach Hersteller. Die erreichten Absorptionswerte liegen bei  $\alpha = 0,88$  bis  $0,96$  und die Emissionswerte bei  $\varepsilon = 0,03$  bis  $0,10$  [18]. Nickel kann aber auch in der Form Ni-NiO als Cermet verwendet werden [20]. Die Beschichtung, die von der Firma Sunstrip AB durch einen Sputterprozess hergestellt wird, weist eine Absorption von  $\alpha = 0,96$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,10$  auf.

Galvanisch hergestelltes Schwarzchrom (Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), das heißt ein Cermet aus Chrom und Chromoxid, zeigt eine Absorption von  $\alpha = 0,97$  bei einer Emission von  $\varepsilon = 0,09$  [18]. Die Chromverbindung kann aber auch über reaktives Sputtern aufgebracht werden. In [21] wird beispielsweise ein Mehrschichtsystem der Fa. Almecco GmbH beschrieben, bei dem ein Aluminiumblech zunächst über elektrochemisches Anodisieren mit einer 190 nm dicken Aluminiumoxid-Zwischenschicht versehen wird, auf die dann wieder eine Aluminium-Reflexionsschicht aufgesputtert wird. Darauf folgt eine CrN-Schutzschicht durch reaktives Sputtern von Chrom unter der definierten Zugabe von Stickstoff. Es folgt die eigentliche Absorberschicht aus unterstöchiometrischem CrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> durch reaktives Sputtern des Chroms unter Zugabe von Stickstoff und Sauerstoff. Darauf wird ebenfalls mittels reaktivem Sputtern eine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schutzschicht abgeschieden. Schließlich wird die Antireflexionsschicht aus SiO<sub>2</sub> mit Hilfe der Elektronenstrahltechnologie aufgedampft. In [22] wird die Verwendung von gesputtertem Chromoxid (CrO<sub>x</sub>) als Absorbermaterial der Fa. Alanod GmbH & Co. KG beschrieben.

Durch die chemische Behandlung einer Kupferoberfläche in einem HNO<sub>3</sub>-Bad mit anschließender Oxidation in einem K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Bad wird eine Absorption von  $\alpha = 0,97$  bis  $0,98$  bei einer Emission von  $\varepsilon = 0,20 \pm 0,02$  erreicht [23]. Die thermische Stabilität an Luft ist allerdings nur für Temperaturen bis 250 °C gegeben, darüber verschlechtern sich die Werte für Absorption und Emission.

Nickel-pigmentiertes Aluminiumoxid wird aus einem Aluminiumblech durch Eloxieren und anschließendes Imprägnieren der Poren mit Nickel hergestellt. Es wird beispielsweise eine Absorption von  $\alpha = 0,92$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,10$  erreicht [13, 24]. Eine Absorption von  $\alpha = 0,96$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,12$  wurde mit den Schichten in [25] erzielt, bei denen über der pigmentierten Absorberschicht noch eine weitere Eloxal-Schutzschicht aufgebracht worden ist. Diese Schichten zeigen eine gute Beständigkeit bei Temperaturen bis 500 °C und gegenüber Feuchte.

Statt des Auftrags der Absorberschicht über PVD-Verfahren oder elektrolytische Abscheidung wurde auch die Applikation eines Lackes (engl. „paint“) untersucht. Bereits in [26] wird betont, dass ein Lack einfach herzustellen, einfach zu applizieren, kostengünstig und beständig sei. Wenn er dann auch noch selektive Eigenschaften zeigte, wäre er die ideale Beschichtung für Flachkollektoren. Die Lacke lassen sich in zwei Gruppen einteilen, je nachdem ob die Selektivität von der Schichtdicke abhängig ist oder nicht. Besteht der Absorber aus einer klassischen Tandemanordnung (siehe Kapitel 2.2.2), so nimmt mit zunehmender Schichtdicke auch die Absorption des Binders zu, was wiederum die Emission verschlechtert. Im Extremfall schirmt die Lackschicht die gute Emission des Substrats vollständig ab. Wird die Schicht aber zu dünn, ist die Absorption nicht ausreichend. Bei dieser Absorberart gibt es demzufolge eine Schichtdicke, die die beste Kombination aus Absorption und Emission, das heißt die beste Selektivität, erreicht. In [26] wird als Beispiel mit PbS pigmentiertes Silikon auf Aluminium ( $\alpha = 0,90$  und  $\varepsilon = 0,40$  bei einer Dicke von  $d = 2,54 \mu\text{m}$ ) und mit CdTe pigmentiertes Polypropylen auf Aluminium ( $\alpha = 0,85$  und  $\varepsilon = 0,65$  bei einer Dicke von  $d = 25,4 \mu\text{m}$ ) genannt. Die Verwendung von einer  $0,7 \mu\text{m}$  dicken Schicht aus Polyurethanalkyd mit Ruß auf Aluminium in [27] ergibt eine Absorption von  $\alpha = 0,90$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,30$  bei  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Verwendung von  $\text{FeMnCu}_x$  zusammen mit  $\text{SiO}_2$ -Partikeln und einem Phenoxyharz oder Aryl-Polysiloxan als Binder ergibt eine Absorption von  $\alpha > 0,90$  und eine Emission  $\varepsilon < 0,25$  [28–30]. Die Schichten sind allerdings nur bis zu einer Temperatur von  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  stabil. Eine Verbesserung der Beständigkeit wird in [31] durch die Verwendung von Phenylmethylpolysiloxan erreicht, ohne die optischen Eigenschaften zu verschlechtern. Eine weitere mögliche Zusammensetzung eines geeigneten Lackes ist in [32] gegeben. Dort wird als Binder eine Antigrffiti-Beschichtung aus einem Cyclosilazan-Derivat zusammen mit einem schwarzen, kupferoxidischen Pigment eingesetzt. Die Absorption der etwa  $2,5 \mu\text{m}$  dicken Schicht beträgt  $\alpha = 0,87$ , die Emission liegt bei  $\varepsilon = 0,23$ . Dass auch farbige Absorberbeschichtungen möglich sind, wird in [33] gezeigt. Die grünen, blauen und dunkelocker gefärbten Schichten zeigen eine Absorption von  $\alpha > 0,85$  und eine Emission von  $\varepsilon < 0,25$ .

Zur Herstellung von schichtdickenunabhängigen selektiven Absorbern können zum Beispiel metallische Partikel in die Absorbermatrix gegeben werden. So werden in [34, 35] durch den Einsatz farbiger Pigmente und Aluminiumflakes in Kombination mit schwarzen  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -Pigmenten Absorberschichten in blau ( $\alpha = 0,84$  und  $\varepsilon = 0,37$ ), rot ( $\alpha = 0,87$  und  $\varepsilon = 0,38$ ) und grün ( $\alpha = 0,84$  und  $\varepsilon = 0,38$ ) hergestellt. Als Binder werden Polysiloxane, Acryl-basiertes Silikon oder mit Acrylgruppen modifiziertes Polyurethan verwendet.

### 2.2.5 Titannitrid und Titanoxynitrid als selektive Solarabsorber

Titannitrid (TiN) gehört zur Gruppe der metallischen Hartstoffe, zu denen auch die Boride, Carbide und Nitride der Elemente der Nebengruppen 4a (Zirkonium, Hafnium), 5a (Vanadium, Niob, Tantal) und 6a (Chrom, Molybdän, Wolfram) gehören. In [36] wird auch der hohe Schmelzpunkt von 2930 °C bis 2950 °C und die hohe Mikrohärtigkeit nach Vickers von  $HV_{0,02} = 1700 \text{ kg/mm}^2$  bis  $1900 \text{ kg/mm}^2$  hervorgehoben. Der spezifische elektrische Widerstand des Titannitrids ist mit  $16\text{-}19 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$  niedriger als der des reinen Titans mit  $46 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ . Titannitrid zeigt also ein ausgeprägtes metallisches Verhalten im Gegensatz zu den nichtmetallischen Hartstoffen wie Diamant, Borcarbid oder Siliciumcarbid.

Wegen der bereits erwähnten hohen Härte, der damit verbundenen Verschleißfestigkeit, aber auch auf Grund seiner optisch ansprechenden goldgelben Farbe, findet Titannitrid immer wieder Anwendung in der Beschichtung von mechanisch stark beanspruchten Bauteilen wie beispielsweise Bohrern, Fräsern und Stanzwerkzeugen [37]. Die Kristallstruktur des Titannitrids entspricht der des Natriumchlorids, das heißt die Titanatome liegen auf einem kubisch flächenzentrierten Gitter, während die Stickstoffatome die Oktaederlücken besetzen.

Wenn die Titannitridpartikel klein genug werden, kann eine einfallende elektromagnetische Welle die Elektronen im Leitungsband zu einer kollektiven Schwingung anregen. Die Auslenkung erfolgt durch das von außen wirkende elektrische Feld, die Rückstellkraft entsteht durch die Coulomb-Anziehung der negativen Elektronen und des positiven Kerns [38–40]. Diese Schwingung des Elektronengases wird als Plasmonenresonanz bezeichnet, deren Energie in Form von Interband- oder Intra-Bandanregungen gedämpft oder in Form von Photonen freigesetzt werden kann. Die spektrale Lage des Resonanzmaximums hängt beispielsweise von der Form, Größe und vom Material des Partikels ab. Daneben spielt aber auch das den Partikel umgebende Medium eine Rolle. Das bekannteste Beispiel für den Einfluss der Plasmonenresonanz auf die Erscheinung eines Materials ist das Goldrubinglas [41]. Aus der gelben Farbe des Bulks entsteht eine intensive Rotfärbung, wenn die Goldpartikel nanoskalig werden. Während beim Goldrubinglas die Absorptionskante im sichtbaren Spektralbereich liegt, ist sie beim nanoskaligen Titannitrid zu kleineren Wellenlängen hin verschoben, sodass auch das Sonnenspektrum absorbiert wird und das Pulver eine schwarze Farbe zeigt.

Schon 1976 wird in [17] von  $\text{TiN}_x$ -Schichten berichtet, die eine gute Selektivität zeigen. Die über reaktives Sputtern bei verschiedenen Stickstoffpartialdrücken auf Silber abgeschiedenen Proben erreichen eine Absorption von  $\alpha = 0,80$  und eine Emission bei  $T = 327 \text{ °C}$  von  $\varepsilon = 0,03$ . Weitere Untersuchungen erfolgten in [42] und [43] mit der

Optimierung der Schichten auf  $\alpha = 0,88$  und  $\varepsilon = 0,065$  bei  $T = 327$  °C.

In [6] und [44] werden ebenfalls über reaktives Sputtern hergestellte  $\text{TiN}_x$  untersucht. Durch die Variation des Stickstoffpartialdrucks ändert sich zwar die stöchiometrische Zusammensetzung, nicht aber die kristalline Struktur. Dadurch wird die Zahl der freien Elektronen beeinflusst, die wiederum die Plasmakante verschiebt, sodass sich verschiedene Absorptionseigenschaften ergeben. Die hergestellten Schichten weisen aber nur eine Absorption von  $\alpha = 0,56$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,18$  bei einer Temperatur von  $427$  °C auf. Das Einbringen von Kohlenstoff ins vorliegende System zur Bildung von  $\text{TiN}_x\text{C}_y$  bringt keine entscheidende Verbesserung der Absorptionseigenschaften. In [45] wird ebenfalls auf die optischen und elektrischen Eigenschaften der Titanitridschichten in Abhängigkeit vom Stickstoffanteil eingegangen.

Eine weitere Möglichkeit Titanitridschichten zu applizieren bietet das Verfahren der Elektronenstrahlverdampfung. In [46] werden auf diese Weise Kupfer- und Aluminiumsubstrate beschichtet, die dann typischerweise Absorptionen um  $\alpha = 0,90$  und Emissionen um  $\varepsilon = 0,07$  bei  $T = 27$  °C zeigen.

Auf die Verwendung von Titanoxynitrid ( $\text{TiN}_x\text{O}_y$ )-Schichten auf Kupfer als Absorber wird in [16] eingegangen. Die Herstellung erfolgt hier über eine aktivierte reaktive Bedampfung. Durch die Variation der Schichtdicke kann die Sprungwellenlänge von  $0,5$   $\mu\text{m}$  bis  $2$   $\mu\text{m}$  verändert werden, wobei die Steigung im Übergang durch den Sauerstoff- und Stickstoffpartialdruck angepasst werden kann. Die erzielten Schichten erreichen eine Absorption von  $\alpha \approx 0,80$  bei einer Emission von  $\varepsilon \approx 0,05$  bei  $T = 300$  °C. Die chemische Zusammensetzung der Schichten wird in [47] mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. XPS) untersucht. Dabei wird festgestellt, dass die Schichten aus einer Mischung von  $\text{TiN}_x$  und  $\text{TiO}_y$  bestehen und eine dünne Deckschicht an  $\text{TiO}_2$  aufweisen, die bei Lagerung an der Atmosphäre in ihrer Ausprägung zunimmt. Werden die Schichten nicht auf glatten, sondern auf rauen Kupfersubstraten appliziert, steigert sich die Absorption auf  $\alpha > 0,85$  bei gleichbleibenden niedrigen Emissionen von etwa  $\varepsilon = 0,04$  bei  $T = 250$  °C [48]. Eine weitere Steigerung der Absorption auf  $\alpha > 0,93$  geht allerdings mit einer Erhöhung der Emission auf  $\varepsilon = 0,14$  einher. Eine Verbesserung der Absorption kann aber auch durch eine zusätzliche Antireflexionsschicht erreicht werden [8, 49]. Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht erhöht die Absorption auf  $\alpha > 0,92$ . Bei der Sprungwellenlänge wird der Anstieg der Reflexion noch steiler, sodass die Emissionswerte bei etwa  $\varepsilon = 0,065$  bei  $T = 200$  °C liegen. Dieses System von  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  auf einem Kupfersubstrat mit einer  $\text{SiO}_2$ -Antireflexionsschicht wurde bereits 1994 patentiert [50].

Eine Alternative zur Herstellung über eine aktivierte reaktive Bedampfung wird in [51] gegeben. Dabei werden die Titanitridpartikel über einen Sol-Gel-Prozess in einer Matrix aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Kupfer aufgebracht. Die Schichtdicke beträgt etwa  $130$  nm. Obenauf

befindet sich eine reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht als Reflexionsschicht mit einer Dicke von etwa 60 nm. In [51] sind keine Werte für die optischen Eigenschaften angegeben. Aus dem dargestellten Spektrum konnten die Daten aber ausgelesen werden und die berechneten Werte ergeben eine Absorption von  $\alpha = 0,947$  und eine Emission bei  $T = 100\text{ °C}$  von  $\varepsilon = 0,032$ .

## 2.3 Keramische Prozesstechnik

### 2.3.1 Grundlagen der Kolloidchemie

Um kolloidale Partikel aus einer Suspension als Schichten auftragen zu können, muss eine ausreichende Stabilisierung vorliegen. Treten Agglomeration und Sedimentation auf, ist eine Verarbeitung mit konstant guter Qualität kaum mehr möglich. Zwischen den Partikeln im Dispergiermedium wirken sowohl attraktive als auch repulsive Kräfte. Van-der-Waals-Anziehung tritt immer zwischen zwei Partikeln auf, wobei die Stärke abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Partikel und des Dispergiermediums ist. Die abstoßenden Kräfte können sterischer oder elektrostatischer Natur sein und werden im Folgenden näher betrachtet.

#### Elektrostatische Stabilisierung

Nahezu alle Metalle und Keramiken bilden an ihrer Oberfläche eine sehr dünne Oxidschicht aus. Kommen nun Wassermoleküle hinzu, so entstehen Hydroxid-Gruppen, die durch eine Verschiebung des pH-Wertes protoniert oder deprotoniert werden, was zu einer Oberflächenladung des Partikels führt [52]. Bei einem für jedes reine Pulver charakteristischen pH-Wert, dem Point of Zero Charge (PZC), ist die Oberflächenladung gerade Null. Während der PZC eine Materialkonstante ist, spiegelt der isoelektrische Punkt (IEP) die Situation in einer realen Suspension wieder, die neben dem Dispergiermedium und den Pulverteilchen noch Verunreinigungen oder Zusätze enthält.

Auf Partikeln in einer Suspension stellt sich demnach je nach umgebendem Medium eine charakteristische Oberflächenladung ein. Ein Modell zur Beschreibung der Ladungsverteilung im Dispergiermedium in der Umgebung des Partikels wurde erstmals 1879 von Helmholtz beschrieben, zunächst von Guy und Chapman und schließlich 1924 von Stern weiterentwickelt [53–55]. Die Theorie besagt die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, wie sie in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt ist. An die geladene Oberfläche des Partikels lagert sich eine Schicht aus Gegenionen an, die als Sternschicht bezeichnet und der das Sternpotenzial  $\Phi_\delta$  zugeordnet wird. Sie schirmt einen großen Teil der Oberflächenladung ab. Danach nimmt die Konzentration der Gegenionen in der diffusen Schicht exponentiell ab, bis sie das Niveau des Elektrolyten

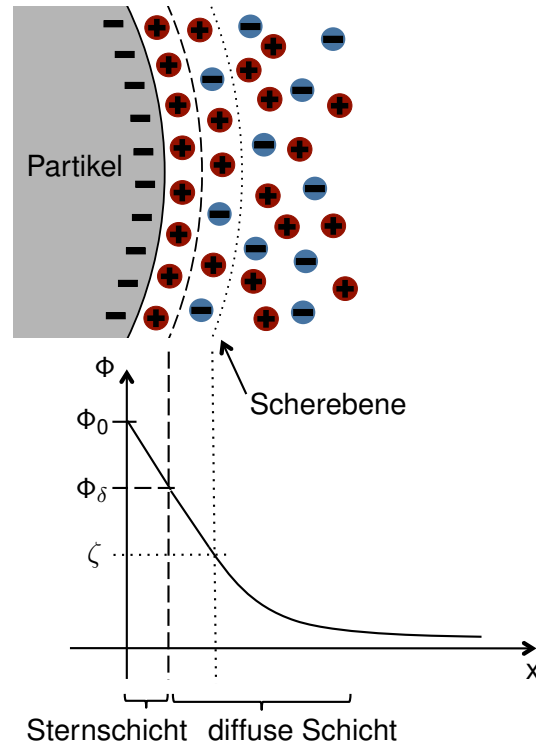


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Ladungsverteilung und des Potenzialverlaufs um ein Partikel mit negativer Oberflächenladung;  $\Phi_0$ : Potenzial an der Oberfläche des Partikels,  $\zeta$ : Zetapotenzial,  $\Phi_\delta$ : Sternpotenzial

im Gleichgewicht erreicht hat. Bewegt sich ein solches Partikel relativ zum Dispergiermedium, verschiebt sich die Ladungsverteilung. Die Sternschicht aus den Gegenionen sowie ein paar weitere Ionen werden an der Oberfläche anhaften und sich mit dem Partikel mitbewegen, sodass sich eine Scherebene gemäß Abbildung 2.6 ausbildet. Das Sternpotenzial ist aus keiner Messung direkt zugänglich, während das Zetapotenzial, also das Potenzial an der Scherebene, mit Hilfe verschiedener physikalischer Effekte leicht zu bestimmen ist. Da der Unterschied oft nur sehr gering ist, wird meist das Zetapotenzial zur Charakterisierung des kolloidalen Partikels verwendet.

Die Dicke der Doppelschicht, auch als Debye-Hückel-Länge bezeichnet, ist als derjenige Abstand von der Partikeloberfläche definiert, bei dem das Potenzial auf das 1/e-fache des Sternpotenzials  $\Phi_\delta$  abgefallen ist. Die tatsächliche Ausdehnung ist aber immer größer. Einen entscheidenden Einfluss auf die Dicke der Doppelschicht hat die Ionenstärke des Dispergiermediums. Für ansonsten konstante Parameter in einer gegebenen Suspension nimmt zum Beispiel die Dicke von 96 nm auf nur 1 nm ab, wenn die Ionenkonzentration von 0,01 mol/l auf 0,1 mol/l steigt [56]. Bei höherwertigen Ionen nimmt die Doppelschichtdicke mit zunehmender Ionenkonzentration noch deutlicher ab.

Zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen zwei elektrostatisch stabilisierten Partikeln kann die DLVO-Theorie, benannt nach ihren Begründern Derjaguin und Landau [57] und Verwey und Overbeek [58], herangezogen werden. Bei einer Annäherung der Partikel beginnen sich ihre Doppelschichten zu überlagern, sodass die lokale Ionenkonzentration ansteigt. Dies wird durch einen erhöhten Fluss des Dispergiermediums zwischen die Partikel ausgeglichen, der dann den Abstand der Partikel wieder erhöht. Es ist also nicht nur eine elektrisch bedingte Abstoßung durch die gleiche Ladung, die die beiden Partikel auseinanderhält, sondern auch eine Strömung aufgrund eines Konzentrationsgradienten. Dies erklärt auch den Einfluss der Ionenstärke: Ist sie zu hoch, wird der Konzentrationsunterschied zwischen direkter Partikelumgebung und der Konzentration in der Suspension zu gering, als dass die entstehende Ausgleichsströmung die Partikel in einem ausreichenden Abstand halten kann.

Eine einfache Möglichkeit, Aussagen über die Stabilität einer Suspension zu machen, ist die Betrachtung des Zetapotenzials. Nach [56] ist für ein betragsmäßiges Potenzial unter  $14 \text{ mV} \pm 4 \text{ mV}$  eine Suspension nicht stabil. Bei Werten, deren Betrag größer als  $40 \text{ mV}$  ist, ist eine Suspension stabil. Da das Zetapotenzial abhängig vom pH-Wert der Suspension ist, lässt sich durch die Veränderung desgleichen meist ein Bereich einstellen, in dem die elektrostatische Stabilisierung einer Suspension möglich ist.

### **Sterische und elektrosterische Stabilisierung**

Die sterischen Kräfte werden in der DLVO-Theorie nicht berücksichtigt. Sie können aber so groß werden, dass die Partikel sich erst gar nicht so weit nähern können, bis die Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine Rolle spielen [52]. Die sterische Stabilisierung beruht auf einem Entropieeffekt, da die Anzahl der Konfigurationsmöglichkeiten der Adsorbatschicht auf den Partikeln bei Durchdringung zweier Schichten verringert wird. Meist weisen die adsorbierten Polymere auch elektrostatische Abstoßung auf, da funktionelle Gruppen enthalten sind, die deprotoniert werden können und damit elektrisch geladen sind. Dies führt zur elektrosterischen Stabilisierung. Die Adsorption der Polymere auf den Partikeln kann durch elektrostatische Anziehung zwischen der unterschiedlich geladenen Partikeloberfläche und dem Molekül, durch Wasserstoffbrückenbindung, Van-der-Waals Wechselwirkung, Oberflächen-Komplexierungsreaktionen und/oder Entropieeffekte zustande kommen. Dann muss im Prinzip vom kolloidalen Partikel gesprochen werden, dessen Oberfläche von den adsorbierten Molekülen geprägt ist. Daher kann es unter Umständen auch zur Vorzeichenumkehr beim Zetapotenzial kommen.

### Elektrostatische Stabilisierung in nicht-wässrigen Medien

Da das Prinzip der elektrostatischen Stabilisierung auf der Erzeugung von Ladungen auf der Partikeloberfläche beruht, scheint es zunächst nur schwer möglich, eine derartige Stabilisierung auch in organischen Lösemitteln zu erzielen, die nur eine geringe Dissoziation zeigen. In [59] wird aber verdeutlicht, dass die elektrostatische Stabilisierung durchaus auch in Medien mit niedriger Permittivität möglich ist, wenn folgende Punkte erfüllt werden: Die Partikel müssen eine ausreichende Oberflächenladung tragen. Außerdem muss die Ionenkonzentration ausreichend hoch sein, dass der Potenzialabfall an der Partikeloberfläche steil ist. Sie darf aber auch nicht zu hoch sein, da sonst die Doppelschicht komprimiert wird. Schließlich muss die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Partikeln derart sein, dass es einen Bereich gibt, in dem sie von den abstoßenden Kräften überwogen wird. Erst für Ionenkonzentrationen über  $10^{-5}$  mol/l kann sich eine ausreichend große Abstoßung der Partikel ausbilden. Dazu reicht meist schon die geringe Zugabe eines geeigneten Elektrolyten aus. In [60] ist ein Beispiel für die erfolgreiche elektrostatische Stabilisierung von Aluminiumoxidpulver in Ethanol gegeben. Zur Einstellung des pH-Wertes wurde Essigsäure oder Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) verwendet. Dass neben Aluminiumoxid auch Titandioxid und Siliciumcarbid elektrostatisch in Ethanol stabilisiert werden können, wird in [61] gezeigt. Der pH-Wert wird mit Essigsäure, Zitronensäure, Salzsäure, Lithiumhydroxid oder Triethanolamin (TEA) eingestellt. Für Titandioxid wird festgestellt, dass die Zugabe einer starken Säure oder Base keine Stabilisierung erzielt, obwohl der pH-Wert weit vom isoelektrischen Punkt eingestellt war. Die Ursache dafür wird in der Erhöhung der Ionenkonzentration gesehen, die die Doppelschicht stark komprimiert hat. Die mit TEA stabilisierten  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen waren mehrere Tage lang stabil.

#### 2.3.2 Kolloidale Verarbeitung von Titanitrid

Abbildung 2.7 zeigt zwei Beispiele aus der Literatur für das Zetapotenzial von unbehandeltem Titanitridpulver in Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert. Kurve (a) aus [62] wurde an einer Suspension aus 5 Gew.-% Titanitrid in Wasser gemessen. Dabei wurde der pH-Wert zunächst mit Ammoniaklösung auf 10,5 eingestellt und anschließend mit 0,1 M Salzsäure bis  $\text{pH} = 2$  titriert. Der isoelektrische Punkt ist bei einem pH-Wert von etwa 4 gelegen. Für ein Titanitridpulver mit einer mittleren Partikelgröße von  $2,1 \mu\text{m}$  aus [63] zeigt sich der Verlauf in Kurve (b). Das Pulver wurde in 0,01 M NaCl-Lösung untersucht, was zu betragsmäßig höheren Zetapotenzialwerten, aber dem gleichen isoelektrischen Punkt führt. Zusätzlich ist das Zetapotenzial von Titandioxid in den beiden Phasen Anatas und Rutil angegeben. In [62] wird davon ausgegangen, dass sich das nanoskalige Titanitridpulver oberflächlich wie  $\text{TiO}_2$  verhält



bzw. die kolloidchemischen Eigenschaften von den Ti-OH-Gruppen an der Oberfläche bestimmt werden. Die Unterschiede in den gemessenen Zetapotenzialverläufen sind laut [63] dem unterschiedlichen Grad der Oxidation der Oberfläche zuzuschreiben. Daneben haben aber auch beispielsweise die Aufbereitung der gemessenen Suspension oder die verwendeten Säuren und Basen, mit denen der pH-Wert bei der Messung eingestellt wird, einen Einfluss auf das Zetapotenzial.

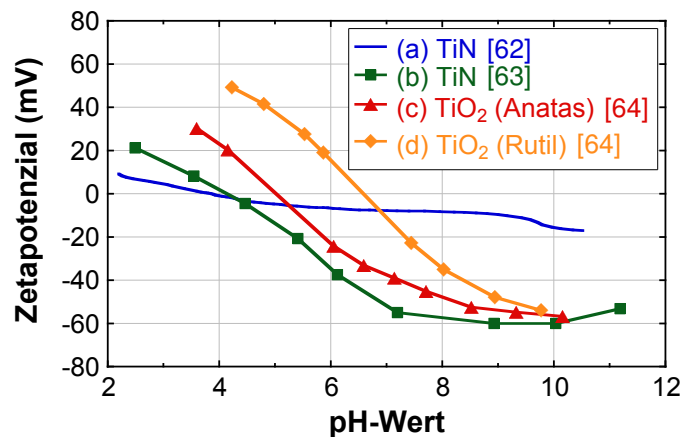


Abbildung 2.7: Zetapotenzial in Abhängigkeit des pH-Wertes für (a) Titannitrid nach [62]; (b) Titannitrid nach [63]; (c) TiO<sub>2</sub> (Anatas) und (d) TiO<sub>2</sub> (Rutil) nach [64]

Zur sterischen und elektrosterischen Stabilisierung von Titannitrid in wässrigen Suspensionen sind in der Literatur einige Angaben zu finden. So wird beispielsweise eine Polyacrylsäure [63, 65], ein Polyethylenimin [66] oder ein Polyoxyethylen [67] als Stabilisator verwendet. Durch die Zugabe von Guanidinpropionsäure wurde in [62] die Redispersierung des Pulvers auf die Primärpartikelgröße von 40 nm möglich. Außerdem stabilisierten diese kurzkettigen Moleküle die Partikel derart, dass Suspensionen mit einem Füllgrad von bis zu 40 Gew.-% hergestellt werden konnten.

Um die Möglichkeiten der Stabilisierung von Titannitrid in organischen Lösungsmitteln zu prüfen, kann auf die Untersuchungen zurückgegriffen werden, die sich mit TiO<sub>2</sub> beschäftigen. So werden beispielsweise in [68–70] Additive betrachtet, die die Stabilisierung der Partikel aus einem Sol-Gel-Prozess ermöglichen. Hier zeigt sich, dass die Hydroxypropylcellulose (HPC) sehr gut geeignet ist, die entstandenen Nanopartikel ausreichend zu stabilisieren.

### 2.3.3 Binder

Um das nanoskalige Titannitridpulver auf dem Substrat zu fixieren und eine ausreichend hohe Schichthaftung gewährleisten zu können, muss dem kolloidalen System ein geeigneter Binder hinzugefügt werden. Des Weiteren verhindert er auch die Rissbildung in der nassen Schicht während des Trocknungsprozesses.

Durch die Zugabe des Binders darf sich jedoch die Emission der Schicht nicht wesentlich erhöhen, das heißt die Absorption bei Wellenlängen über  $2,5 \mu\text{m}$  muss auch weiterhin gering sein. Bei einer eventuell nötigen thermischen Aushärtung des Binders muss beachtet werden, dass es bei höheren Temperaturen zu einer Reduzierung der Steifigkeit des verwendeten Substrats kommen kann. Damit ist die thermische Nachbehandlung von beispielsweise Aluminiumsubstraten auf Temperaturen unter  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  und kurze Zeiten beschränkt. Da das Titanitridpulver zur Oxidation neigt, muss durch den Binder die Schicht eine weitestgehend dichte Struktur erhalten, sodass der Sauerstoff aus der Umgebungsluft möglichst abgehalten werden kann. Der Binder selbst unterliegt dann auch den Anforderungen an die Langzeitbeständigkeit, die in Kapitel 2.6 beschrieben werden.

Wie schon in Kapitel 2.2.5 erwähnt wurde, besteht auch die Möglichkeit, selektive Schichten in Form von Lacken herzustellen. Dazu wurden in der Literatur bereits einige mögliche Kandidaten auf ihre Eignung als Binder untersucht. Vor allem die Silikone spielen dabei eine große Rolle. So wurde in [31] ein Phenylmethylpolysiloxan verwendet, das auf mit einer Chromphosphat-Schutzschicht versehenes Aluminiumsubstrat aufgetragen wird. Zusätzlich wurde eine Silanverbindung zur Verbesserung der Haftung untergemischt. Die Schichten sind nach 30 s bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgehärtet. In den Reflexionsaufnahmen der reinen Binderschichten auf Aluminium zeigt sich, dass die Absorptionsbanden mit zunehmender Schichtdicke deutlicher ausgeprägt sind. Auch die Verwendung von einem Epoxidharz auf Aluminium wurde bereits untersucht [71]. Bei einem Auftrag von  $2 \text{ g/m}^2$  wird eine Emission von  $\varepsilon = 0,20$  bei  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen. Die Emission verschlechtert sich auf  $\varepsilon = 0,36$ , wenn die Schichtdicke auf  $3,3 \text{ g/m}^2$  erhöht wird. In [72] wird ein Alkydharz bzw. ein mit Silikon modifiziertes Alkydharz auf Aluminium untersucht. Hier zeigt sich, dass je höher der Anteil des Silikons ist, umso schlechter werden die Werte der Emission. Dies liegt an der höheren Absorption der Si-O-Si-Bindung im Vergleich zur C-O-C-Bindung bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 8,946 \mu\text{m}$  und  $\lambda = 9,307 \mu\text{m}$ . Neben den Silikonen wurde auch Polyurethan (PUR) verwendet [73]. In Kombination mit einem Alkylalkoxysilan wurde ein schichtdickenunabhängiger selektiver Absorber hergestellt, der für Schichtdicken von  $20 \mu\text{m}$  bis  $40 \mu\text{m}$  eine konstante Emission von  $\varepsilon = 0,38$  bis  $0,40$  zeigte. Wird PUR mit Trisilanol POSS kombiniert, so ergibt sich bei einer optimalen Schichtdicke von  $2,2 \text{ g/m}^2$  eine Emission von  $\varepsilon = 0,20$  bis  $0,22$ . Alle verwendeten Binder zeigen jedoch bei anhaltender thermischer Belastung eine deutliche Degradation, sodass sie zur Anwendung in Kollektoren mit Stillstandstemperaturen um die  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  nur mäßig geeignet sind.

Eine bessere Temperaturstabilität ist von den Silicaten zu erwarten. Für die Herstellung über das Sol-Gel-Verfahren gibt es zahlreiche Untersuchungen zum Einfluss zum Beispiel der Ausgangsalkoxyde, des Katalysators oder des Wassergehalts auf die Gel-

bidung [74–76]. In [77] wird aus einem auf Tetraethylenorthosilicat (TEOS) basierten Sol eine 200 nm dicke Schicht auf Kalknatronglas über Dip-Coating hergestellt. Die anschließende Temperaturbehandlung erfolgt bei 500 °C. Durch eine organische Modifikation des Alkoxyds entsteht ein Ormocer® [78]. Schichten daraus sind typischerweise schon bei einer Temperatur von 130 °C nach einer Stunde ausgehärtet. Die Zugabe von Hexamethyldisilazan (HMDS) zum TEOS-basierten Sol führt zu einer hydrophoben Schicht, die bei einer Temperatur von 150 °C für eine Stunde [79] behandelt wurde. In [80] wurden die Schichten aus einem TEOS-HMDS-Sol nur bei Raumtemperatur gelagert. Die Thermogravimetrische Analyse zeigt jedoch, dass die Schichten sich schon ab einer Temperatur von 100 °C verändern.

### 2.3.4 Dip-Coating

Das Dip-Coating stellt eine einfache Methode dar auch große Substrate schnell und homogen zu beschichten. Das Substrat wird in eine Suspension eingetaucht, dort kurz gehalten und mit definierter Geschwindigkeit wieder herausgezogen. Die Schichtdicke  $h$  ist unter anderem abhängig von der Viskosität der Suspension und der Ziehgeschwindigkeit. Sie lässt sich durch die Gleichung von Landau und Levich [81] beschreiben als

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta v)^{2/3}}{(\rho g)^{1/2} \gamma_{LV}^{1/6}} \quad (2.7)$$

wobei  $\eta$  die dynamische Viskosität,  $v$  die Ziehgeschwindigkeit,  $\rho$  die Dichte,  $g$  die Erdbeschleunigung und  $\gamma$  die Oberflächenspannung der Suspension ist.

Die Beziehung von Landau und Levich gilt allerdings nur für unendlich lange Substrate und newtonsche Flüssigkeiten. Wenn diese Annahmen nicht zutreffend sind, wird folgende Gleichung zur Bestimmung der Schichtdicke nach Cai angewendet [82]:

$$h = c_1 \sqrt{\frac{\eta v}{\rho g}} \quad (2.8)$$

Dabei sind  $\eta$  die Viskosität,  $v$  die Geschwindigkeit,  $\rho$  die Dichte,  $g$  die Erdbeschleunigung und  $c_1$  eine Proportionalitätskonstante. Für newtonsche Flüssigkeiten kann  $c_1 = 0,8$  angenommen werden.

Der schematische Ablauf der Beschichtung ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Das Verfahren lässt sich grob in drei Schritte gliedern: (1) das Eintauchen des Substrats und die Benetzung mit Suspension; (2) das Herausziehen und (3) die Bildung einer noch nassen Schicht; (4) ein teilweises Abfließen der Schicht und (5) gleichzeitiges Verdampfen des Lösemittels.

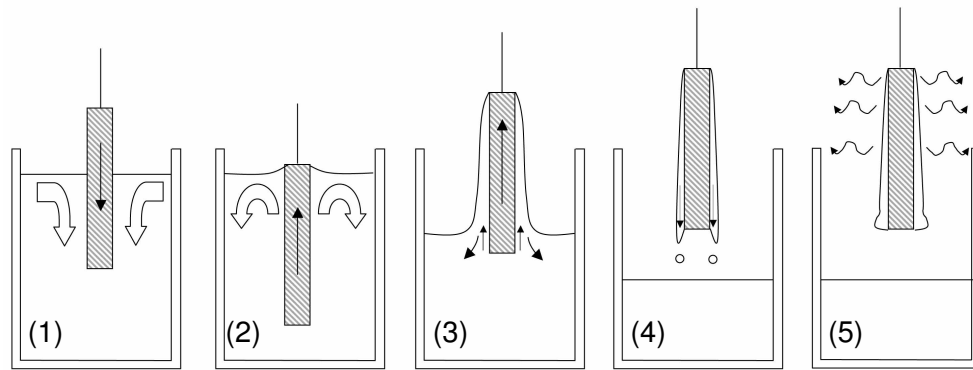


Abbildung 2.8: Schematischer Ablauf des Dip-Coating-Prozesses [83]

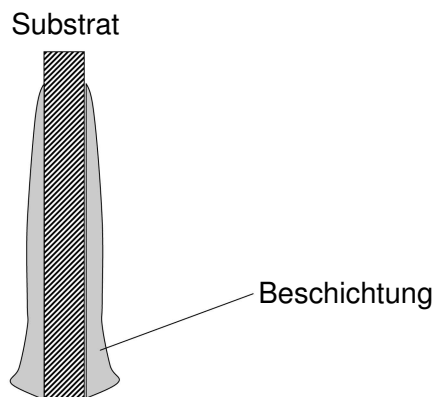


Abbildung 2.9: Schematischer Schichtdickenverlauf beim Dip-Coating [82]

Bei der Verwendung von nicht-newtonschen Flüssigkeiten und kleinen Substraten ist nur eine Abschätzung der Schichtdicke möglich, da sich durch die Einwirkung der Gravitation und die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate ein Dickengradient ausbildet, der in Abbildung 2.9 dargestellt ist. Um solche Probleme zu vermeiden, sollten newtonsche Flüssigkeiten verwendet werden. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate wird mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters bestimmt. Die beim Dip-Coating auftretenden Scherraten können mit denen des Messgerätes korreliert werden. In [84] wird dieser Zusammenhang ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: Zusammenhang zwischen der Ziehgeschwindigkeit beim Dip-Coating und der Scherrate bei der Viskositätsmessung

Ziehgeschwindigkeit (mm/s)	Scherrate ( $s^{-1}$ )
40	28,9
10	7,2
2	1,5

## 2.4 Elektrophoretische Abscheidung

Die elektrophoretische Abscheidung (engl. **electrophoretic deposition**, EPD) basiert auf der Wanderung geladener Partikel in einem elektrischen Feld. Im Folgenden wird nur kurz auf das Prinzip der EPD eingegangen. Für weitergehende Informationen sei auf die Literatur verwiesen [56, 85, 86].

Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, bildet sich bei der elektrostatischen Stabilisierung auf den Partikeln eine Oberflächenladung aus. Wird nun an die Suspension ein elektrisches Feld angelegt, so bewegen sich die Partikel zu der entgegengesetzt geladenen Elektrode hin. Für große Partikel und hohe Elektrolytkonzentrationen lässt sich die Geschwindigkeit  $v$ , mit der dies geschieht, nach [87] beschreiben mit

$$v = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta E \quad (2.9)$$

wobei  $\varepsilon_0$  die Permittivität im Vakuum,  $\varepsilon_r$  die Permittivität des Dispergiermediums,  $\zeta$  das Zetapotenzial,  $\eta$  die Viskosität der Suspension und  $E$  das angelegte elektrische Feld ist. Dabei ist zu beachten, dass die Geschwindigkeit unabhängig von der Partikelgröße ist. Der Aufbau einer EPD-Zelle ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt.

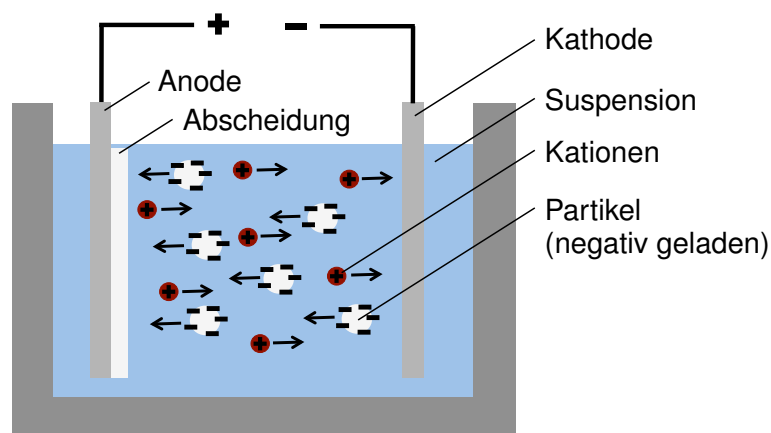


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau der EPD für negativ geladene Partikel

Wird direkt auf die Elektrode abgeschieden, so muss bei wässrigen Suspensionen das Problem der Blasenbildung beachtet werden. Übersteigt das angelegte elektrische Feld die Zersetzungsspannung des Wassers, so bilden sich an der Anode Sauerstoffblasen. Diese behindern den homogenen Aufbau der Abscheidung und führen zu einer porösen Schicht. Eine Möglichkeit diese Blasenbildung zu verhindern besteht darin, mit der angelegten Spannung unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers zu bleiben. Dadurch wird zwar nach Gleichung 2.9 die Abscheidegeschwindigkeit und somit auch die Abscheiderate sehr klein, zur Herstellung von Schichten wie beispielsweise in [88] reicht es aber aus.

Die Herstellung von Titannitridschichten über die elektrophoretische Abscheidung ist in [89] beschrieben. Dort wurde nanoskaliges Titannitridpulver auf Titanblech abgeschieden. Als Gegenelektrode wurde Platin verwendet. Die erhaltenen Schichtdicken aus einer Suspension mit 10 g/l Pulver lagen bei 6,1  $\mu\text{m}$  bis 15  $\mu\text{m}$  für Abscheidezeiten von 10 min bzw. 5 Stunden bei einer angelegten Spannung von 10 V und einem Elektrodenabstand von einem Zentimeter.

## 2.5 Ausheizen des Binders mittels Laser

Das Aufbringen von Sol-Gel-Schichten auf ein Substrat erfolgt in der Regel bei Raumtemperatur. Um jedoch eine gute Verdichtung zu erreichen, ist meist ein anschließender Behandlungsschritt bei Temperaturen bis zu 500 °C nötig. Für viele Substrate, wie zum Beispiel Aluminium, ist dies bereits eine kritische Temperatur, bei der es zu Gefügeveränderungen kommen kann. Neben der klassischen Verdichtung im Ofen ist es auch möglich, die Schichten mit elektromagnetischer Strahlung zu behandeln. Beispielsweise wird in [90] ein CO<sub>2</sub>-Laser verwendet, um 158 nm dicke SnO<sub>2</sub>:Sb-Schichten auf Kieselglassubstraten auszuhärten. In [91] wird die Sol-Gel-Schicht auf Aluminiumsubstrate aufgebracht, die mit Siliciumcarbid verstärkt sind, und mittels eines Diodenlasers verdichtet. Da die Schicht für die verwendete Wellenlänge von 940 nm transparent ist, wird die Strahlung von der Oberfläche des Substrats absorbiert, das sich erwärmt und die Wärme an die Schicht weiterleitet. Die auf diese Art konsolidierten Schichten zeigen eine bessere Korrosionsbeständigkeit als die im Ofen behandelten. Das auch sehr temperaturempfindliche Materialien bearbeitet werden können, wird in [92] gezeigt. Die Ormocer<sup>®</sup>-Schichten auf Polycarbonatsubstraten können verdichtet werden, da an der Oberfläche Temperaturen um 260°C erreicht werden, während die Temperatur im Substrat nicht über 80 °C steigt.

Eine reine Aluminiumprobe zeigt für die Strahlung des CO<sub>2</sub>-Lasers nur eine sehr geringe Absorption [93]. Für die Beurteilung der Reflexionseigenschaften sind aber auch natürlich vorhandene Oxidschichten oder die Rauheit der Probenoberfläche von Bedeutung. Daher ist es sogar möglich, Aluminiumlegierungen mit Hilfe eines CO<sub>2</sub>-Lasers zu schweißen [94, 95]. Dabei ist der entscheidende Effekt, dass es zur Ausbildung eines „keyholes“ kommt, das heißt anfangs wird etwas Material verdampft, wodurch eine kleine Kavität entsteht, in der die Laserstrahlung durch Mehrfachreflexion nahezu komplett absorbiert wird und das weitere Material aufschmilzt.

Bei der Verwendung von stark reflektierenden Materialien ist zu beachten, dass die Rückreflexe über die Strahlführungsoptik zurück in den Laser gelangen und diesen „außer Tritt“ bringen können [96]. In einem solchen Fall sind geeignete Schutzvorkehrungen zu treffen.

## 2.6 Beständigkeitstests

### 2.6.1 Degradationsmechanismen

Wie gut oder schlecht eine Absorberschicht ist, wird meist durch die beiden Werte Absorption und Emission beschrieben. Ein weiteres Argument, das für oder gegen eine Absorbervariante spricht, ist die Langzeitbeständigkeit der Schicht. Denn nur wenn diese ausreichend ist, wird der Kollektor auch nach mehreren Jahren noch eine genügend hohe Leistung bringen. Es ist durchaus denkbar, dass ein anfangs überlegener Absorber nach ein, zwei Jahren im Betrieb seine guten optischen Eigenschaften verloren hat und dadurch plötzlich in der Gesamtleistung hinter einen ursprünglich nur durchschnittlichen Absorber zurückfällt.

Um eine Aussage über die Lebensdauer einer Absorberbeschichtung machen zu können, wurden im Task 10 der International Energy Agency (IEA) verschiedene Tests entwickelt, die eine beschleunigte Prüfung ermöglichen. Das ursprüngliche Projekt wurde dann in der Arbeitsgruppe „Materials in Solar Thermal Collectors“ (MSTC) bzw. im „Solar Heating & Cooling Program“ weitergeführt.

Es wird von folgenden Annahmen ausgegangen [97, 98]:

1. Die Absorberschicht wird in einfach verglasten Flachkollektoren zur Brauchwarmwassererwärmung eingesetzt.
2. Die maximale Lebensdauer einer Absorberschicht ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die jährliche solare Deckungsrate der Brauchwarmwasseranlage durch eine Verschlechterung der optischen Werte auf Grund von Degradation um 5 % vermindert hat.
3. Die Lebensdauer der Absorberschicht liegt bei mindestens 25 Jahren.

Um die Abnahme in der solaren Deckungsrate mit einer Änderung der optischen Eigenschaften zu korrelieren, wurde das Performance Criterion (*PC*) eingeführt:

$$PC = \Delta\alpha - 0,5 \cdot \Delta\varepsilon \quad (2.10)$$

wobei  $\Delta\alpha = \alpha(\text{nach Alterung}) - \alpha(\text{ungealtert})$  und  $\Delta\varepsilon = \varepsilon(\text{nach Alterung}) - \varepsilon(\text{ungealtert})$  sind. Dabei ist zu beachten, dass in der ursprünglichen Form des Task 10 die Änderung der Emission noch mit dem Faktor 0,25 gewertet wurde, zum Beispiel in [99]. Aus den Ergebnissen der IEA MSTC Gruppe ergab sich dann eine Anpassung auf den Wert 0,5 [100]. Des Weiteren soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Definition des PC-Wertes nicht ganz einheitlich gehandhabt wird, die Grundaussage

jedoch immer die gleiche ist, nämlich ob sich die optischen Eigenschaften der Schicht verbessert oder verschlechtert haben.

Als die entscheidenden Faktoren der Degradation wurden im Task 10 folgende Punkte herausgearbeitet:

1. Thermische Belastung
2. Einwirkung hoher Feuchte und Kondensation
3. Atmosphärische Korrosion

Da die meisten Kollektoren belüftet sind, kommt es auch immer zum Kontakt der Absorberfläche mit den Bestandteilen der Atmosphäre. Eine Beschleunigung der atmosphärischen Korrosion lässt sich relativ einfach durch eine Erhöhung der Konzentration der schädlichen Stoffe erzielen. Repräsentativ für alle atmosphärischen Verunreinigungen wird Schwefeldioxid in feuchter Umgebung verwendet. Da diese Art von Degradation im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht worden ist, wird für weitere Informationen auf die Literatur verwiesen [101, 102].

### 2.6.2 Temperaturbeständigkeit

Eine hohe thermische Belastung bringt in der Regel eine Degradation durch Oxidation mit sich. Eine Beschleunigung dieses Mechanismus durch eine Erhöhung der Konzentration ist nicht möglich, da Sauerstoff in der normalen Atmosphäre schon in relativ hohem Anteil vorhanden ist. Deshalb erfolgt hier die Prüfung bei erhöhten Temperaturen.

Wenn  $t_{\text{ref}}$  die Zeit ist, in der eine Probe der Temperatur  $T_{\text{ref}}$  ausgesetzt ist, und  $t_n$  die Zeit, in der die gleiche Probe einer höheren Temperatur  $T_n$  ausgesetzt werden muss bis zum Erreichen der gleichen Degradation, dann ist die Beschleunigung  $a_n$  gegeben durch [97]:

$$a_n = \frac{t_{\text{ref}}}{t_n} \quad (2.11)$$

Da die Degradation in der Regel auf einen Diffusionsprozess, eine chemische Reaktion oder eine Desorption zurückzuführen ist, kann die Temperaturabhängigkeit mit Hilfe einer Arrhenius'schen Beziehung beschrieben werden:

$$a_n = \exp \left[ \frac{E_T}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T_n} \right) \right] \quad (2.12)$$

wobei  $E_T$  die Aktivierungsenergie des verantwortlichen Degradationsprozesses und  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$  die ideale Gaskonstante ist.



Da der Absorber im Betrieb aber keinen konstanten, sondern je nach Jahreszeit und Witterung wechselnden thermischen Bedingungen ausgesetzt ist, wird eine effektive Temperatur  $T_{\text{eff}}$  definiert. Sie wird aus dem Temperaturprofil eines Kollektors unter realer Bewitterung im Jahresverlauf berechnet:

$$\exp\left(-\frac{E_T}{R} \frac{1}{T_{\text{eff}}}\right) = \int_{T_{\text{min}}}^{T_{\text{max}}} \exp\left(-\frac{E_T}{R} \frac{1}{T}\right) f(T) dT \quad (2.13)$$

Die Häufigkeitsverteilung  $f(T)$  beschreibt den Zeitanteil im Laufe eines Jahres, in dem die Absorbtemperatur im Intervall  $T$  und  $T + dT$  liegt.

Wird die Mindestlebensdauer eines Kollektors von 25 Jahren vorausgesetzt, dann muss die Schicht in einem beschleunigten Test bei erhöhter aber konstanter Temperatur  $T_R$  mindestens  $t_R$  Jahre aushalten, bevor es zum Versagen kommt:

$$t_R = 25 \cdot \exp\left[-\frac{E_T}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eff}}} - \frac{1}{T_R}\right)\right] \quad (2.14)$$

Die Beständigkeit hängt also nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Aktivierungsenergie des wirkenden Degradationsmechanismus ab. Deshalb werden in der Regel mindestens zwei Tests bei verschiedenen Temperaturen nötig sein, um eine Schicht als Absorber zu qualifizieren. Allerdings sollte beachtet werden, dass der normierte Test im Labor durchaus abweichende Ergebnisse von der Realität liefern kann. So muss eine Schicht, die die beschleunigte Alterungsprüfung nicht besteht, nicht automatisch auch ungeeignet als Absorber sein, sondern es müssen dann weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Reproduzierbarkeit eines solchen beschleunigten Testverfahrens wurde in [98] und [101] durch einen Vergleich der Ergebnisse aus verschiedenen zertifizierten Prüflaboren bestätigt.

Eine Anpassung der Testbedingungen erfolgt in [100]. Auf Grund der erhöhten Selektivität der Absorbenschichten nehmen auch die realen Temperaturen vor allem während einer Stagnation des Systems zu, sodass die berechneten effektiven Temperaturen  $T_{\text{eff}}$  nun höher sind. Auf die Anforderungen an die Testapparatur wird in [102] eingegangen.

### 2.6.3 Feuchtebeständigkeit

Eine Beschleunigung des Degradationsprozesses auf Grund von Feuchte lässt sich ebenfalls durch eine Erhöhung der Temperatur erreichen. In Gleichung 2.13 beschreibt die Häufigkeitsverteilung  $f(T)$  dann die Zeit, in der die Absorbtemperatur im Intervall  $T$  und  $T + dT$  liegt und die relative Feuchte im Kollektor größer als 99 % ist

bzw. Kondensation auf der Absorberoberfläche auftritt [103]. Genauere Angaben zur Durchführung des Tests und zu den Anforderungen an die Testapparatur sind in [102] zu finden. Ein Beispiel für einen durchgeführten Test, bei dem auch eine mirotherm<sup>®</sup>-Probe der Firma Alanod Solar untersucht wurde, ist in [104] gegeben.

#### 2.6.4 Haftfestigkeit

Als Haftfestigkeit wird die Zugspannung definiert, die nötig ist, um eine Beschichtung vom Substrat zu lösen [105]. Bei den auftretenden Haftkräften können sowohl mechanische als auch spezifische Adhäsion eine Rolle spielen. Soll eine Schicht auf einem Substrat gut haften, ist in jedem Fall eine gründliche Reinigung der Oberfläche nötig, um anhaftende Verunreinigungen zu entfernen und so die Ausbildung von Kontaktstellen der Atome der Schicht mit denen des Substrats überhaupt erst zu ermöglichen.

Alle mechanischen Testmethoden beruhen darauf, dass durch eine äußere Kraft eine mechanische Spannung in der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat erzeugt wird, die ab einem gewissen Wert die Schicht vom Substrat ablöst [106]. Findet das Ablösen der Schicht nicht in der Grenzschicht, sondern im Schichtmaterial selbst statt, so wird qualitativ von einer guten Adhäsion gesprochen. Quantitative Aussagen lassen sich nur treffen, wenn sich die Schicht unmittelbar in der Grenzfläche ablöst und die dazu nötige Kraft messbar ist. Bei den meisten Messmethoden muss dazu ein Prüfstempel an die Schichtoberfläche angefügt werden, beispielsweise durch Kleben. Damit ergibt sich als oberes Messlimit der Wert für die Adhäsion des Prüfstempels auf der Schicht. Da die Schicht durch die Messmethode selbst verändert werden kann, können verschiedene Methoden nicht miteinander verglichen werden. Eine solche Beeinflussung entsteht zum Beispiel wenn der Kleber, mit dem der Prüfstempel fixiert wird, bei erhöhten Temperaturen getrocknet wird.

Qualitativ kann die Adhäsion der Schicht auf dem Substrat beispielsweise durch Biegen bis zu einem bestimmten Radius überprüft werden [106]. Die Kriterien zur Beurteilung der Haftung sind zum Einen, ob sich die Schicht vom Substrat gelöst hat, und zum anderen, ob sich in der Schicht Risse gebildet haben.

Die Haftfestigkeit von Lacken kann zum Beispiel mit Hilfe der Gitterschnittprüfung beurteilt werden [107]. Dabei wird mit einem Mehrschneidenmesser der Lack bis in den Untergrund eingeschnitten. Lose Teile werden mit einer Handbürste oder Klebeband entfernt. Der Haftungsgrad wird an Hand von Vergleichsbildern nach verschiedenen Kennwerten eingestuft.

Die Überprüfung der Haftfestigkeit der Absorberschichten kann gemäß des in der ISO 4624 beschriebenen genormten Verfahrens oder anhand eines einfachen Klebebandtests erfolgen [97]. Für die Prüfung nach ISO 4624 ist die Adhäsion ausreichend,

wenn sie größer als 0,5 MPa ist. Der Klebebandtest ermöglicht allerdings nur eine qualitative Aussage über die Haftung der Schicht.

### 2.6.5 Beständigkeit von Titannitrid

Wird Titannitrid dem Luftsauerstoff ausgesetzt, so wird der Stickstoff Stück für Stück vom Sauerstoff verdrängt [108]. Je höher die Temperatur ist, desto schneller erfolgt die Sauerstoffdiffusion und umso schneller oxidiert das Titannitrid. Aber auch schon bei Raumtemperatur findet die Umwandlung statt. Über die möglichen Zwischenprodukte bei der Reaktion von TiN zu TiO<sub>2</sub> gibt es verschiedene Standpunkte. So wurde die Bildung dünner amorpher TiO<sub>2</sub>-Schichten, dünner Ti-Suboxidschichten oder auch wenige Nanometer dicker Oxynitridschichten beobachtet [108].

In [109] werden TiN und TiAlN auf ihre Temperaturbeständigkeit hin untersucht. Schon bei Raumtemperatur zeigt sich nach zwei Wochen ein Unterschied im Sauerstoffgehalt, da dieser bei den weniger dichten Proben über die Korngrenzen eindiffundieren kann. Ein Erwärmen der Schichten auf 400 °C bis 500 °C führt zur Bildung einer Oxidschicht auf der Oberfläche und bei der höheren Temperatur wird zusätzlich von einer Änderung der Morphologie ausgegangen. Damit wird deutlich, dass die Titannitridschichten nicht zur Verwendung in Kollektorsystemen mit Temperaturen über 400 °C angewendet werden können.

Die Beständigkeit von TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Schichten auf Kupfer mit einer zusätzlichen SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht wird in [49] überprüft. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 200 °C maximal 52 Stunden und bei 300 °C für zwei Stunden getestet. Die Schichten, die bei 200 °C getestet wurden, zeigen keinerlei Veränderung. Bei den bei 300 °C getesteten Proben nimmt die Absorption allerdings von 0,934 auf 0,922 und die Emission bei T = 100 °C von 0,05 auf 0,035 ab. Werden die Schichten dagegen unter Vakuum auf Temperaturen bis zu 400 °C erhitzt, so zeigt sich keine Veränderung. Zum Vergleich wird ebenfalls eine TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Schicht ohne zusätzliche Schutzschicht bei 350 °C und niedrigen Drücken untersucht. Sie verliert schon nach 30 min ihre Selektivität. In [110] werden die einzelnen Schritte der Degradation dieser ungeschützten Schichten auf dem Kupfersubstrat untersucht. Dabei wird festgestellt, dass zunächst eine strukturelle und chemische Veränderung der TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Schicht auftritt, bei der das TiN<sub>2</sub> zu TiN und TiO reagiert. Im weiteren Verlauf werden dann TiN und TiO in kristallines Rutil (TiO<sub>2</sub>) umgewandelt. Nun diffundiert auch Kupfer in die Absorberschicht und bildet mit den dortigen Komponenten eine flüssige Phase, die durch die Poren an die Probenoberfläche wandert und dort oxidiert. Im letzten Schritt verschwinden die kristallinen Titanphasen und wandeln sich in amorphe Phasen um. Daneben ist noch kristallines Kupferoxid zu finden. Bei weiterem Temperatureinfluss beginnt dann die Oxidation des

Kupfersubstrats. Die Vorgänge im ersten Degradationsschritt, also die Veränderungen in der Absorberschicht selbst, werden in [111] näher betrachtet. Um den Einfluss des eindiffundierenden Kupfers zu vermeiden, wird Aluminiumsubstrat verwendet. Die Absorberschichten sind teilweise mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schutzschicht versehen. Im Wesentlichen wurde eine Verschiebung des Interferenzpeaks im sichtbaren Spektrum sowie eine Zunahme der Reflexion im Infraroten festgestellt, wenn Sauerstoff vorhanden ist. Dies wird mit der Oxidation des im Substrat enthaltenen Aluminiums und Siliciums sowie der Bildung kristalliner Titanitrid- und amorpher  $\text{TiO}_2$ -Phasen erklärt.

# 3 Experimentelle Durchführung

## 3.1 Charakterisierung des Titannitridpulvers

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Titannitridpulver wurde von der ABCR GmbH und Co. KG erworben. Laut Hersteller weist es eine mittlere Partikelgröße von 21 nm, eine spezifische Oberfläche von 40 m<sup>2</sup>/g bis 55 m<sup>2</sup>/g sowie eine sphärische Partikelmorphologie auf und kann dem kubischen Kristallsystem zugeordnet werden. Zur Überprüfung dieser Angaben und zur eingehenderen Betrachtung wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, die nachstehend beschrieben werden.

### Rasterelektronenmikroskopie

Zur näheren Untersuchung der Morphologie des Titannitridpulvers wurden Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop JSM-7000 F (Fa. Jeol) gemacht. Dazu wurde das Pulver mit Hilfe eines Kohlenstoffpads aufgenommen und im Sekundärelektronenkontrast bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Arbeitsabstand von 10 mm betrachtet.

### Transmissionselektronenmikroskopie

Für eine eingehendere Betrachtung der Morphologie wurden zusätzlich Aufnahmen am Transmissionselektronenmikroskop JEM 2011 (Fa. Jeol) gemacht. Dazu wurde das Pulver in etwas Ethanol gegeben und 15 min im Ultraschallbad dispergiert. Die zerkleinerten Agglomerate wurden mit einem Siebträger aufgenommen und im Mikroskop betrachtet. Aus den sichtbaren Linien der Netzebenen wurde der Netzebenenabstand bestimmt.

### Zetapotenzial

Die Messung des Zetapotenzials von Titannitrid in Wasser wurde mit einem Acoustosizer DT 120 (Fa. Quantachrome GmbH und Co. KG) durchgeführt. Zur Einstellung des pH-Wertes wurde Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) bzw. Salzsäure verwendet.

### **BET-Messung der Oberfläche**

Das BET-Verfahren, benannt nach **B**runauer, **E**mmett und **T**eller, dient zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche. Dabei wird auf der Pulveroberfläche eine monomolekulare Schicht des Messgases adsorbiert. Aus dessen Volumen und dem bekannten Flächenbedarf eines einzelnen Gasmoleküls kann die spezifische Oberfläche des Pulvers berechnet werden. Die Messungen wurden an einem Autosorb 6b (Fa. Quantachrome) durchgeführt, die Auswertung erfolgte mit der zugehörigen Software Autosorb Version 1.23. Es wurde das Multipoint-Verfahren mit Stickstoff als Messgas angewendet.

Zur Überprüfung der Herstellerangabe zur spezifischen Oberfläche wurden zwei Proben des verwendeten Titanitridpulvers von jeweils 314,6 mg bei 120 °C für 24 Stunden im Vakuumtrockenschrank gelagert und anschließend vermessen.

### **XRD-Messung**

Das Titanitridpulver wurde mittels Röntgenbeugung (XRD) in einem Pulverdiffraktometer XPert (Fa. PANalytical) untersucht. Zur Analyse wurde Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 154 nm verwendet. Die Messung erfolgte in einem Winkelbereich von 10° bis 140°.

## **3.2 Spektroskopische Messungen**

Um die Absorption  $\alpha$  und die Emission  $\varepsilon$  gemäß Kapitel 2.2.3 berechnen zu können, muss das Reflexionsspektrum einer Probe von 0,3  $\mu\text{m}$  bis 25  $\mu\text{m}$  aufgenommen werden.

Die Messung im Intervall 0,3  $\mu\text{m}$  bis 2,5  $\mu\text{m}$  erfolgte an einem Varian Cary 5E Dual Beam UV-Vis-NIR-Spektrometer (Fa. Agilent Technologies Deutschland GmbH). Die verwendete Integrationskugel hat einen Durchmesser von 110 mm und ist 4 mm dick mit Polytetrafluorethylen mit einer Dichte von 1 g/cm<sup>3</sup> beschichtet. Zur gleichzeitigen Messung der gerichteten und diffusen Reflexion wird der Messstrahl unter einem Winkel von 3,33° auf die Probe gelenkt.

Für die Messung der Reflektivität im Wellenlängenbereich von 2,5  $\mu\text{m}$  bis 25  $\mu\text{m}$  wurde ein Fouriertransformations-Infrarotspektrometer (FTIR) IFS 66v (Fa. Bruker) verwendet. Die eingebaute Integrationskugel hat einen Durchmesser von 75 mm und ist mit einer diffus reflektierenden Goldschicht versehen. Durch einen in die Hohlkugel integrierten Spiegel lässt sich der Primärstrahl zur Hintergrundmessung zunächst zur Goldreferenz und anschließend für die eigentliche Messung zur Probe lenken.

Obwohl die spektroskopische Bestimmung der Emission, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, fehlerbehaftet sein kann, wurde sie hier angewendet, da die nötige Apparatur vorhanden war, während eine Vorrichtung zur kalorimetrischen Messung des Emissionsgrades hätte neu aufgebaut werden müssen.

Mit dem FTIR-Spektrometer wurde ein Wellenlängenbereich von 1,66  $\mu\text{m}$  bis 25  $\mu\text{m}$  erfasst. Dadurch ließ sich überprüfen, ob die Messungen an den beiden Spektrometern gut übereinstimmten. Zur weiteren Verwendung kamen in diesem doppelt gemessenen Bereich aber immer nur die Daten des UV-Vis-NIR-Spektrometers. Zur Berechnung wurde ein eigens am Lehrstuhl von C. Oswald geschriebenes Programm verwendet. In die Emission gingen aber nur die Werte bis 20  $\mu\text{m}$  ein, da bei größeren Wellenlängen ein starkes Rauschen der Messwerte zu beobachten war. Zur Absorptionsberechnung wurde das ASTM G173-03 Referenzspektrum verwendet. Die Berechnung des Spektrums  $I(\lambda, T)$  des schwarzen Strahlers erfolgte gemäß des Planckschen Strahlungsgesetzes nach

$$I_P(\lambda, T) = \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right]} \quad (3.1)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge,  $T$  die Temperatur,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $k$  die Boltzmann-Konstante ist.

Zur Überprüfung der Messungen wurde stets auch eine Referenzprobe mitgemessen. Dabei handelt es sich um eine mirotherm<sup>®</sup>-Probe (Fa. Alanod-Solar), also um eine Absorberschicht, die kommerziell in Solarkollektoren verwendet wird. Auf der Internetseite des Herstellers wird die solare Absorption dieses Absorbers mit  $\alpha = 0,95 \pm 0,01$  und die thermische Emission bei 100 °C mit  $\varepsilon = 0,05 \pm 0,02$  angegeben. Im Laufe der Zeit wurde die mirotherm<sup>®</sup>-Probe auch noch mit weiteren UV-Vis-NIR-Spektrometern vermessen. So konnte eine Messung an einem Varian Cary 5000 (Fa. Agilent Technologies Deutschland GmbH), das am Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM) steht, durchgeführt werden. Dabei handelt es sich um ein Nachfolgegerät des am Lehrstuhl vorhandenen Spektrometers. Außerdem wurde die mirotherm<sup>®</sup>-Probe mehrmals an einem Lambda 19 (Fa. Perkin Elmer) am Lehrstuhl für anorganische Festkörperchemie vermessen. Zusätzlich dazu wurde das gemessene Spektrum mit Daten verglichen, die in der Literatur zu finden sind. Hier stand zum einen ein Spektrum zur Verfügung, das auf der Internetseite des Herstellers Alanod-Solar zu finden war, und zum anderen ein Spektrum aus [104].

Bei allen gezeigten Spektren wird zur Orientierung auch das AirMass 1,5 Spektrum und/oder das Spektrum eines schwarzen Strahlers bei  $T = 100$  °C im Hintergrund als graue Kurve dargestellt.

### 3.3 Substrate

Die verwendeten Substrate wurden von der Constellium Singen GmbH zur Verfügung gestellt. Die 0,4 mm dicken Aluminiumbleche mit einer gebürsteten Oberfläche lagen in Platten zu je 200 mm x 300 mm vor und wurden auf eine Größe von 50 mm x 75 mm zugeschnitten. Durch die einseitig aufgebrachte Schutzfolie blieb die Substratoberfläche bis zur Verarbeitung frei von mechanischen Beschädigungen.

Die Substrate wurden mit handelsüblichem Spülmittel und Wasser gereinigt. Dadurch wurde unter anderem der Schmierstoff entfernt, der sich von der Herstellung noch auf den Blechen befand. Anschließend erfolgte ein Abspülen mit deionisiertem Wasser und Ethanol sowie das Trocknen mit Druckluft. Unmittelbar vor der Beschichtung wurden die Substrate nochmals mit Druckluft von eventuell anhaftenden Staubpartikeln gereinigt.

Zur eingehenderen Betrachtung der Oberflächenbeschaffenheit wurden die Bleche im Lichtmikroskop Leica DM LM (Fa. Leica Microsystems GmbH) und im Weißlichtinterferometer ZygoLOT 200 (Fa. ZygoLOT GmbH) betrachtet. Die Emission der hergestellten Schichten sollte möglichst gering sein. Um den Anteil des Substrats am Emissionswert zu bestimmen, wurden die gereinigten und unbeschichteten Aluminiumbleche ebenfalls im Spektrometer vermessen.

Auf den Aluminiumsubstraten ist immer eine Oxidschicht vorhanden. Um diese zu entfernen und den Einfluss auf die Emission beurteilen zu können, wurden einige Substrate mit Natronlauge (20 %ig) und/oder Salpetersäure (32,5 %ig) chemisch vorbehandelt. Anschließend wurde das Reflexionsspektrum aufgenommen und die Emission berechnet. Für die Versuche zur elektrophoretischen Abscheidung wurden neben den gebürsteten Aluminiumsubstraten auch Stahlsubstrate verwendet. Dabei handelt es sich um kaltgewalzten rostfreien Federbandstahl (Fa. h+s Präzisionsfolien GmbH), der 17 Gew.-% Chrom und 7 Gew.-% Nickel enthält.

### 3.4 Bestimmung der Schichtdicke

Die Schichtdicke der Proben wurde gravimetrisch bestimmt. Dazu wurde das unbeschichtete Substrat nach dem Reinigen gewogen. Nach dem Trocknen und der thermischen Behandlung der Schicht wurde sie erneut abgewogen und aus dem Massenunterschied die aufgetragene Menge an Suspension bestimmt. Zur Vereinfachung wurde angenommen, dass durch das Ausheizen alle organischen Komponenten entfernt worden sind und die Schicht nur noch aus Titannitrid und Siliciumdioxid besteht.

Zusätzlich wurden einige Probenstücke in eine Polymermasse eingebettet, geschliffen, poliert und dann im Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Durch die Präparation



konnte die Schicht seitlich betrachtet und vermessen werden.

Für bestimmte Schichtdicken kann es bei den FTIR-Messungen zu Mehrfachreflexionen innerhalb der Schicht und dadurch zu Interferenzerscheinungen (Fringes) kommen, die das Spektrum überlagern. Nach [112] lassen sich diese zur Berechnung der Schichtdicke  $d_{\text{Fringes}}$  verwenden:

$$d_{\text{Fringes}} = \frac{1}{2 \cdot \Delta\tilde{\nu} \cdot n} \quad (3.2)$$

wobei  $\Delta\tilde{\nu}$  der Abstand zweier Maxima in Wellenzahlen und  $n$  der Brechungsindex der Schicht ist. Da der Brechungsindex für die vorliegende Schicht nicht bekannt war, wurden zunächst die gravimetrisch bestimmten Schichtdicken zur Berechnung eines mittleren Brechungsindex verwendet. Daraus wurde dann zum Vergleich wieder eine über die Interferenzen bestimmte Schichtdicke berechnet.

### 3.5 Binder

Als Binder wurden Ormosol 110 Klarmedium, Ormosol Blau (beide Fa. Ormo Print GmbH), tutoProm<sup>®</sup> matt HD (Fa. Clariant Advanced Materials GmbH) und LA-B 1370 (Fa. Evonik Industries) untersucht.

Bei Ormosol handelt es sich um einen organisch modifizierten, silicatisch basierten Binder. Er enthält auch im Klarmedium ein Polymer, das zur Stabilisierung der eventuell zugegebenen Farbpartikel eingesetzt wird. Wenn nicht anders angegeben wurde das Ormosol inklusive des Polymers verwendet. Laut Datenblatt kann die thermische Härtung bei 160 °C und 30 min, bei 180 °C und 10 min oder bei 190 °C und 5 min erfolgen. Ein Überschreiten der Temperatur wird im Allgemeinen als kritisch betrachtet, wobei dies im Wesentlichen in den verwendeten Farbpigmenten begründet liegt. Eine längere Aushärtung ist nicht problematisch. Daher wurden die Schichten zunächst bei 180 °C für 30 min in einem Trockenschrank FD53 (Fa. Binder) behandelt. Im Laufe der Arbeit wurde die Temperatur auf 250 °C erhöht.

Bei dem LA-B 1370 handelt es sich um ein Alternativprodukt zu Silikophen P40/W. Es ist ein Phenylmethylpolysiloxanharz in einer wässrigen Emulsion und kann mit Wasser weiter verdünnt werden. Damit es die Aluminiumsubstrate benetzt, wurde aber auch zusätzlich Ethanol zum Gemisch hinzugegeben. Die Proben wurden gemäß den Angaben im Datenblatt bei 250 °C für 45 min im Trockenschrank ausgehärtet.

Das tutoProm<sup>®</sup> matt HD ist ein Polysilazan, das mit Feuchtigkeit, Wasser, Alkoholen und Aminen unter Bildung von Ammoniak reagiert. Auch die Zugabe von Säuren oder Laugen führt zu einer Reaktion. Die Verdünnung erfolgte ausschließlich mit Essigsäure-n-butylester (n-Butylacetat). Die Schichten wurden bei 200 °C für 10 min aus-

gehärtet.

Alle mit reinem Binder beschichteten Substrate wurden im FTIR-Spektrometer vermessen, um den Einfluss auf die Emissionswerte bestimmen zu können.

## 3.6 Suspensionsherstellung und Charakterisierung

### 3.6.1 Elektrostatisch stabilisierte Suspensionen

Als Dispergiermedium wurde Ethanol (99 %ig vergällt mit 1 % Petrolether, Fa. BCD Chemie GmbH) verwendet. Der pH-Wert wurde durch die Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH, 25 %ig in Wasser, Fa. Merck KGaA) eingestellt. Anschließend wurde als Binder das Ormosol 110 Klarmedium hinzugegeben und alle Komponenten kurz auf dem Magnetrührer homogenisiert. Zuletzt erfolgte das Einrühren des Titanitridpulvers. Die Suspensionen wurden dann in einem Ultraschalldesintegrator Sonifier W-450 D (Fa. Branson) für 15 min bei 30 % Amplitude mit einer Pulsdauer und -pause von jeweils 0,5 s dispergiert. Eine gleichbleibende Temperatur wurde durch die Kühlung der Suspension in einem Eiswasserbad gewährleistet. Nach der Dispergierung wurden durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 15 µm Verunreinigungen und gröbere Agglomerate entfernt. Die Angaben zu den Mengen an Binder und Titanitrid beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf die Masse des entsprechenden Stoffes dividiert durch die Gesamtmasse der Suspension.

### 3.6.2 Sterisch stabilisierte Suspensionen

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass sich Hydroxypropylcellulose gut zur sterischen Stabilisierung von TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Ethanol eignet. Ausgehend von den Angaben in [69] wurde daher Klucel<sup>®</sup> E (Fa. Kremer Pigmente GmbH & Co. KG) verwendet, das im Folgenden nur noch mit Klucel<sup>®</sup> bezeichnet wird. Physiologisch wird das Produkt als inert eingestuft, ebenso besteht keine Gefährdung der Umwelt bei sachgerechter Verwendung.

Es war nicht bekannt, wie viel Klucel<sup>®</sup> mindestens zur Suspension hinzugegeben werden muss, damit eine ausreichende Stabilisierung des Titanitridpulvers gewährleistet ist. Daher wurden zunächst kleinere Mengen an Suspension mit jeweils 3 Gew.-% Binder und Titanitrid in Ethanol hergestellt, denen ein variierender Klucel<sup>®</sup>-Gehalt von 7 Gew.-% bis 87 Gew.-% bezogen auf die Masse an Titanitridpulver zugegeben wurde. Die Dispergierung erfolgte für 5 Minuten im Ultraschalldesintegrator. Bei zwei weiteren Suspensionen wurde der Binder weggelassen und nur Titanitrid in Ethanol dispergiert. Die Klucel<sup>®</sup>-Menge betrug 33 Gew.-% bzw. 100 Gew.-% bezogen auf die Masse an Titanitridpulver. Anschließend wurden alle Suspensionen in Rollrandgläser

gefüllt und visuell beobachtet, ob sich ein Bodensatz bildet oder nicht. Außerdem wurden einige Tropfen der Suspensionen auf Kohlenstoffpads gegeben und im REM betrachtet.

Obwohl in Ethanol gut löslich, wird bis zur vollständigen Homogenisierung mit dem Lösemittel dennoch eine gewisse Zeit benötigt. Daher wurde im Vorfeld eine Lösung mit 9,09 Gew.-% Klucel<sup>®</sup> in Ethanol angesetzt, aus der dann die benötigte Menge für die Suspensionen entnommen wurde.

Zur Suspensionsherstellung wurden Ethanol, Klucel<sup>®</sup>-Lösung und der Binder kurz auf dem Magnetrührer vermischt, bevor das Titannitridpulver langsam eingerührt wurde. Die Suspensionen wurden anschließend im Ultraschalldesintegrator für 15 min bei 30 % Amplitude mit einer Pulsdauer und -pause von jeweils 0,5 s dispergiert. Auch hier wurde die Temperatur durch Kühlung mit einem Eiswasserbad konstant gehalten. Nach der Dispergierung wurden durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 15 µm Verunreinigungen und gröbere Agglomerate entfernt.

Während anfangs ein Klucel<sup>®</sup>-Gehalt von 26 Gew.-% bezogen auf die Masse an Titannitridpulver verwendet wurde, wurden noch zwei weitere Suspensionen hergestellt, bei denen ebenso viel Klucel<sup>®</sup> wie Titannitrid zugegeben wurde. Zusätzlich wurde der Binder Ormosol 110 Klarmedium durch eine Variante ohne Polymer ersetzt. Außerdem wurde bei einer dieser Suspensionen das Titannitrid thermisch vorbehandelt. Dazu wurde es in einem großen Becherglas für 24 Stunden bei 280 °C in den Trockenschrank gestellt, so dass eine partielle Oxidation des Pulvers stattfinden konnte. Anschließend wurde es wie das unbehandelte Pulver zur Suspension verarbeitet.

Die Suspension mit einem höheren Klucel<sup>®</sup>-Gehalt wurde nach einer Lagerung von 2 Monaten unter Umgebungsbedingungen erneut zur Herstellung von Proben verwendet. Dazu wurde sie lediglich im Behälter kurz aufgeschüttelt. Es erfolgte keine erneute Dispergierung. Die Absorptions- und Emissionswerte wurden dann mit denen der ursprünglich hergestellten Schichten verglichen.

### **3.6.3 pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit**

Um sicherzustellen, dass die hergestellten Suspensionen in Ordnung waren, wurden bei den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen sowohl der pH-Wert als auch die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Bei den sterisch stabilisierten Suspensionen wurde auf die Messung des pH-Wertes verzichtet und nur die elektrische Leitfähigkeit überprüft.

Zur Messung des pH-Wertes wurde das pH-Meter CG 838 mit der Einstabmesskette N64 (Fa. Schott) verwendet. Da hier Suspensionen mit Ethanol als Dispergiermedium

verwendet wurden, die nur sehr geringe Mengen an Wasser enthielten, war eine genaue Bestimmung des pH-Wertes meist nicht möglich. Es wurde jedoch die Tendenz beobachtet, das heißt, ob sich der pH-Wert kurz nach dem Eintauchen der Messelektrode nach oben oder unten bewegte. Daraus konnte dann geschlossen werden, ob eine ausreichende Menge an Lauge vorhanden war, um eine stabile Dispergierung zu erreichen.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte mit dem Leitfähigkeitsmessgerät LF 340 mit der Elektrode TetraCon 325 (Fa. WTW). Hätte ein Messwert von den bis dahin gemessenen Leitfähigkeiten zu stark abgewichen, so hätte dies auf eine Verunreinigung hingedeutet, und die Suspension wäre entsorgt worden.

### 3.6.4 Viskosität

Da die Viskosität bei der Beschichtung mittels Dip-Coating-Verfahren (siehe Kapitel 2.3.4) eine wichtige Rolle spielt, wurde bei allen Suspensionen die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate bestimmt. Hierzu wurde ein Rotationsviskosimeter Rheostress 1 (Thermo Fisher Scientific GmbH) verwendet. Dabei wurde die Suspension im Messgerät zunächst bei einer Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$  auf eine Temperatur von  $20 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$  eingestellt. Nach einer weiteren Homogenisierung bei gleicher Scherrate für 30 s erfolgte dann die Messung, bei der die Scherrate stufenweise von  $1,3 \text{ s}^{-1}$  auf  $514,8 \text{ s}^{-1}$  erhöht und wieder zurückgeregelt wurde. Das Messgerät arbeitete im CR-Modus, bei dem die Drehzahl vorgegeben und das dazu notwendige Drehmoment gemessen wird. Die untere Empfindlichkeitsgrenze des verwendeten Viskosimeters liegt bei einem Drehmoment von etwa  $5 \mu\text{N} \cdot \text{m}$ . Sind die Werte kleiner, so wird der Messfehler zu groß und es können keine sinnvollen Daten erhalten werden.

Die beim Beschichtungsprozess mit dem Dip-Coater verwendeten Ziehgeschwindigkeiten lagen bei maximal  $16,1 \text{ mm/s}$ . Gemäß Kapitel 2.3.4 liegen die vergleichbaren Scherraten beim Rotationsviskosimeter im Bereich von 0 bis  $10 \text{ s}^{-1}$ .

## 3.7 Probenherstellung

### 3.7.1 Dip-Coating

Der für die Beschichtung der Substrate verwendete Dip-Coater ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Probe wurde eingespannt und dann mit einer Anfahrsgeschwindigkeit von  $32 \text{ mm/s}$  bis zur mit Suspension gefüllten Küvette gefahren. Zum Eintauchen wurde die Geschwindigkeit auf  $16,1 \text{ mm/s}$  reduziert. Nach einer Haltezeit von 2 s wurde die Probe je nach gewünschter Schichtdicke mit einer Geschwindigkeit zwischen  $0,8 \text{ mm/s}$

und 16,1 mm/s herausgezogen. Die Proben wurden bis zum vollständigen Abtrocknen des Lösemittels im Dip-Coater belassen.



Abbildung 3.1: Zur Beschichtung verwendete Dip-Coating-Anlage

### 3.7.2 Thermische Nachbehandlung

Die Proben aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen wurden bei 180 °C für 30 Minuten im Trockenschrank ausgehärtet. Zusätzlich wurden Versuche zur Aushärtung der Schichten mittels Laserstrahlung durchgeführt. Dazu wurde ein Lasersystem (Fa. VA Laserautomation GmbH) mit einem CO<sub>2</sub>-Slab-Laser (Fa. Rofin-Sinar Ltd.) verwendet. Eine Scannereinheit ermöglichte die flächige Behandlung der Proben in der Horizontalen. Die Wellenlänge der Laserstrahlung lag bei  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ , die maximale Ausgangsleistung beträgt 100 W und der minimale Strahldurchmesser im Fokus war 337  $\mu\text{m}$  groß. Durch einen höhenverstellbaren Probentisch konnte aber auch außerhalb des Fokus gearbeitet werden. So wurde für die hier beschriebenen Versuche ein Strahldurchmesser von 1048  $\mu\text{m}$  gewählt. Die zu behandelnden Proben zeigen bei der Wellenlänge des Lasers eine hohe Reflexion. Um die Lasereinheit und das umliegende Gehäuse zu schützen, wurden die Proben so eingelegt, dass die reflektierte Strahlung von einer eigens angebrachten Keramikfasermatte absorbiert wurde. Die Pulsfrequenz des Lasers wurde auf 30 kHz und der Abstand der Linien, die der Laser abfährt, auf 0,5 mm eingestellt.

Die Proben aus den sterisch stabilisierten Suspensionen mit einem konstanten Verhältnis an Binder und Titanitrid und einem Füllgrad von 1,5 Gew.-% und 2 Gew.-% wurden ebenfalls bei 180 °C für 30 Minuten im Trockenschrank ausgehärtet. Die übrigen Suspensionen wurden bei einer höheren Temperatur von 250 °C für 30 Minuten behandelt.

### 3.7.3 Elektrophoretische Abscheidung

Da es bisher kaum Erfahrungen am Lehrstuhl gab, was die elektrophoretische Abscheidung nanoskaliger Pulver als dünne Schichten auf die Elektrode selbst betrifft, wurden zunächst Versuche mit wässrigen  $\text{SiO}_2$ -Suspensionen durchgeführt. Dazu wurde das Aerosil OX 50 (Fa. Evonik Degussa) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 40 nm verwendet. Es wurde eine Suspension mit einem Füllgrad von 10 Gew.-% hergestellt. Die Stabilisierung erfolgte elektrostatisch durch die Zugabe von 0,25 Gew.-% TMAH. Als Binder wurde 1 Gew.-% einer Methylcellulose mit einer mittleren Molmasse von 14.000 g/mol (Fa. Sigma-Aldrich) zugesetzt. Zunächst wurde mechanisch im Dispermat N1-SIP (VMA-Getzmann GmbH) für 10 Minuten bei 30 % der Maximalleistung dispergiert. Anschließend erfolgte die Behandlung für 3 min bei 30 % Amplitude im Ultraschalldesintegrator. Letzte Verunreinigungen und gröbere Agglomerate wurden schließlich mit einem Filter entfernt, der eine Maschenweite von 27  $\mu\text{m}$  hatte.

Zur Abscheidung wurde als Gegenelektrode ein Stahlsubstrat verwendet. Als Arbeitselektrode, die beschichtet werden sollte, wurde Stahl oder Aluminium eingesetzt. Der Abstand zwischen beiden Elektroden betrug 13 mm. Die Fläche, auf die effektiv abgeschieden wurde, war etwa 40 mm x 40 mm groß. Als Spannungsquelle diente das Labornetzgerät LSP-1403 (Fa. Voltcraft) und die Kontrolle der Stromstärke erfolgte mit einem Digitalmultimeter M-3860 M (Fa. Voltcraft). Die abgeschiedenen Schichten wurden im Lichtmikroskop und im REM näher untersucht. Im Laufe der Untersuchungen wurden einige Substrate mit Hilfe eines Stahldorns linienförmig eingeritzt und anschließend beschichtet.

## 3.8 Probencharakterisierung

Alle Schichten wurden nach ihrer Herstellung fotografiert. Da die Proben teilweise stark reflektierten, hätte eine frontale Aufnahme die Spiegelung der Kamera im Bild zur Folge gehabt. Durch die seitliche Betrachtung trat zwar eine leichte Verzerrung auf, es werden aber störende Reflexionen der Umgebung größtenteils vermieden. An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, dass die farbliche Erscheinung der Proben auf den Bildern nicht immer mit denen in der Realität übereinstimmt. Trotz einer Nachbearbeitung am PC kann es auf Grund unterschiedlicher Lichtbedingungen während der Aufnahmen zu Abweichungen kommen.

Die selektiven Schichten wurden wie schon in Kapitel 3.2 beschrieben am FTIR- und UV-Vis-NIR-Spektrometer vermessen und daraus die solare Absorption  $\alpha$  und die thermische Emission  $\epsilon$  berechnet. Einige Proben wurden zur näheren Untersuchung der Morphologie im Rasterelektronenmikroskop betrachtet.

## 3.9 Beständigkeitstests

### 3.9.1 Temperaturbeständigkeit

Die Tests zur Überprüfung der Temperaturbeständigkeit wurden in einem Trockenschrank FD53 (Fa. Binder) durchgeführt. Das Gerät erfüllt die Anforderungen, die in [102] an die Testapparatur gestellt werden, nicht in vollem Umfang. Der Trockenschrank verfügt über die geforderte erzwungene Konvektion mittels eingebautem Ventilator. Dadurch erfolgt bei einer Temperatur von 300 °C pro Stunde 53 Mal ein Luftwechsel. Die zeitliche Temperaturabweichung beträgt höchstens  $\pm 0,3$  °C nachdem die Solltemperatur erreicht worden ist und liegt somit unter den geforderten  $\pm 1$  °C. Allerdings ist die räumliche Temperaturabweichung bei 300 °C mit  $\pm 3,7$  °C etwas zu hoch. Nach dem Test sollte die Abkühlrate mindestens 10 °C/min betragen. Hierzu liegen zwar keine Herstellerangaben vor, erfahrungsgemäß dauert es aber länger. In diesem Fall wird empfohlen, die Proben sofort nach Ablauf der Testzeit aus dem Trockenschrank zu nehmen. Organisatorisch war dies aber nicht immer möglich, so dass die Proben bei einigen Versuchen bis zum vollständigen Abkühlen des Trockenschanks in diesem belassen wurden. Nach jedem Testintervall wurden die Proben gewogen sowie im UV-Vis- und FTIR-Spektrometer vermessen.

### 3.9.2 Feuchtebeständigkeit

Die Durchführung des Tests zur Überprüfung der Feuchtebeständigkeit erfordert nach [102] eine Klimakammer mit kühlbarem Probenhalter. Da am Lehrstuhl kein derartiges Gerät zur Verfügung stand, wurde sich mit dem Aufbau in Abbildung 3.2 beholfen. Zur Einstellung der Temperatur wird ein Umwälzthermostat MH5 (Fa. Julabo) verwendet, das die eingestellte Temperatur auf  $\pm 0,01$  °C genau regelt. Das temperierte Wasser wird durch ein doppelwandiges Gefäß geführt. Das Wasser am Boden dieses Gefäßes wird durch einen Rührmagneten ständig in Bewegung gehalten und verdunstet. Die Proben hängen in einem Halter oberhalb der Wasseroberfläche. Da sie über Metallstreifen mit der Umgebung kontaktiert sind, liegt ihre Temperatur etwas unterhalb der Badtemperatur. Dadurch kommt es zur Kondensation auf der Probenoberfläche, wie in Abbildung 3.2 (b) zu erkennen ist. Die Temperatur am Thermostaten wurde um 2 °C höher eingestellt als die nominale Testtemperatur, damit eventuelle Wärmeverluste im Prüfgefäß ausgeglichen werden konnten. Die oberen Öffnungen des Probenhalters wurden verschlossen, da ohne diese Maßnahme keine Kondensation auf der Probenoberfläche beobachtet werden konnte. Zwar war der Probenraum damit nicht komplett dicht, es fand aber auch kein ständiger Luftaustausch mit der Umgebung statt. Nach jedem Testintervall wurden die Proben gewogen sowie im UV-Vis-

und FTIR-Spektrometer vermessen. Teilweise wurden die Proben auch fotografiert, um den Fortschritt der eventuell aufgetretenen Korrosion festzuhalten.

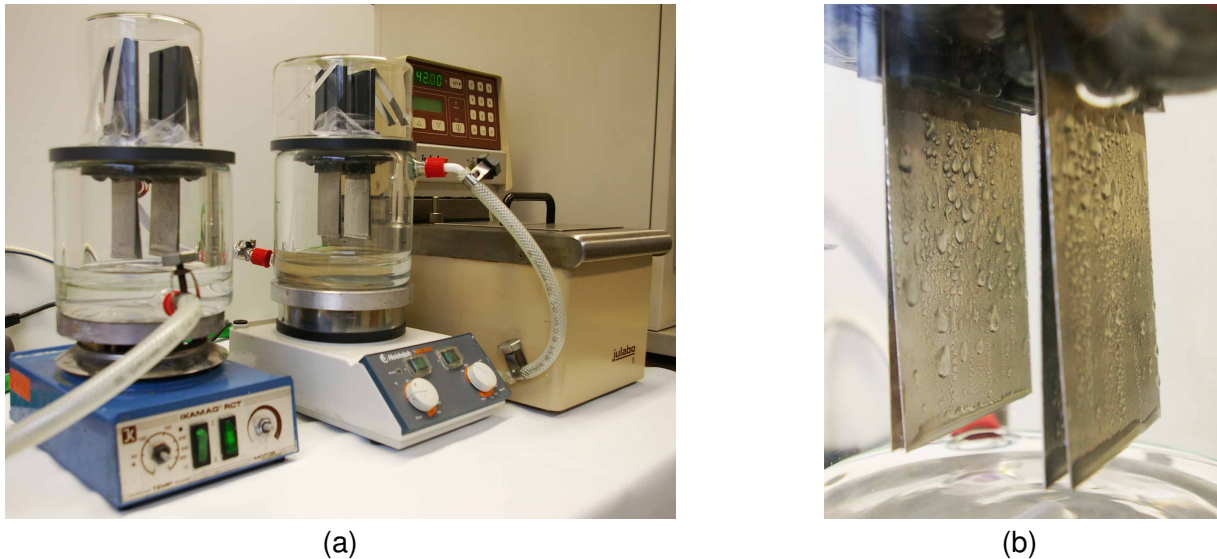


Abbildung 3.2: Bestimmung der Feuchtebeständigkeit mit (a) Messaufbau und (b) Nahaufnahme der Proben während des Tests

### 3.9.3 Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeit wurde auf drei verschiedene Arten überprüft. Als schnellste und einfachste Methode wurde ein Kratztest mit dem Fingernagel durchgeführt. Um die optische Erscheinung der Schicht nicht unnötig zu beeinflussen, wurde meist zunächst an einigen Stellen auf der Rückseite der Probe versucht, die Schicht durch ein Kratzen mit dem Fingernagel zu entfernen. Der Eindruck wurde dann aber auch noch an einer Stelle auf der Vorderseite bestätigt.

In einem anderen Versuch wurde eine Probe im Ultraschallbad getestet. Dazu wurde sie in ein mit entionisiertem Wasser gefülltes Becherglas gestellt und damit für insgesamt 60 Minuten in einem Ultraschallbad belassen. Es erfolgte eine visuelle Prüfung der Schicht sowie das Nachmessen der Absorption und Emission.

Schließlich wurde die Haftung der Schicht auf dem Substrat auch durch einen Klebebandtest überprüft. Dazu wurde von einer 19 mm breiten Klebebandrolle (Fa. tesa®) ein etwa 15 cm langes Stück abgerollt. Um Unregelmäßigkeiten in der Kleberschicht zu minimieren, erfolgte das Abrollen in einer möglichst gleichmäßigen Bewegung. Der Streifen wurde dann im Randbereich über die Probe gelegt und mit einem Baumwollhandschuh ohne größeren Druck und möglichst blasenfrei auf der Schicht fixiert. Anschließend wurde mit einem ca. 620 g schweren und 22 mm breiten Stahlzylinder einmal über den Klebestreifen hin- und hergerollt, so dass die Klebung immer mit dem



gleichen Anpressdruck erfolgte. Schließlich wurde der Klebestreifen unter einem Winkel von etwa  $135^\circ$  bis  $150^\circ$  zwischen Klebestreifenunterseite und Substrat wieder abgezogen und zur Dokumentation auf ein Blatt Papier geklebt.

# 4 Experimentelle Ergebnisse

## 4.1 Charakterisierung des Titannitridpulvers

### 4.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Aufnahmen des Titannitridpulvers im Rasterelektronenmikroskop (REM) sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich um ein nanoskaliertes Pulver handelt. Allerdings sind die Partikel nicht ideal kugelförmig, sondern zeigen eine unregelmäßige Form. Des Weiteren sind sie in  $\mu\text{m}$ -großen Agglomeraten zusammengelagert.

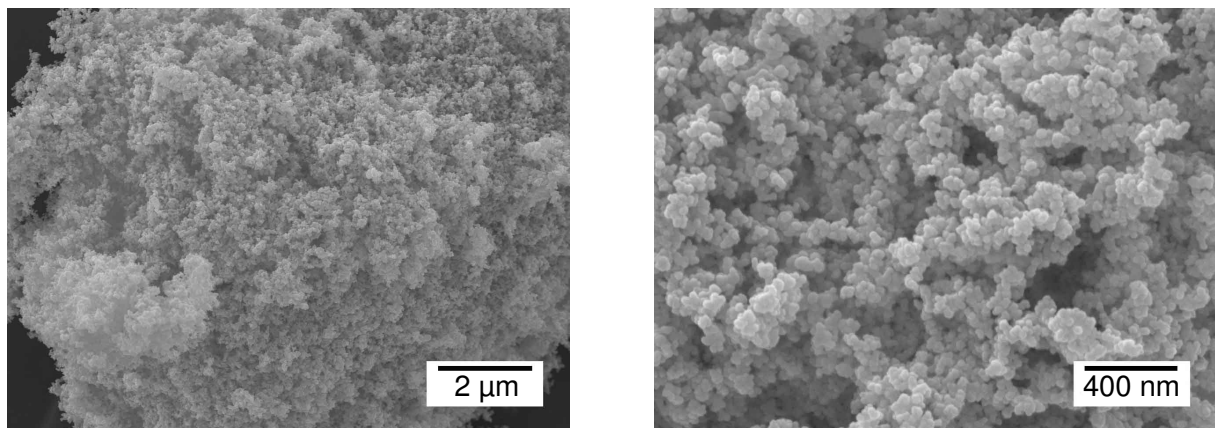


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen des Titannitridpulvers

### 4.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die nähere Betrachtung des Titannitridpulvers im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) in Abbildung 4.2 (a) verdeutlicht, dass die Partikel keine vollkommen sphärische Form aufweisen, sondern unregelmäßig geformt sind, aber auch keine ausgeprägte Ausdehnung in eine Richtung vorliegt. Außerdem liegen die Teilchen nicht separiert vor, sondern sind kettenförmig agglomeriert.

Abbildung 4.2 (b) zeigt ein Titannitridpartikel in sehr hoher Vergrößerung, sodass die Netzebenen sichtbar werden. Ein Ausmessen der Linien ergibt einen Netzebenenabstand von  $d_{\text{NE}} = 0,2499 \text{ nm}$ .

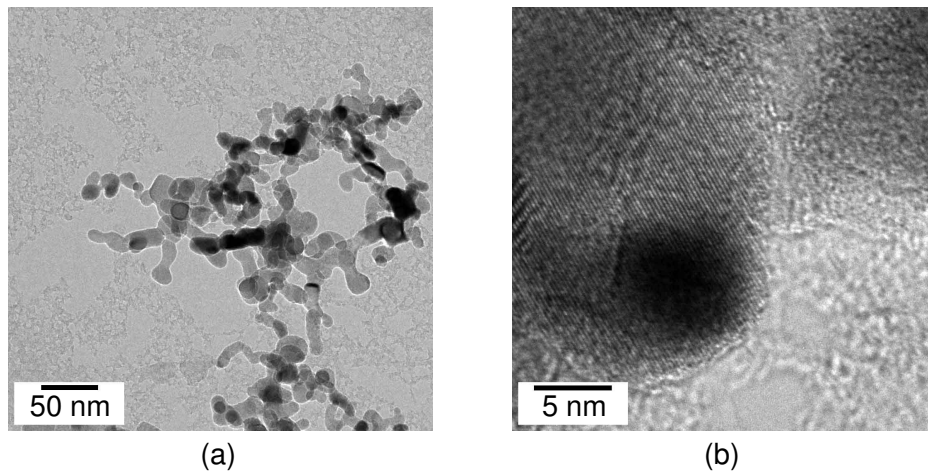


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahmen des Titannitridpulvers

### 4.1.3 Zetapotenzial

Der Verlauf des Zetapotenzials in Abhängigkeit vom pH-Wert ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Wird das Titannitridpulver ohne jegliche Zusätze in Wasser dispergiert, so stellt sich ein pH-Wert von 8,15 ein. Das Zetapotenzial beträgt im Ausgangszustand dann -11 mV. Durch die Zugabe des Tetramethylammoniumhydroxids (TMAH) nimmt der Wert zunächst nur langsam ab und fällt dann bei einem pH-Wert über 11 sehr stark auf -45 mV ab. Die Zugabe von Salzsäure (HCl) verändert das Zetapotenzial anfangs nur minimal. Bei einem pH-Wert niedriger als 4 nimmt das Potenzial dann deutlicher zu und steigt bis auf 10 mV an. Der isoelektrische Punkt (IEP) liegt bei einem pH-Wert von 3,7.

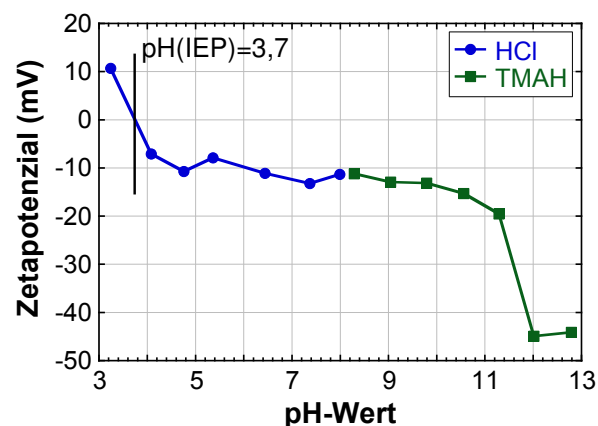


Abbildung 4.3: Zetapotenzial des Titannitridpulvers in Wasser

#### 4.1.4 BET-Messung der Oberfläche

Die Messung der BET-Oberfläche des Titannitridpulvers ergab für die erste Probe einen Wert von  $70,5 \text{ m}^2/\text{g}$  im Bereich von  $p/p_0 = 0,1$  bis  $0,3$  bei einem Korrelationskoeffizienten von  $0,999694$  und für die zweite Probe  $66,6 \text{ m}^2/\text{g}$  im Bereich von  $p/p_0 = 0,1$  bis  $0,3$  bei einem Korrelationskoeffizienten von  $0,999805$ .

#### 4.1.5 XRD-Messung

In Abbildung 4.4 ist das Ergebnis der XRD-Analyse der beiden Titannitridpulverproben zu sehen. Die Spektren der beiden Chargen stimmen überein. Zum Vergleich sind die Positionen der Peaks des Titannitrids aus der Datenbank ins Diagramm eingetragen.

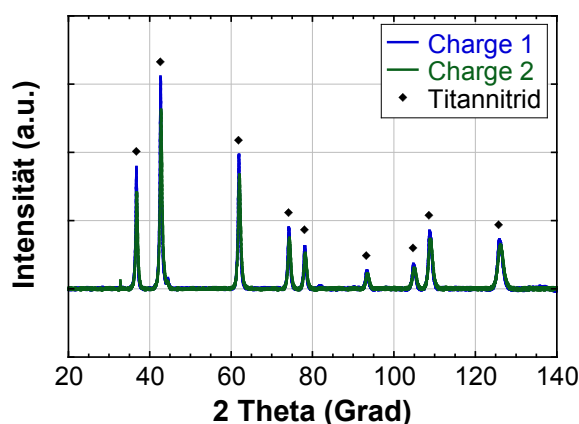


Abbildung 4.4: XRD-Messung der beiden verwendeten Chargen an Titannitridpulver

## 4.2 Reproduzierbarkeit der spektroskopischen Messungen

Die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe wurde an verschiedenen UV-Vis-NIR-Spektrometern vermessen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.5 zu sehen. Die Daten wurden aus mehreren Messungen gemittelt. Die Kurve (c) der Messung am Varian Cary 5E, das auch zur Vermessung der Proben in dieser Arbeit verwendet wurde, zeigt eine etwas geringere Reflektivität, also höhere Absorption, als die Messungen an den beiden anderen Spektrometern.

Der Vergleich des nachgemessenen Spektrums der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe mit denen aus der Literatur ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Für die Messung an der vorliegenden mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe ergibt sich für das hier gezeigte Spektrum eine Absorption von  $\alpha = 0,964$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,059$ . Werden die eingelesenen Daten von (b) ins Berechnungsprogramm eingegeben, so ergibt sich eine Absorption von  $\alpha = 0,934$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,044$ . Für (c) wird in [104] die gemessene Absorption mit  $\alpha = 0,948$  bis  $0,950$  und die Emission mit  $\varepsilon = 0,059$  bis  $0,061$  angegeben.

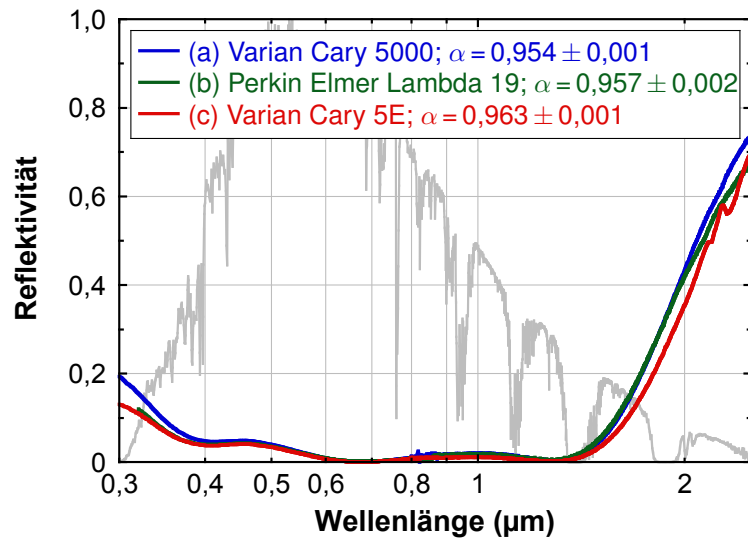


Abbildung 4.5: Spektrum der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe gemessen an einem (a) Varian Cary 5000, (b) Perkin Elmer Lambda 19 und (c) Varian Cary 5E

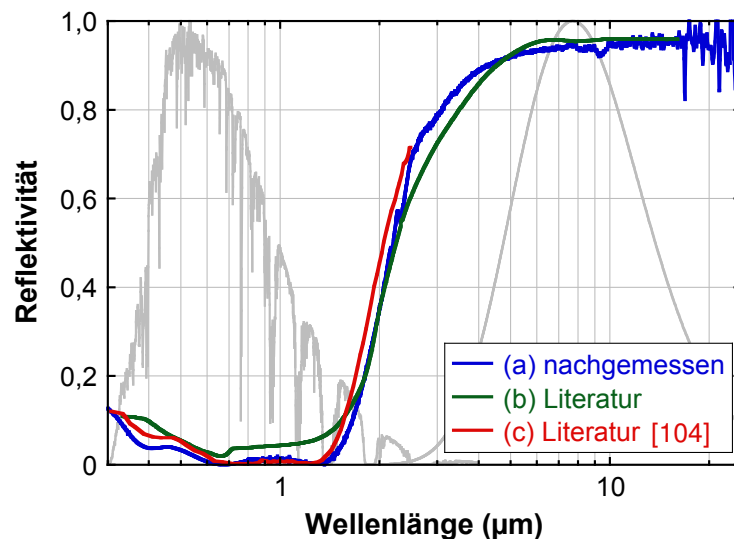


Abbildung 4.6: Spektrum der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe (a) am Varian Cary 5E gemessen, (b) mit Werten aus der Literatur [www.alanod-solar.com] und (c) mit Werten aus [104]

Vor Beginn jeder Messreihe am UV-Vis-NIR- und FTIR-Spektrometer wurde die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe gemessen und mit den bisherigen Messungen verglichen. Daraus ergab sich für die vorliegende Probe eine durchschnittliche Absorption von  $\alpha = 0,963 \pm 0,001$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,059 \pm 0,004$ .

Wurde die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe um 90° gedreht ins Spektrometer eingesetzt und vermessen, so ergab sich eine Absorption von  $\alpha = 0,960 \pm 0$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,054 \pm 0,002$ .

### 4.3 Charakterisierung der Substrate

Da die Eigenschaften der beschichteten Proben unmittelbar von den Eigenschaften der Substrate geprägt werden, wurden die verwendeten Aluminiumbleche zunächst im Lichtmikroskop betrachtet. Die schon visuell zu erkennende Struktur der gebürsteten Oberfläche tritt in Abbildung 4.7 deutlich hervor. Eine eingehendere Betrachtung der Substrate erfolgte am Weißlichtinterferometer. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Die vom Messgerät ermittelte mittlere Rauheit beträgt  $R_a = 0,231 \mu\text{m} \pm 0,112 \mu\text{m}$  und die quadratische Rauheit  $R_{\text{rms}} = 0,292 \mu\text{m} \pm 0,094 \mu\text{m}$ .

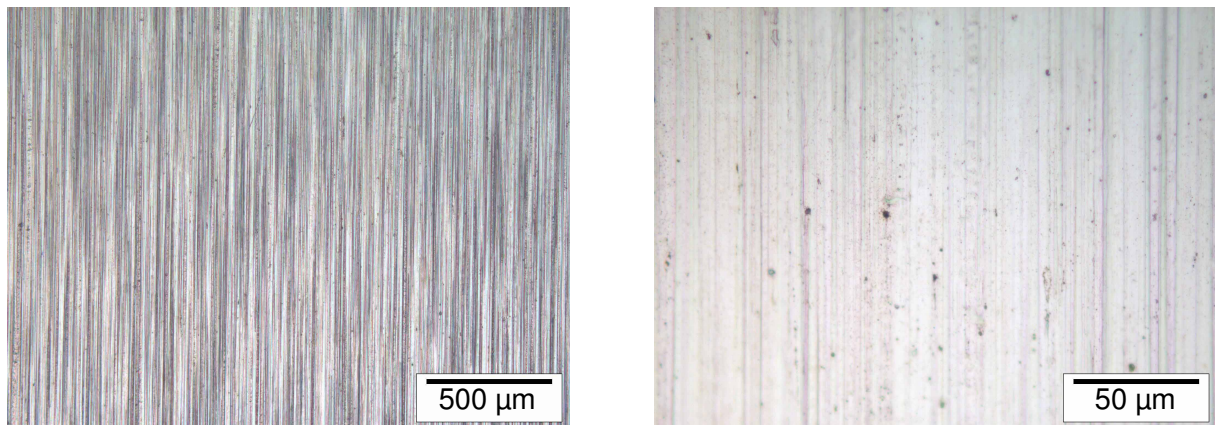


Abbildung 4.7: Oberfläche des Aluminiumsubstrats im Lichtmikroskop

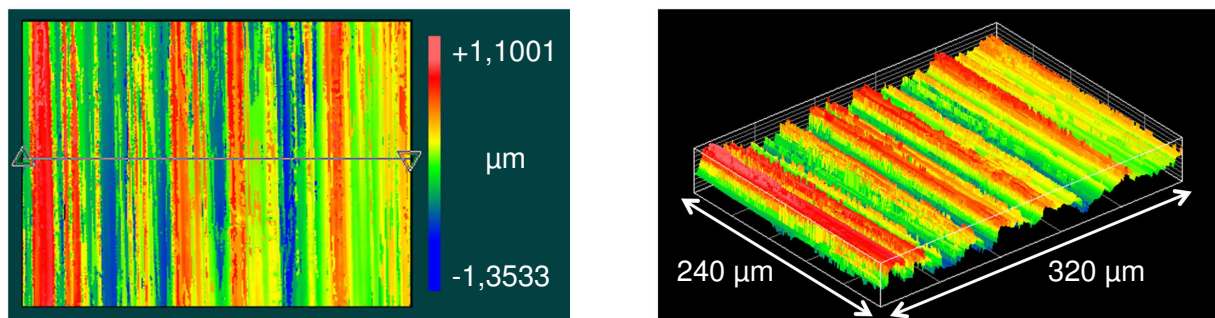


Abbildung 4.8: Oberfläche des Aluminiumsubstrats im Weißlichtinterferometer

Durch die gerichtete Struktur der Oberfläche ergeben sich bei der Messung im FTIR-Spektrometer unterschiedliche Ergebnisse, je nachdem wie der einfallende Messstrahl zum Substrat orientiert ist. Fällt er in einer Ebene ein, die senkrecht zur Bürstrichtung liegt, so ergibt sich eine Emission von  $\varepsilon = 0,043$ . Wird das Substrat dagegen um  $90^\circ$  gedreht und quer vermessen, so beträgt die Emission nur  $\varepsilon = 0,021$ . Abbildung 4.9 zeigt die gemessenen Spektren der beiden Fälle.

Die im Laufe der Zeit durchgeführten Messungen an den gereinigten und unbeschichteten Substraten ergeben eine mittlere Emission von  $\varepsilon = 0,041 \pm 0,003$ .

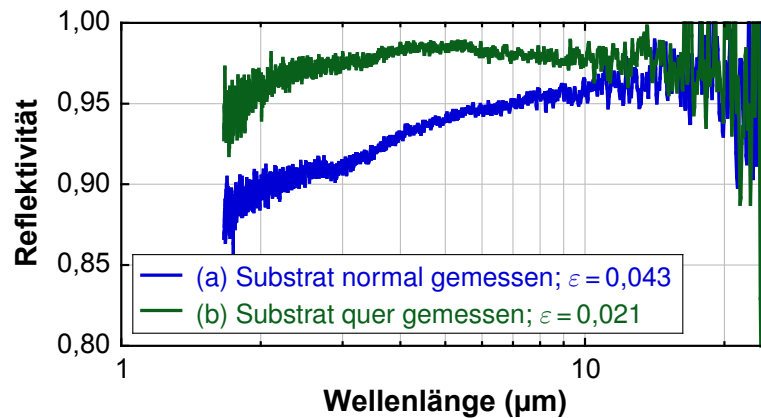


Abbildung 4.9: Spektren des Aluminiumsubstrats bei verschiedenen Messanordnungen: (a) normal, also mit der Bürststruktur senkrecht zur Einfallsebene des Messstrahls und (b) quer dazu

Die Emissionswerte der chemisch vorbehandelten Substrate sind in Abbildung 4.10 zu sehen. Durch die Behandlung mit Natronlauge oder der Kombination aus Natronlauge und Salpetersäure wird eine Verringerung der Emission erreicht. Die niedrigste Emission von  $\varepsilon = 0,035$  ergibt sich beim Eintauchen des Substrats für 30 s in Natronlauge und anschließend für 10 s in Salpetersäure.

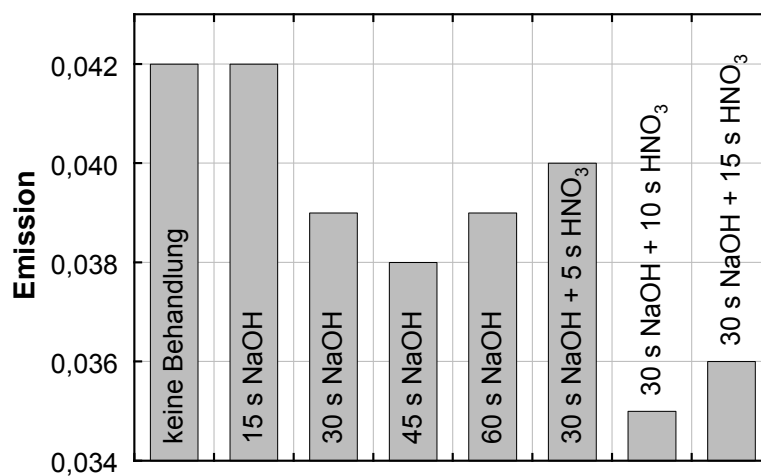


Abbildung 4.10: Emissionswerte der Aluminiumsubstrate nach verschiedenen chemischen Vorbehandlungen mit Natronlauge (NaOH) und Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>)

## 4.4 Charakterisierung des Binders

### 4.4.1 Silicatischer Binder

Nach dem Ausheizen des Ormosol 110 Klarmediums für 30 min bei 180 °C verbleibt ein Feststoffanteil von 12,71 Gew.-%  $\pm$  0,02 Gew.-%. Für das Ormosol ohne Polymer ergibt sich ein Feststoffanteil von 10,33 Gew.-%  $\pm$  0,09 Gew.-%. Ausgehend von diesen Angaben wurden die Bindergehalte der Suspensionen berechnet.

#### Ormosol 110

Abbildung 4.11 zeigt die Emissionswerte der Proben, die mit der Mischung aus Ormosol 110 Klarmedium und Ethanol bei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt worden sind. Zusätzlich ist die gravimetrisch bestimmte Schichtdicke aufgetragen. Sie nimmt mit der Ziehgeschwindigkeit zu. Die Proben mit einer Ziehgeschwindigkeit von Null entsprechen den unbeschichteten Aluminiumsubstraten. Bei einer geringen Schichtdicke von 40 nm ist die Emission mit  $\varepsilon = 0,040 \pm 0,001$  nur geringfügig höher als die des unbeschichteten Substrats mit  $\varepsilon = 0,039 \pm 0,001$ . Steigt die Schichtdicke auf etwas über 100 nm an, so beträgt die Emission  $\varepsilon = 0,043 \pm 0,001$  und liegt damit um 0,004 über der Ausgangsemission.

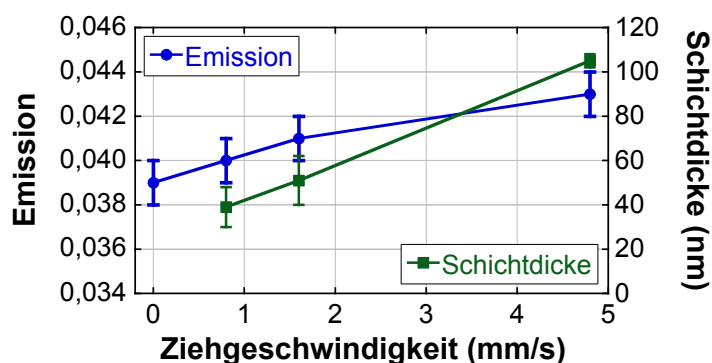


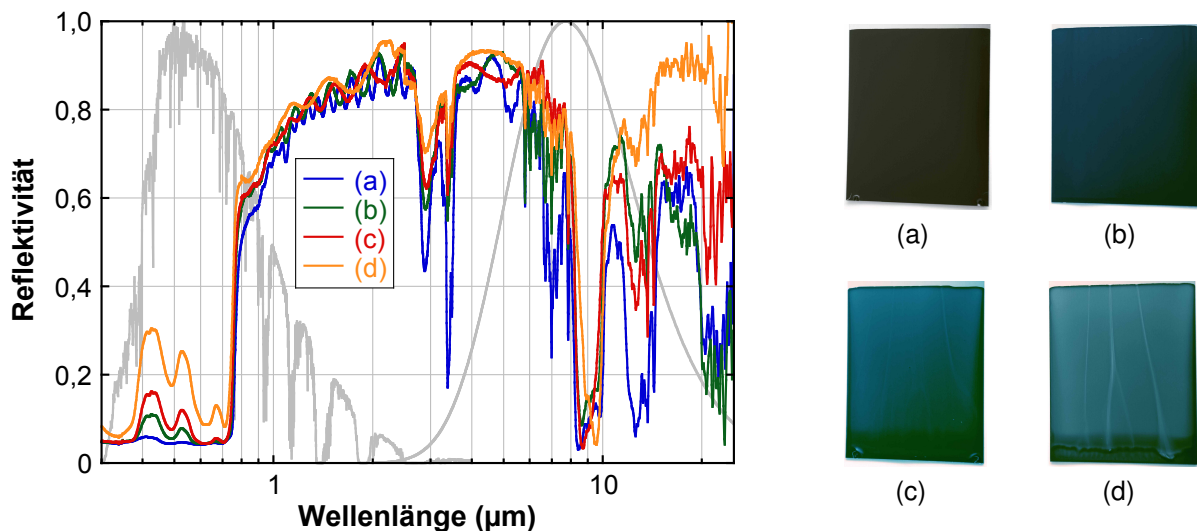
Abbildung 4.11: Emissionswerte der unbeschichteten Aluminiumsubstrate und mit Ormosol 110 Klarmedium-Beschichtung bei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten sowie die zugehörigen Schichtdicken

#### Ormosol Blau

In Abbildung 4.12 sind die Spektren und Fotografien der Proben zu sehen, die mit Ormosol Blau beschichtet worden sind. Die zugehörigen Werte für Schichtdicke sowie Absorption und Emission sind ebenfalls aufgeführt. Probe (a) ist mit einer Schichtdicke von  $d = 4,29 \mu\text{m}$  sehr dick und zeigt eine dunkelblaue Färbung. Probe (d) ist mit



$d = 0,96 \mu\text{m}$  dünner, wobei die Färbung in ein helleres Blau übergeht. Die Absorptionwerte variieren von  $\alpha = 0,564$  für die dünnste bis  $\alpha = 0,666$  für die dickste Schicht. Die Emissionswerte nehmen mit der Schichtdicke von  $\varepsilon = 0,306$  bis auf  $\varepsilon = 0,563$  zu. Die Spektren zeigen ausgeprägte Absorptionsbanden bei etwa  $3 \mu\text{m}$  und  $3,3 \mu\text{m}$ , sowie im Bereich von  $8 \mu\text{m}$  bis  $10 \mu\text{m}$ . Die Schichten zeigen qualitative Mängel. So sind beispielsweise bei den dünneren Schichten einige Schlieren zu erkennen.



Probe	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	Absorption $\alpha$	Emission $\varepsilon$
(a)	4,29	0,666	0,563
(b)	2,20	0,639	0,422
(c)	1,70	0,627	0,409
(d)	0,96	0,564	0,306

Abbildung 4.12: Spektren und Fotos der Proben, die mit Ormosol Blau beschichtet wurden, sowie deren berechneten Schichtdicken  $d$  und Absorptions- und Emissionswerte

#### 4.4.2 Polysilazan

Abbildung 4.13 zeigt die Spektren sowie die berechneten Emissionswerte der mit tutoProm<sup>®</sup> matt HD beschichteten Proben. Für die dünnste Probe, die mit  $0,2 \text{ mm/s}$  gezogen wurde, ergibt sich eine Emission von  $\varepsilon = 0,044$ . Werden die Schichten dicker, so sind die Absorptionsbanden deutlicher ausgeprägt und die Emission steigt auf  $\varepsilon = 0,077$  an.

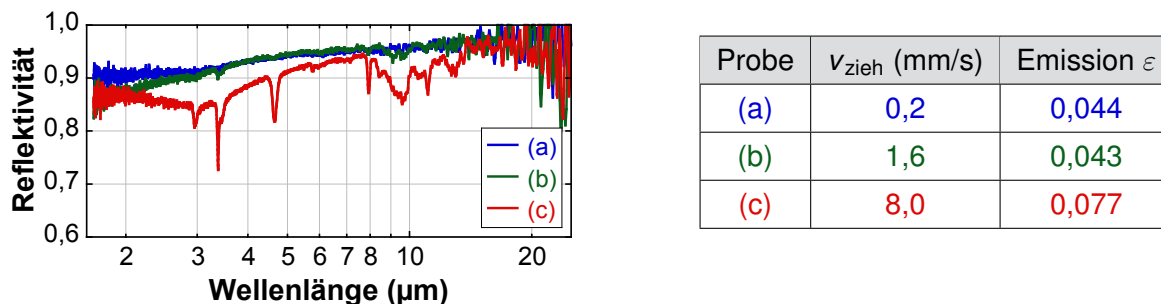


Abbildung 4.13: Spektren und Emissionswerte der Proben, die mit tutoProm® matt HD bei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten  $v_{\text{zieh}}$  beschichtet wurden

#### 4.4.3 Polysiloxan

Das Polysiloxan LA-B 1370 wurde ebenfalls auf seine Eignung als Binder hin untersucht. Die aufgenommenen Spektren sowie die berechneten Emissionen und Schichtdicken für die bei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten hergestellten Proben sind in Abbildung 4.14 zu sehen. In den Spektren zeigen sich zahlreiche Absorptionsbanden, deren Ausprägung mit steigender Ziehgeschwindigkeit zunimmt. Bei der verwendeten Verdünnung des Silikons ergibt sich auch bei geringen Ziehgeschwindigkeiten von 0,2 mm/s noch eine Schichtdicke von 595 nm. Die Emission beträgt für diese Schicht  $\varepsilon = 0,127$ . Für die mit  $4415 \text{ nm} \pm 32 \text{ nm}$  dickste Schicht wurde eine Emission von  $\varepsilon = 0,500 \pm 0,001$  gemessen.

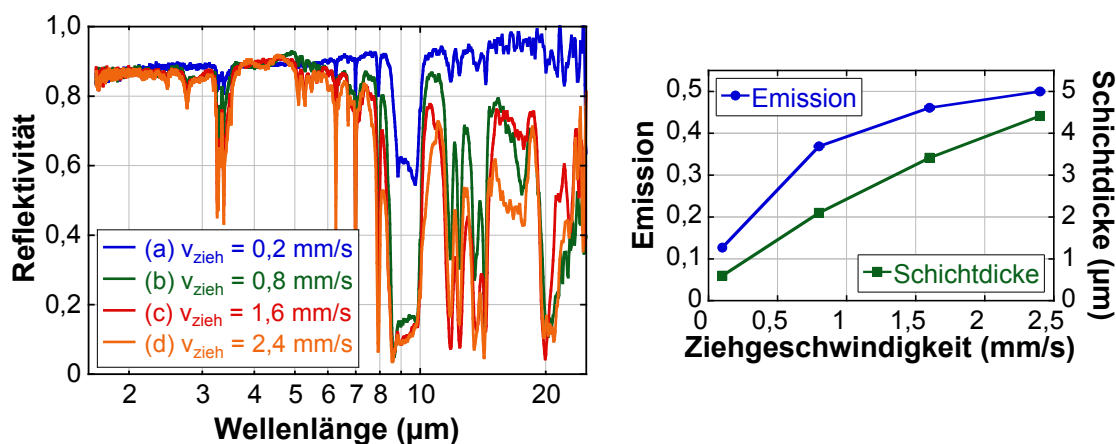


Abbildung 4.14: Spektren, sowie Emissionswerte und Schichtdicken der Proben mit LA-B 1370-Beschichtung bei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten  $v_{\text{zieh}}$

In Abbildung 4.15 ist ein Vergleich der Spektren der vier verschiedenen Binder zu sehen. Für die beiden Proben, die mit Ormosol 110 und tutoProm<sup>®</sup> matt HD beschichtet wurden, liegen keine Werte der Schichtdicke vor. Die beiden anderen Proben weisen eine Schichtdicke zwischen 4,3  $\mu\text{m}$  und 4,4  $\mu\text{m}$  auf. Alle vier zeigen ausgeprägte Absorptionsbanden in dem für die Emission entscheidenden Wellenlängenbereich von  $\lambda > 2,5 \mu\text{m}$ . Vor allem bei 8,4  $\mu\text{m}$  bis 9,8  $\mu\text{m}$  und bei 12,5  $\mu\text{m}$  ist die Reflektivität sehr gering.

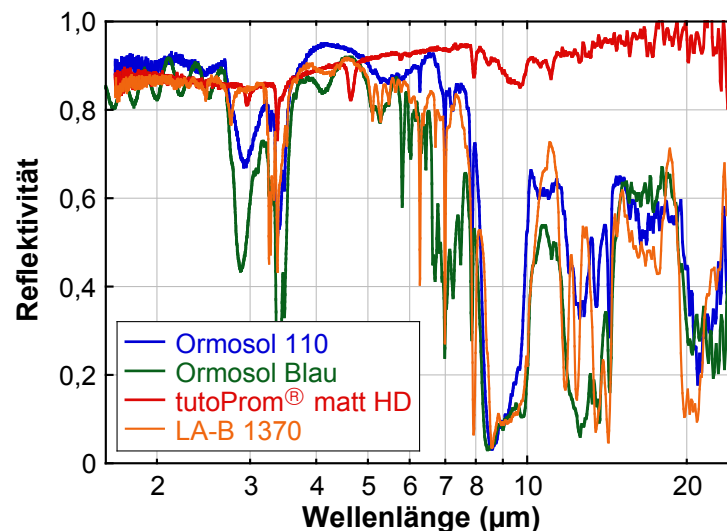


Abbildung 4.15: Vergleich der Spektren des silicatischen Binders Ormosol 110 Klarmedium und Ormosol Blau, des Polysilazans tutoProm<sup>®</sup> matt HD sowie des Silikons LA-B 1370

## 4.5 Schichtdickenbestimmung

In Abbildung 4.16 sind die Aufnahmen einer eingebetteten und polierten Probe von der Seite am Rasterelektronenmikroskop gezeigt. Die Absorberschicht selbst ist nicht mehr zu sehen, nur ein Spalt, in dem sich ursprünglich die Schicht befunden hat. Dabei fällt auf, dass die Dicke dieses Spalts und somit der Schichtdicke von einer Messstelle zur nächsten stark variiert. An der Messstelle in (a) beträgt sie zum Beispiel  $d = 276 \text{ nm}$ , in (b) dagegen  $d = 1,68 \mu\text{m}$ . Im Mittel ergibt sich eine Schichtdicke von  $d = 903 \text{ nm} \pm 499 \text{ nm}$ .

In Abbildung 4.12 sind im Wellenlängenbereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 3  $\mu\text{m}$  Interferenzen (Fringes) zu erkennen, aus denen sich mit Hilfe von Gleichung 3.2 die Schichtdicken berechnen lassen. Zunächst wurde aus der Formel mit Hilfe der gravimetrisch bestimmten Schichtdicken der mittlere Brechungsindex der Schicht zu  $n = 2,42 \pm 0,09$  berechnet. Damit ergeben sich dann die in Tabelle 4.1 aufgeführten Schichtdicken, die insgesamt etwas unter den gravimetrisch bestimmten liegen.

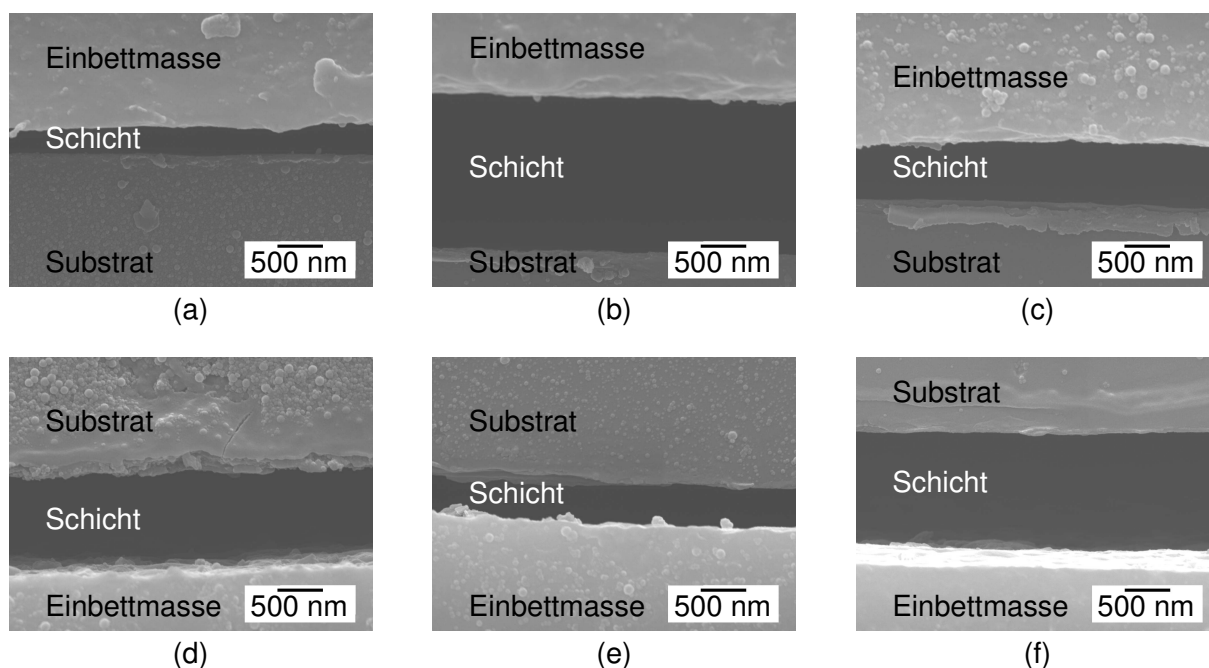


Abbildung 4.16: REM-Aufnahmen einer polierten Probe an verschiedenen Stellen

Tabelle 4.1: Vergleich der gravimetrisch berechneten Schichtdicken  $d_{\text{gravim.}}$  und der über die Interferenzen aus Abbildung 4.12 bestimmten Schichtdicken  $d_{\text{Fringes}}$ 

Probe	$d_{\text{gravim.}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{\text{Fringes}}$ ( $\mu\text{m}$ )
(a)	4,29	4,07
(b)	2,20	2,19
(c)	1,70	1,72
(d)	0,96	0,99

## 4.6 Elektrostatisch stabilisierte Suspensionen

Die Stabilisierung der Titanitridpartikel in der Suspension erfolgte zunächst elektrostatisch durch die Zugabe von TMAH. Als Binder wurde Ormosol 110 Klarmedium verwendet. Die Ergebnisse der Charakterisierung der Suspensionen sowie der über Dip Coating hergestellten Schichten werden im Folgenden vorgestellt.

### 4.6.1 Viskosität und Schichtdicke

Abbildung 4.17 zeigt das Ergebnis der Viskositätsmessung verschiedener Suspensionen mit konstantem Binder- aber variierendem Titanitridgehalt. Bei Scherraten bis etwa  $10 \text{ s}^{-1}$  lag das gemessene Drehmoment unterhalb des minimal nötigen Wertes. Die Kurven in diesem Bereich sind daher grau dargestellt. Bei ausreichend hohen Scher-

raten ist zu erkennen, dass eine Erhöhung des Titanitridgehaltes von 1 Gew.-% auf 4 Gew.-% kaum Einfluss auf die Viskosität hat. Erst die Suspension mit einem Titanitridanteil von 5 Gew.-% zeigt eine um etwa 2 mPa · s höhere Viskosität.

Der Einfluss des Bindergehaltes bei einem konstanten Titanitridanteil in Abbildung 4.18 ist dagegen deutlicher zu erkennen. Die Suspension mit einem Binderanteil von 3 Gew.-% zeigt eine um etwa 2 mPa · s höhere Viskosität, die mit 5 Gew.-% liegt sogar um 10 mPa · s darüber.

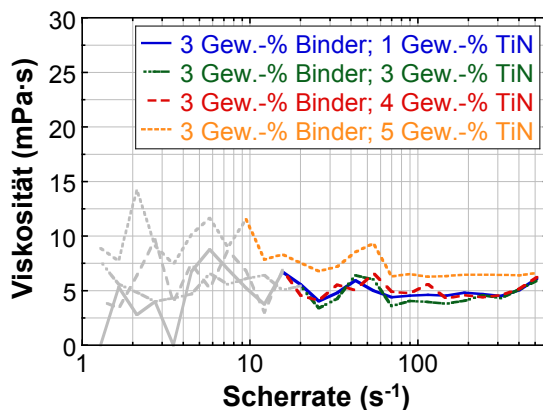


Abbildung 4.17: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate für Suspensionen mit konstantem Binder- und variierendem Titanitridgehalt

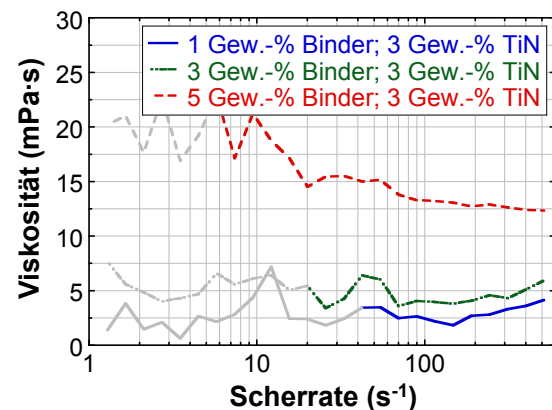


Abbildung 4.18: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate für Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titanitridgehalt

Das unterschiedliche Verhalten der Suspensionen bezüglich der Viskositäten spiegelt sich auch in den berechneten Schichtdicken wieder. Abbildung 4.19 zeigt eine Zunahme der Schichtdicke mit der Ziehgeschwindigkeit. Für die Suspensionen mit einem Titanitridanteil von 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% zeigen sich kaum Unterschiede. Bei 5 Gew.-% lassen sich bei den gleichen Ziehgeschwindigkeiten etwas dickere Schichten erzielen. Bei den Suspensionen mit variierendem Bindergehalt in Abbildung 4.20 tritt der Unterschied deutlicher hervor. Während bei der Suspension mit 1 Gew.-% Binder alle Schichten nicht dicker als 100 nm werden, lassen sich mit einer Suspension mit 5 Gew.-% Binder Schichtdicken bis zu 600 nm erreichen.

#### 4.6.2 Spektroskopie

Die Abhängigkeit der Absorptionwerte von der Schichtdicke für die Suspensionen mit konstantem Binder- aber variierendem Titanitridgehalt sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Zunahme des Titanitridgehaltes von 1 Gew.-% auf 5 Gew.-% bewirkt eine deutliche Steigerung der Absorption. Bei einer berechneten Schichtdicke von beispielsweise 100 nm kann die Absorption von etwa  $\alpha = 0,65$  bei einer Suspension mit 1 Gew.-% Titanitrid durch einen Anstieg des Anteils auf 4 Gew.-% auf einen Wert von

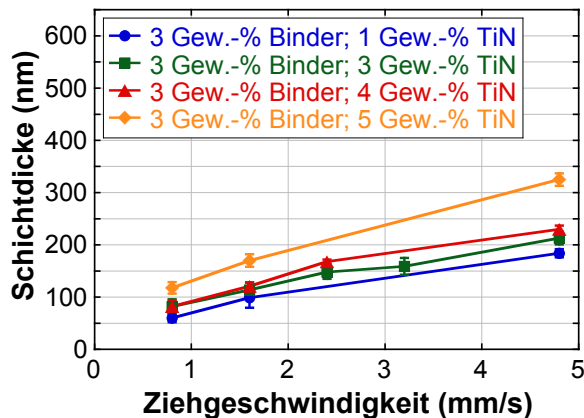


Abbildung 4.19: Abhängigkeit der Schichtdicke der Proben aus Suspensionen mit konstantem Binder- und variierendem Titanitridgehalt von der Ziehgeschwindigkeit

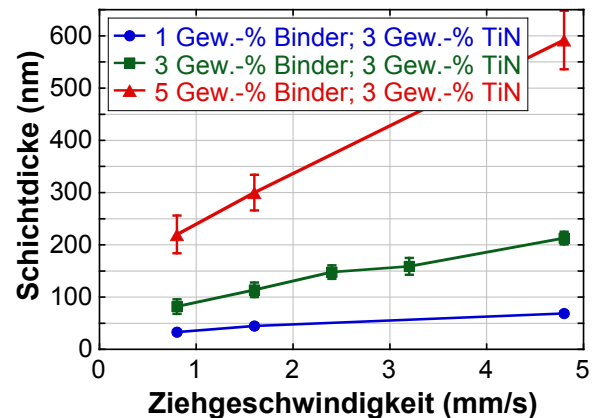


Abbildung 4.20: Abhängigkeit der Schichtdicke der Proben aus Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titanitridgehalt von der Ziehgeschwindigkeit

etwa  $\alpha = 0,90$  gesteigert werden. Bei einer weiteren Zunahme des Titanitridanteils auf 5 Gew.-% wird deutlich, dass eine weitere Erhöhung die Absorption nur noch in geringem Maße steigern kann.

Für die Suspensionen mit einem variierendem Binder- und konstantem Titanitridgehalt zeigt sich in Abbildung 4.22 ein abweichendes Verhalten. Für einen zunehmenden Bindergehalt nimmt zwar der Absorptionswert der Schichten insgesamt zu, wird aber nur eine bestimmte Schichtdicke betrachtet, so ist festzustellen, dass die Absorption für die Proben aus einer Suspension mit geringerem Bindergehalt immer höher ist. Bei einer Schichtdicke von beispielsweise 70 nm bis 80 nm beträgt bei einem Binderanteil von 1 Gew.-% die Absorption  $\alpha = 0,90$  und fällt bei Erhöhung auf 3 Gew.-% auf  $\alpha = 0,80$  ab.

Das Emissionsverhalten der Proben aus Suspensionen mit einem konstanten Binder- und variierendem Titanitridgehalt ist in Abbildung 4.23 zu sehen. Wie bei der Absorption so zeigt sich auch hier eine Zunahme der Emission mit steigendem Titanitridgehalt. Bei kleinen Schichtdicken liegen die Werte noch recht dicht zusammen, der Unterschied wird mit zunehmender Schichtdicke aber immer deutlicher. Bei einer Schichtdicke von etwa 120 nm steigt die Emission von  $\varepsilon = 0,06$  bei einem Titanitridanteil von 1 Gew.-% auf  $\varepsilon = 0,16$  bei einem Titanitridgehalt von 5 Gew.-% an.

Der Verlauf der Emissionswerte für die Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titanitridgehalt in Abbildung 4.24 ähnelt dem der Absorption. Die Emission nimmt mit steigendem Bindergehalt ebenfalls zu. Aber auch hier ist für eine konstante Schichtdicke die Emission einer Probe aus einer Suspension mit einem geringeren Binderanteil höher. So zeigt eine Schicht mit einem Binderanteil von 1 Gew.-% bei einer Schichtdicke von 70 nm bis 80 nm eine Emission von  $\varepsilon = 0,17$  und eine Schicht gleicher Dicke mit 3 Gew.-% Binder eine Emission von nur  $\varepsilon = 0,07$ .

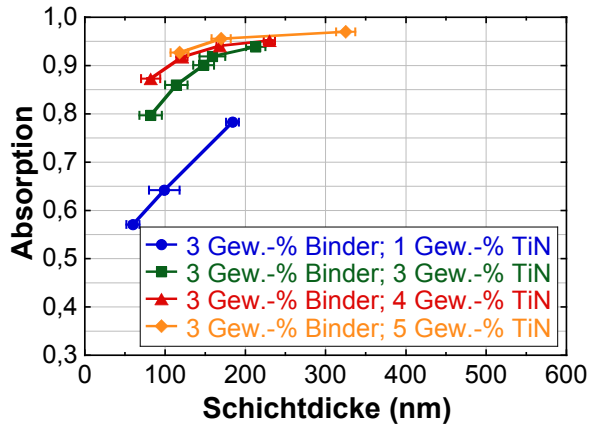


Abbildung 4.21: Absorptionswerte der Proben aus Suspensionen mit konstantem Binder- und variierendem Titannitridgehalt in Abhängigkeit von der Schichtdicke

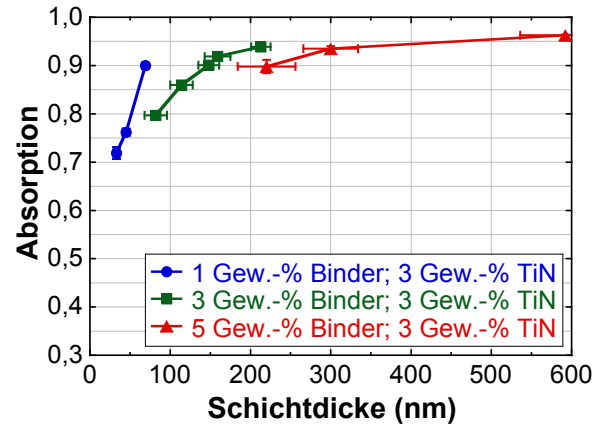


Abbildung 4.22: Absorptionswerte der Proben aus Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titannitridgehalt in Abhängigkeit von der Schichtdicke

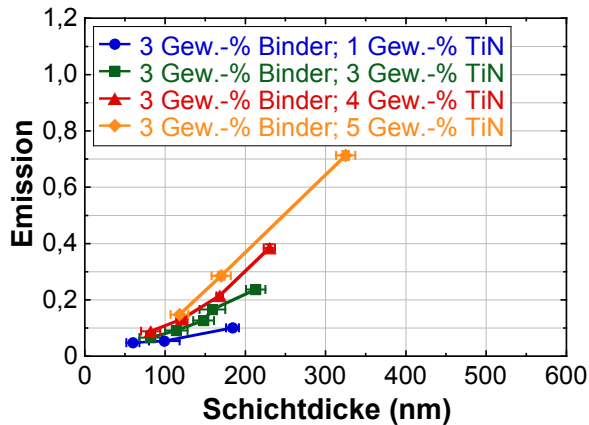


Abbildung 4.23: Emissionswerte der Proben aus Suspensionen mit konstantem Binder- und variierendem Titannitridgehalt in Abhängigkeit von der Schichtdicke

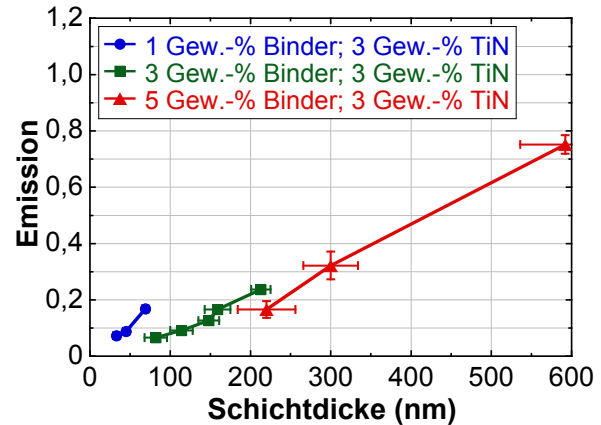


Abbildung 4.24: Emissionswerte der Proben aus Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titannitridgehalt in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 4.25 und 4.26 nochmals die Absorptions- und Emissionswerte für die verschiedenen Suspensionen dargestellt. Zusätzlich sind auch die optischen Eigenschaften der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe angegeben.

Aus der Suspension mit 3 Gew.-% Binder und 5 Gew.-% Titannitrid wurden 3 Proben hergestellt, deren gemessenes und gemittelt Reflexionsspektrum in Abbildung 4.27 zu sehen ist. Um die Probe besser einordnen zu können, ist zusätzlich das gemessene Spektrum der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe dargestellt. Im Wellenlängenbereich unterhalb von 2,5  $\mu\text{m}$  zeigen beide Kurven die gewünschte niedrige Reflektivität, das heißt eine hohe Absorption. Mit zunehmender Wellenlänge steigen die Werte an, was dann im infraroten Wellenlängenbereich oberhalb von 2,5  $\mu\text{m}$  zur geforderten Refle-

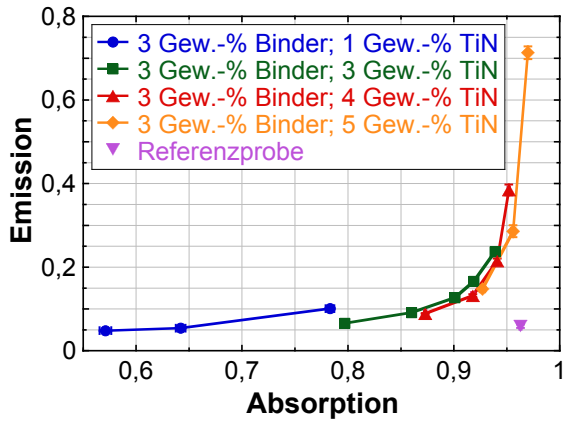


Abbildung 4.25: Absorptions- und Emissionswerte der Proben aus Suspensionen mit konstantem Binder- und variierendem Titannitridgehalt

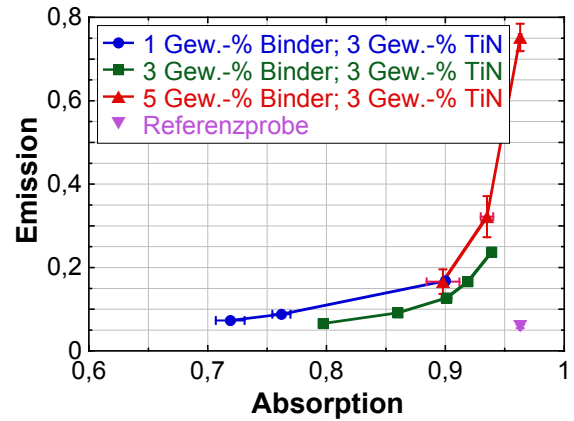


Abbildung 4.26: Absorptions- und Emissionswerte der Proben aus Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titannitridgehalt

xion führt. Im Bereich bis 2,5  $\mu\text{m}$  liegt die Probe aus der elektrostatisch stabilisierten Suspension oberhalb der Referenzprobe und zeigt somit mit  $\alpha = 0,927 \pm 0,003$  einen geringeren Wert für die Absorption. Da dann der Anstieg zu höheren Wellenlängen hin flacher als bei der Referenzprobe verläuft, ist auch die Emission mit  $\varepsilon = 0,148 \pm 0,004$  höher.

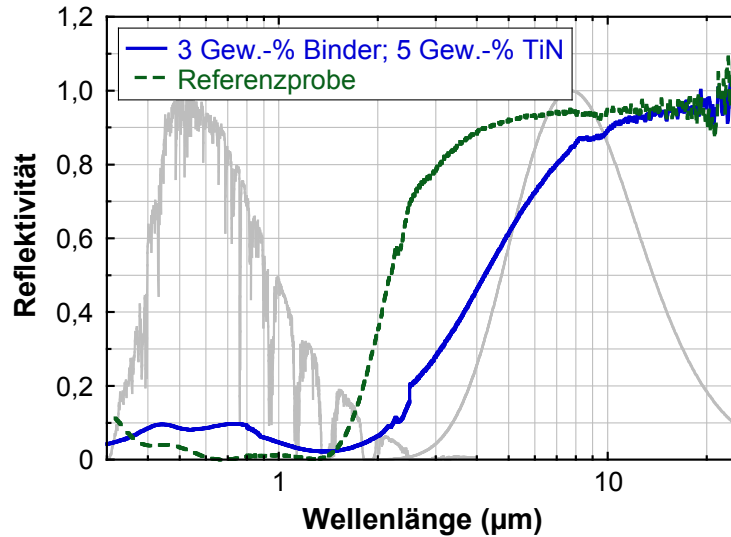


Abbildung 4.27: Gemitteltetes Reflexionsspektrum der Proben aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen mit den besten Absorptions- und Emissionswerten und das Spektrum der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe



### 4.6.3 REM-Aufnahmen

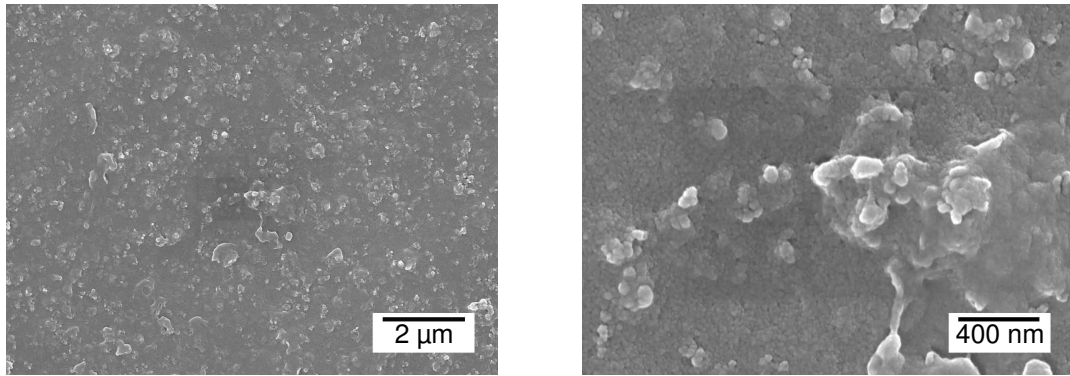
Der Einfluss der Suspensionszusammensetzung auf die Morphologie der Schichten wurde im Rasterelektronenmikroskop untersucht. In Abbildung 4.28 sind die Aufnahmen vier verschiedener Proben in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Mit zunehmendem Titanitridgehalt, das heißt in der Bildfolge von oben nach unten, wird aus einer fast dichten Schicht eine sehr poröse Struktur.

Bei einem variierenden Binder- und konstantem Titanitridanteil in Abbildung 4.29 ist ebenfalls zu erkennen, dass ein geringer Binderanteil zu einer sehr offenporigen Morphologie führt. Die agglomerierten Titanitridpartikel bilden keine geschlossene Schicht, sondern sind ungleichmäßig auf dem Aluminiumblech verteilt. An einigen Stellen befindet sich gar keine Schicht auf dem Substrat. Bei einem mittleren Bindergehalt von 3 Gew.-% finden sich nur noch wenige freie Stellen in der Schichtstruktur. Bei einer Erhöhung des Binderanteils auf 5 Gew.-% zeigt sich schließlich eine nahezu geschlossene Schicht. Darüber hinaus sind die Pulverpartikel durch den sie umgebenden Binder kaum noch im Einzelnen zu erkennen.

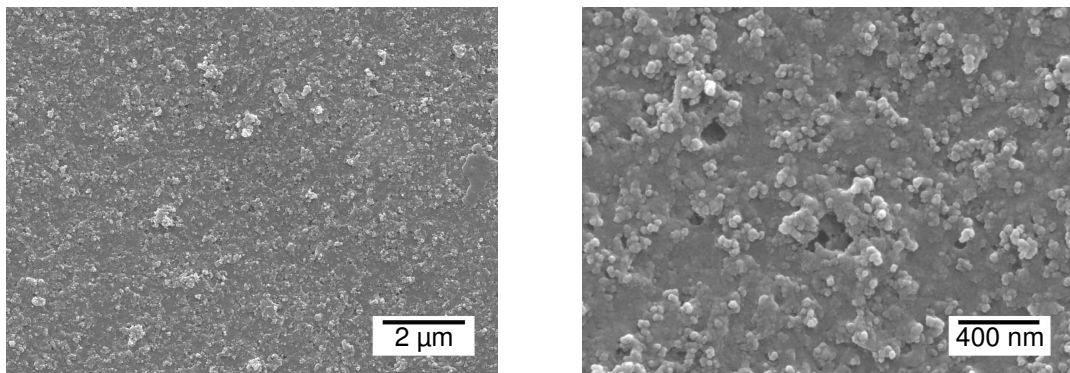
### 4.6.4 Fotos

Nach der Herstellung wurden die Proben aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen fotografiert. In Abbildung 4.30 sind die Schichten mit unterschiedlichem Titanitridgehalt zu sehen. Alle Proben weisen eine nahezu gleiche Schichtdicke um 114 nm auf. Dennoch erscheint die Probe aus der Suspension mit nur 1 Gew.-% Titanitrid deutlich heller als die übrigen Proben. Sie zeigt auch die geringsten Werte bei der Absorption und Emission. Bei den Schichten in Abbildung 4.31 ist trotz eines unterschiedlichen Bindergehalts kein großer Unterschied zu erkennen. Hier variieren aber auch die Schichtdicken mit 73 nm bis 179 nm deutlich stärker.

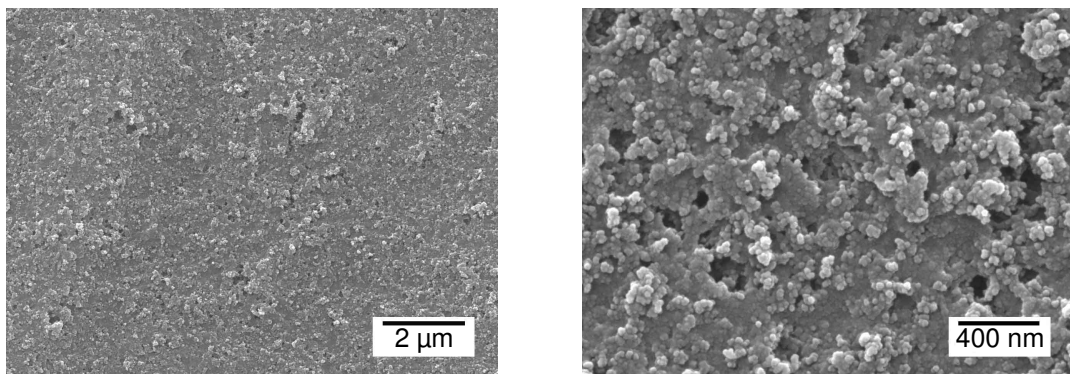
Bei allen Schichten ist am unteren Rand ein dunklerer Streifen zu erkennen, der in seiner Ausprägung von Probe zu Probe leicht variiert. Bei den Proben in Abbildung 4.30 (a) und (d) zeigen sich Stellen, die nicht ausreichend von der Suspension benetzt worden sind und als dünne helle Streifen sichtbar sind.



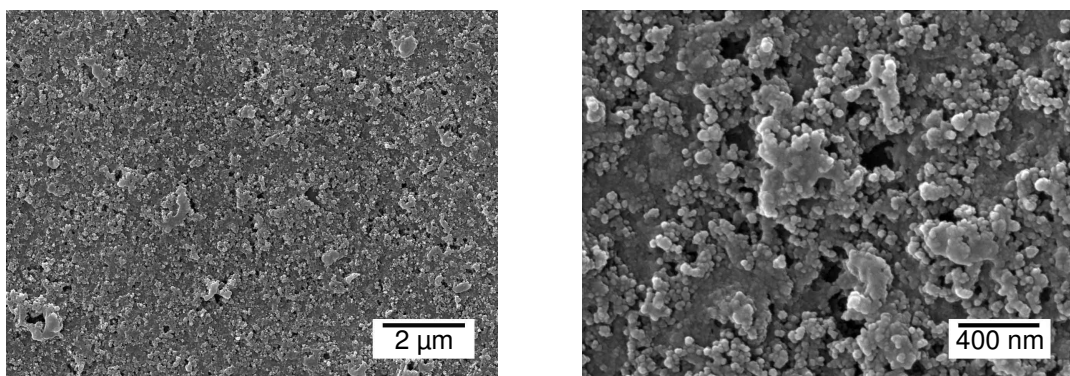
(a) 3 Gew.-% Binder und 1 Gew.-% TiN bzw. 1,13 Vol.-% Binder und 0,16 Vol.-% TiN



(b) 3 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN bzw. 1,14 Vol.-% Binder und 0,48 Vol.-% TiN

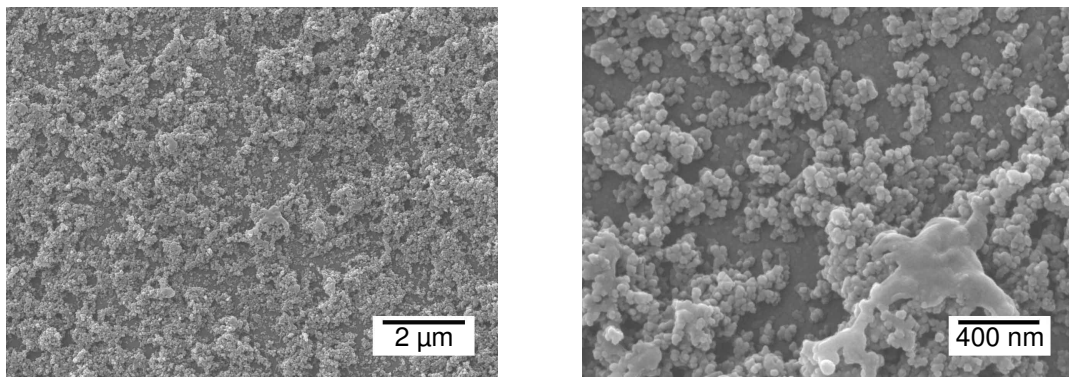


(c) 3 Gew.-% Binder und 4 Gew.-% TiN bzw. 1,17 Vol.-% Binder und 0,65 Vol.-% TiN

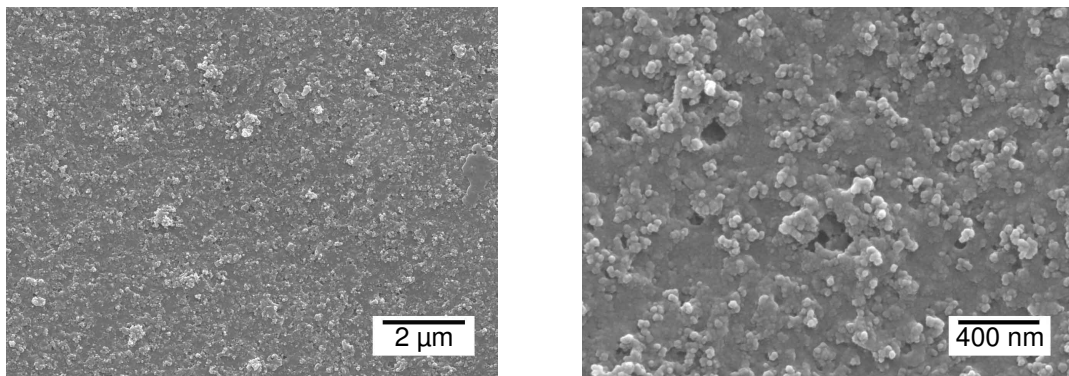


(d) 3 Gew.-% Binder und 5 Gew.-% TiN bzw. 1,17 Vol.-% Binder und 0,82 Vol.-% TiN

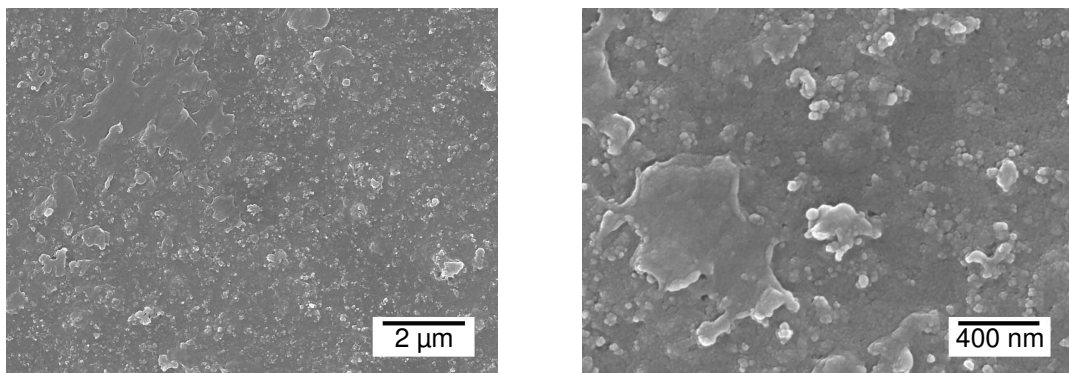
Abbildung 4.28: REM-Aufnahmen der Proben aus elektrostatisch stabilisierten Suspensionen mit konstantem Binder- und variierendem Titannitridgehalt



(a) 1 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN bzw. 0,38 Vol.-% Binder und 0,48 Vol.-% TiN



(b) 3 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN bzw. 1,14 Vol.-% Binder und 0,48 Vol.-% TiN



(c) 5 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN bzw. 1,93 Vol.-% Binder und 0,49 Vol.-% TiN

Abbildung 4.29: REM-Aufnahmen der Proben aus elektrostatisch stabilisierten Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titannitridgehalt

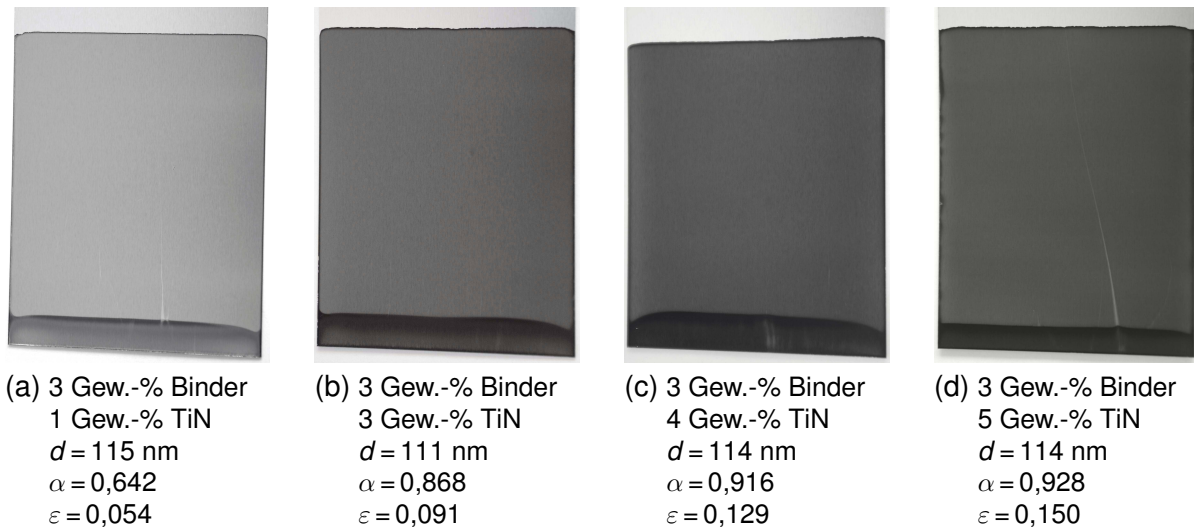


Abbildung 4.30: Fotografien der Proben mit konstantem Binder- und variierendem Titannitridgehalt mit zugehöriger Suspensionszusammensetzung und berechneter Schichtdicke  $d$ , sowie Absorptionswert  $\alpha$  und Emissionswert  $\epsilon$

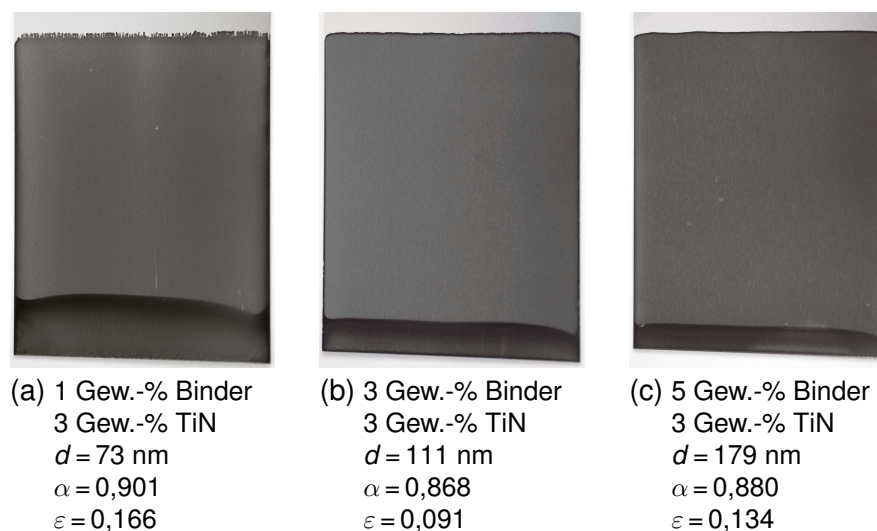


Abbildung 4.31: Fotografien der Proben mit variierendem Binder- und konstantem Titannitridgehalt mit zugehöriger Suspensionszusammensetzung und berechneter Schichtdicke  $d$ , sowie Absorptionswert  $\alpha$  und Emissionswert  $\epsilon$

#### 4.6.5 Ausheizen mit dem Laser

Die Proben, die aus einer Suspension mit 3 Gew.-% Binder und 4 Gew.-% TiN hergestellt worden sind, wurden mit verschiedenen Laserleistungen  $P$  behandelt. Dabei wurde auch die Scangeschwindigkeit, das heißt die Geschwindigkeit, mit der der Laserstrahl über die Probe geführt wird, variiert. Abbildung 4.32 zeigt die Absorptions- und Emissionswerte einiger Proben vor und nach der Laserbehandlung beispielhaft für eine Laserleistung von  $P = 60 \text{ W}$  bzw. eine Laserintensität von  $6955 \text{ W/cm}^2$ . Die Absorption nimmt leicht zu, wobei der Einfluss für die geringen Scangeschwindigkeiten,

das heißt für längere Einwirkzeiten der Laserstrahlung, größer ist. Eine Korrelation zwischen der Emission der Proben und Laserbehandlung lässt sich nicht feststellen. Die Änderungen sowohl der Absorption als auch der Emission sind insgesamt betrachtet nur sehr gering. Für Versuche mit einer Laserleistung von  $P = 20 \text{ W}$  konnte ebenfalls keinerlei Einfluss der Behandlung auf die Eigenschaften festgestellt werden, so dass die Daten hier nicht im Einzelnen aufgeführt werden.

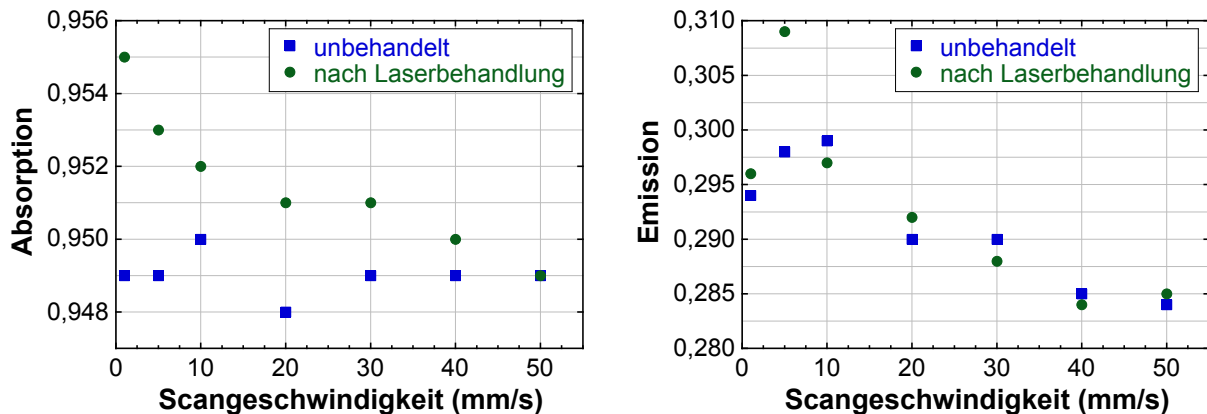


Abbildung 4.32: Absorptions- und Emissionswerte der Proben vor und nach der Laserbehandlung bei  $P = 60 \text{ W}$  in Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit

Die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigen für die unbehandelten, für die bei Raumtemperatur über mehrere Wochen gelagerten und für die mit dem Laser behandelten Proben keinerlei Unterschiede in der Morphologie. Bei der Probe, die mit einer Laserleistung von  $P = 60 \text{ W}$  und einer Scangeschwindigkeit von  $1 \text{ mm/s}$  behandelt wurde, war visuell an einigen Stellen eine weißliche Verfärbung der Schicht zu erkennen. Daher wurde ein solcher Bereich im REM genauer untersucht. Abbildung 4.33 zeigt die Übersicht dieser Stelle, die einzelnen Bereiche sind dann in Abbildung 4.34 vergrößert dargestellt. Bereich (A) entspricht in der Struktur der unbehandelten Schicht. In Bereich (B) wird diese dann von einer anderen, sehr offenporigen und netzartigen Struktur überlagert, die im Bereich (C) die gesamte Schicht dominiert. Eine Annäherung an das Zentrum dieses Details bringt eine weitere Änderung der Gefügestruktur im Bereich (D). Hier liegen sehr grobe Partikel vor, deren Größe im Bereich (E) noch zunimmt. Im eigentlichen Zentrum, dem Bereich (F) lässt sich in der vorliegenden Vergrößerung keinerlei Struktur mehr ausmachen. Das Ergebnis der Analyse der Elementverteilung innerhalb des betrachteten Bereichs ist in Abbildung 4.35 zu sehen. Im Zentrum des auffälligen Details wird lediglich Aluminium detektiert. Ringsherum gibt es eine Anhäufung von Silicium und Sauerstoff, aber kein Aluminium. Titan ist außer direkt im Zentrum im betrachteten Bereich gleichmäßig verteilt.

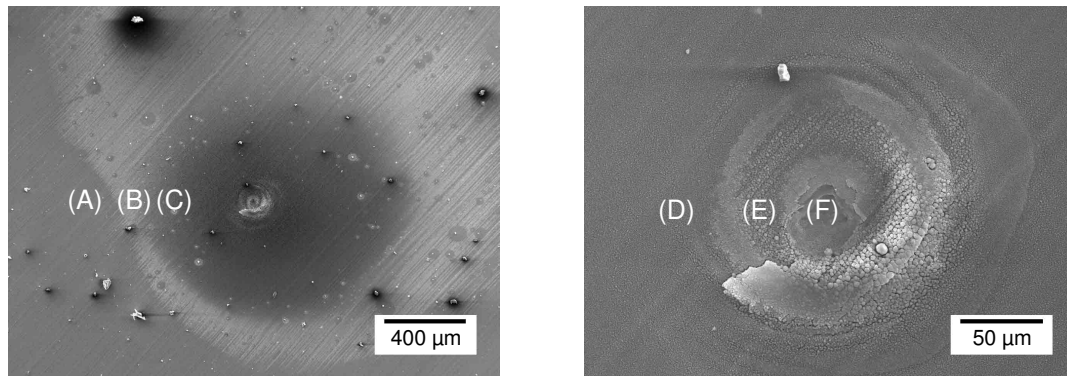


Abbildung 4.33: REM-Aufnahmen eines Bereichs, der von der Laserstrahlung verändert worden ist; die Bereiche (A) bis (F) sind in Abbildung 4.34 vergrößert dargestellt

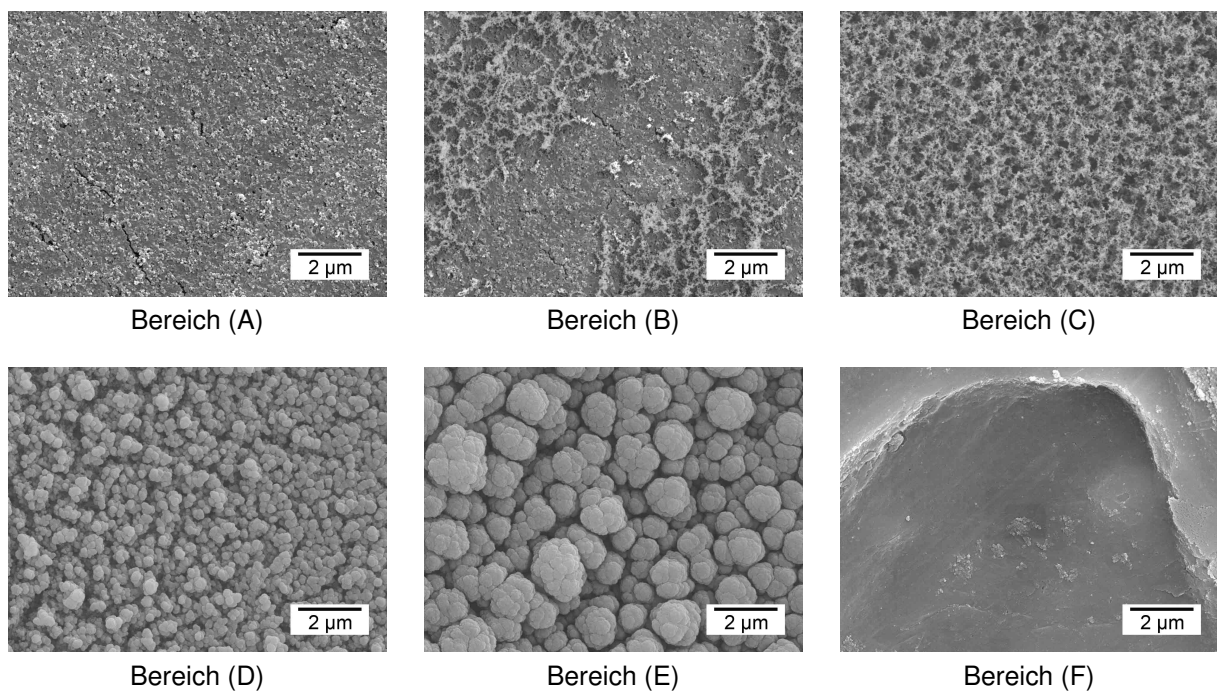


Abbildung 4.34: REM-Aufnahmen der Bereiche aus Abbildung 4.33

#### 4.6.6 EPD

Neben dem Dip-Coating wurde auch die elektrophoretische Abscheidung als Herstellungsverfahren der Schichten untersucht. Die Ergebnisse zu den  $\text{SiO}_2$ - und Titannitridsuspensionen sind im Folgenden aufgeführt.

#### $\text{SiO}_2$ -Suspensionen

Zunächst wurden die Versuche mit den Suspensionen aus OX50-Pulver durchgeführt. Abbildung 4.36 zeigt zwei Abscheidungen auf Stahlsubstraten bei verschiedenen Spannungen aber gleicher Abscheidezeit von  $t = 60$  s. Bei  $U = 4$  V zeigt sich eine sehr homogene Schicht ohne visuell erkennbare Fehler. Wird die Spannung auf

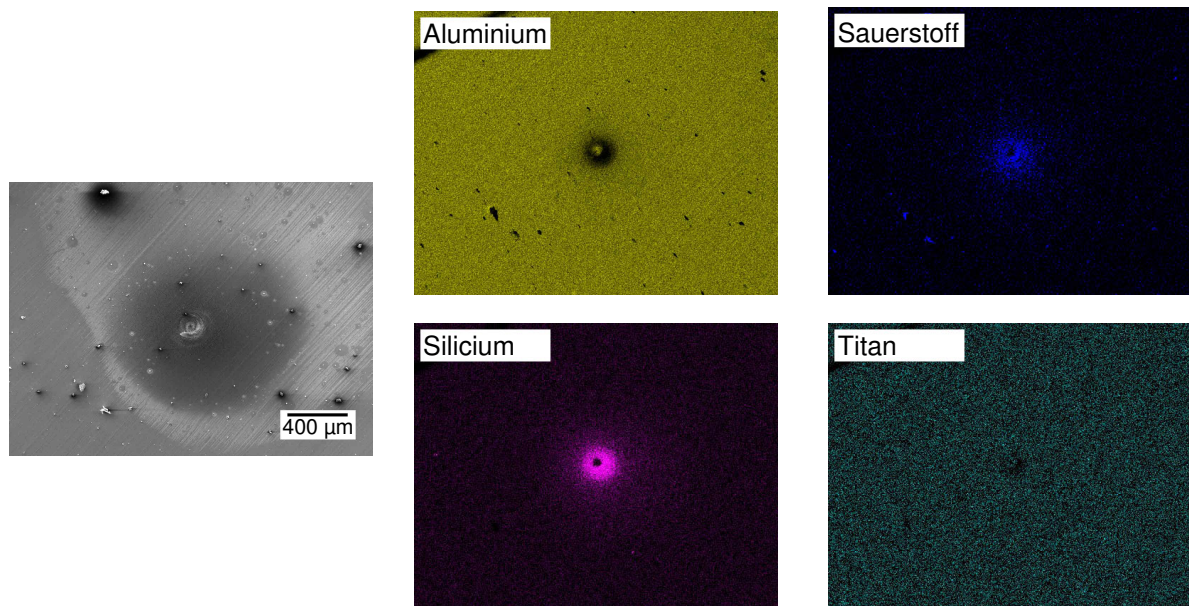


Abbildung 4.35: EDX-Mapping des links dargestellten Bereichs aus Abbildung 4.33

$U = 10 \text{ V}$  erhöht, ist die Schicht unmittelbar nach dem Abscheiden ebenfalls homogen, reißt jedoch beim Trocknen. Die einzelnen Teile haften dann aber auch weiterhin auf dem Substrat.

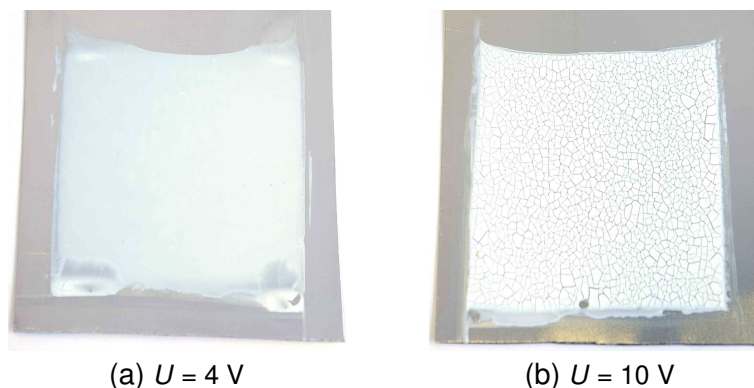


Abbildung 4.36: EPD-Schichten auf Stahlsubstraten aus einer OX50-Suspension bei einer Abscheidezeit von  $t = 60 \text{ s}$  und verschiedenen Abscheidespannungen  $U$

Die hergestellten Abscheidungen auf Aluminiumsubstraten sind in Abbildung 4.37 zu sehen. Eine Abscheidung bei  $U = 0 \text{ V}$  bedeutet, dass die Probe in die EPD-Zelle eingebaut, aber keine Spannung angelegt wurde. Die entstandene Schicht zeigt keine vollständige Benetzung des Substrats. Wird die Spannung auf  $U = 1 \text{ V}$  erhöht, kommen zusätzlich zu der dünnen Schicht punktuelle Abscheidungen hinzu. Eine weitere Erhöhung der Spannung auf  $U = 4 \text{ V}$  ergibt dann keine Schicht mehr, sondern fast ausschließlich punktuelle Abscheidungen. Diese sind zum Teil zufällig auf dem Substrat verteilt, zum Teil sind sie aber auch wie an einer Kette aufgereiht in Linien angeordnet. In Abbildung 4.38 (a) ist eine punktuelle Abscheidung der Probe aus Abbildung 4.37 (b)

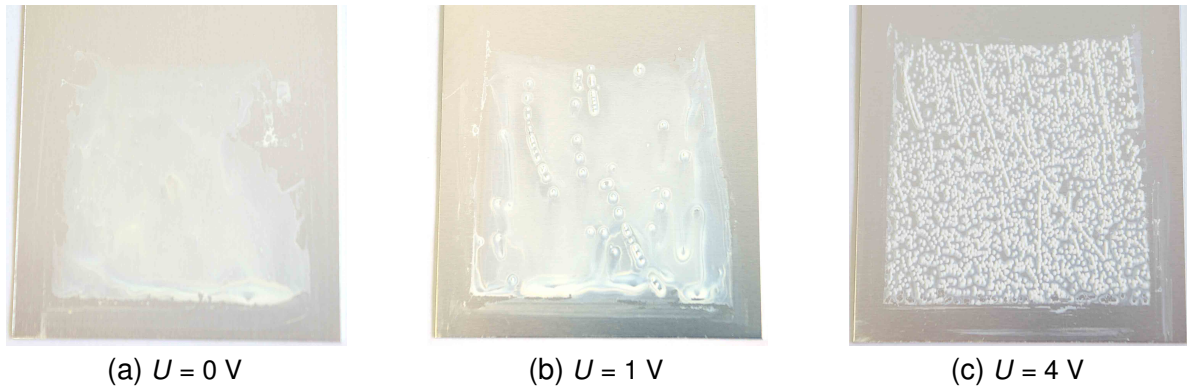


Abbildung 4.37: EPD-Schichten auf Aluminiumsubstraten aus einer OX50-Suspension bei einer Abscheidezeit von  $t = 60$  s und verschiedenen Abscheidespannungen  $U$

gezeigt. Es ist eine halbkugelförmige Abscheidung zu sehen, um die sich ein ringförmiger Bereich erstreckt, der nur sehr dünn beschichtet ist. Das rechte Bild zeigt die Probe aus Abbildung 4.37 (c). Hier liegen die Abscheidungen dichter beieinander und gehen fließend ineinander über, wobei es an den Kontaktstellen beim Trocknen meist zur Rissbildung gekommen ist. An einigen Stellen sind kleine Löcher in den Abscheidungen zu erkennen.

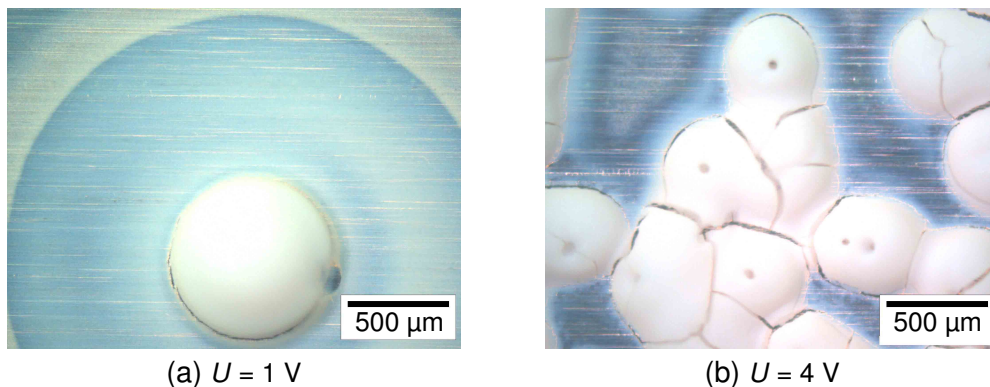


Abbildung 4.38: Aufnahmen der punktuellen Abscheidungen aus Abbildung 4.37 auf dem Aluminiumsubstrat am Lichtmikroskop

Sowohl die punktuelle Abscheidung als auch die dazwischen liegende Schicht wurde im REM näher betrachtet. Abbildung 4.39 zeigt die Aufnahmen der beiden Bereiche. Die punktuelle Abscheidung zeigt eine sehr homogene und dicht gepackte Partikelstruktur. In der Schicht dazwischen ist eine höhere Porosität erkennbar. Die Partikel weisen teilweise größere Abstände zueinander auf.

Um dem Ursprung dieser Abscheidungen entlang von Linien auf den Grund zu gehen, wurden Versuche mit angeritzten Substraten durchgeführt. In Abbildung 4.40 ist ein Stahl- und ein Aluminiumsubstrat gezeigt, dessen Oberfläche an mehreren Stellen eingeritzt worden ist. Beide Proben wurden unter den gleichen Bedingungen bei  $U = 4$  V und  $t = 60$  s beschichtet. In beiden Fällen zeigt sich entlang der geritzten



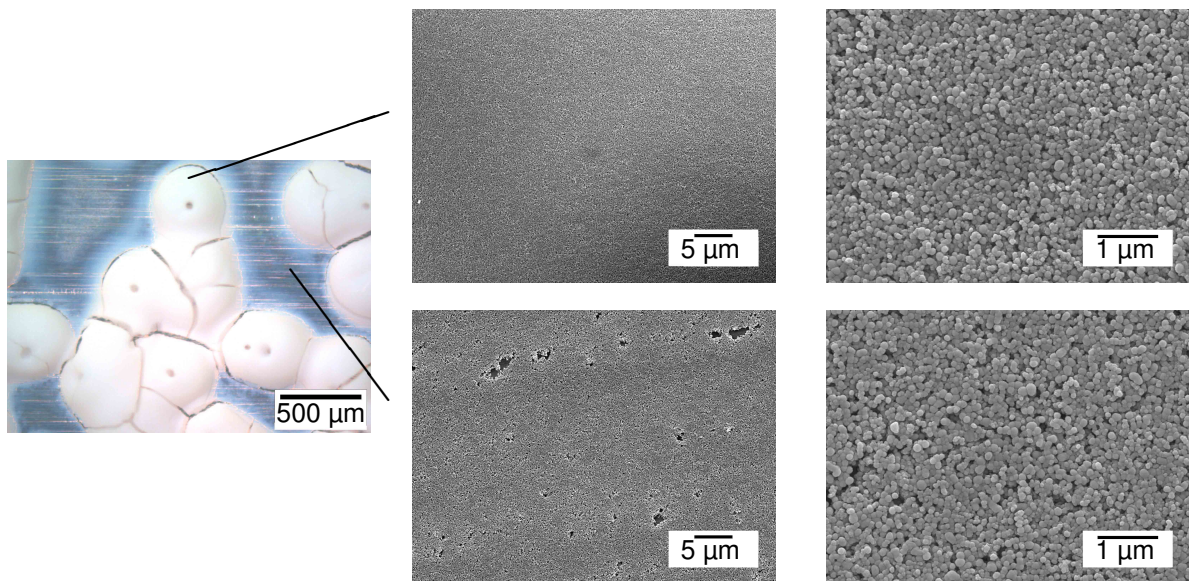


Abbildung 4.39: REM-Aufnahmen der links im Bild markierten Bereiche

Linie eine Anhäufung punktueller Abscheidungen. Beim Aluminiumsubstrat liegen diese so dicht beieinander, dass es aus einer gewissen Entfernung betrachtet wie eine durchgehende Linienabscheidung aussieht.

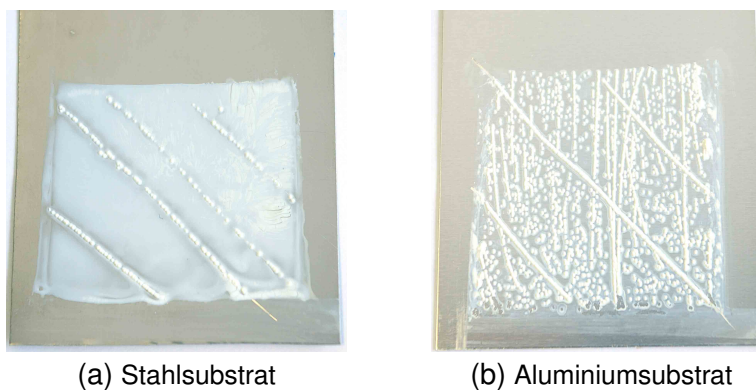
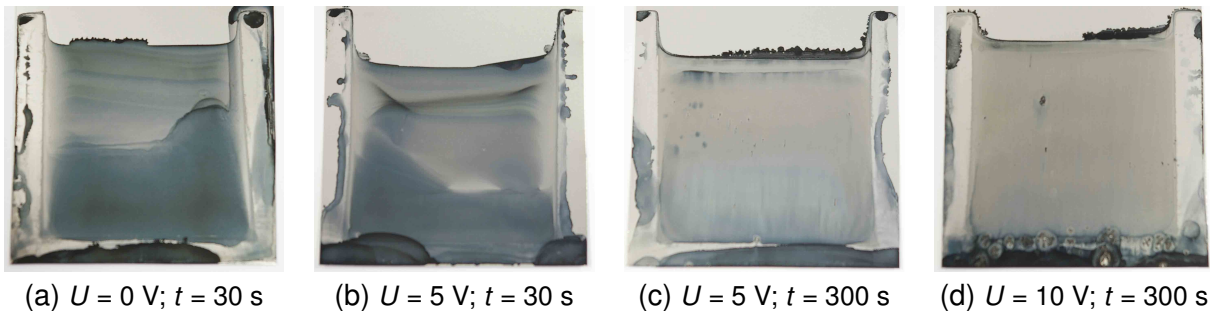


Abbildung 4.40: EPD-Schichten auf angeritzten Substraten aus einer OX50-Suspension bei  $U = 4 \text{ V}$  und  $t = 60 \text{ s}$

### Titannitrid-Suspension

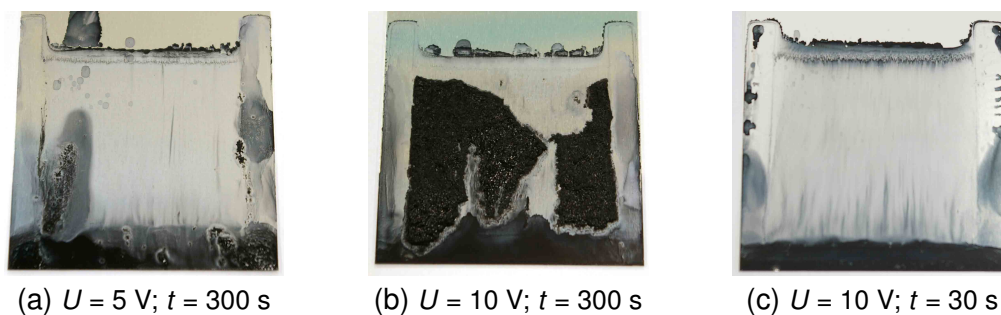
Nach den Vorversuchen mit OX50 wurde eine Titannitridsuspension zur elektrophoretischen Abscheidung verwendet. In Abbildung 4.41 sind die Ergebnisse auf den Stahlsubstraten zu sehen. Auch hier wurde die Probe zunächst ohne eine angelegte Spannung in der Suspension belassen. Nach der Entnahme aus der EPD-Zelle zeigt sich ein wellenartiger Verlauf von hellen und dunklen Schichtbereichen. Das Aussehen der Probe ändert sich bei Anlegen einer Spannung von  $U = 5 \text{ V}$  nicht. Erst bei einer deutlich längeren Abscheidezeit von  $t = 300 \text{ s}$  zeigt sich eine gleichmäßigere aber auch

hellere Schicht als bei den Proben zuvor. Wird die Spannung auf  $U = 10 \text{ V}$  erhöht, ändert sich am Zustand der resultierenden Schicht nichts. Allerdings kam es während der Abscheidungen auf dem Boden der EPD-Zelle zu einer Ansammlung von agglomerierten Titanitridpartikeln, deren Menge mit der Spannung und der Zeit zugenommen hat.



(a)  $U = 0 \text{ V}; t = 30 \text{ s}$       (b)  $U = 5 \text{ V}; t = 30 \text{ s}$       (c)  $U = 5 \text{ V}; t = 300 \text{ s}$       (d)  $U = 10 \text{ V}; t = 300 \text{ s}$   
Abbildung 4.41: EPD-Schichten auf Stahlsubstraten aus einer Titanitridsuspension bei verschiedenen Abscheidenspannungen  $U$  und Abscheidezeiten  $t$

Neben den Stahlsubstraten wurden auch Versuche mit Titanitridsuspensionen und Aluminiumsubstraten durchgeführt. Wie in Abbildung 4.42 deutlich wird, führt auch hier die Abscheidung bei  $U = 5 \text{ V}$  zu keiner homogenen Schicht. Bei der Erhöhung der Spannung auf  $U = 10 \text{ V}$  zeigt sich eine partielle Abscheidung. Nachdem die Schicht vollständig getrocknet war, löste sie sich aber wieder vom Substrat ab. Eine Verringerung der Abscheidezeit auf  $t = 30 \text{ s}$  führte nicht zur Ausbildung einer Schicht. Auch bei den Versuchen mit den Aluminiumsubstraten war nach der Abscheidung eine Ansammlung von Titanitridpartikeln am Zellenboden zu beobachten.



(a)  $U = 5 \text{ V}; t = 300 \text{ s}$       (b)  $U = 10 \text{ V}; t = 300 \text{ s}$       (c)  $U = 10 \text{ V}; t = 30 \text{ s}$   
Abbildung 4.42: EPD-Schichten auf Aluminiumsubstraten aus einer Titanitridsuspension bei verschiedenen Abscheidenspannungen  $U$  und Abscheidezeiten  $t$

## 4.7 Sterisch stabilisierte Suspensionen

Nachdem im Kapitel 4.6 die elektrostatisch stabilisierten Suspensionen behandelt worden sind, folgen nun die Ergebnisse, die durch sterische Stabilisierung der Suspensionen mit der Hydroxypropylcellulose Klucel<sup>®</sup> erreicht worden sind.

### 4.7.1 Bestimmung der minimalen Stabilisatorkonzentration

Die Suspensionen, die zur Ermittlung der minimal nötigen Klucel<sup>®</sup>-Konzentration hergestellt worden sind, sind in Abbildung 4.43 zu sehen. Alle Ansätze schienen zunächst stabil, jedoch zeigte sich bei der Suspension mit lediglich 7 Gew.-% Klucel<sup>®</sup> bezogen auf die Masse an Titannitridpulver schnell ein Bodensatz, der durch Kippen des Röhrchens in Abbildung 4.44 sichtbar wurde. Bei allen anderen Ansätzen zeigte sich auch nach mehreren Wochen der Lagerung kein Bodensatz.

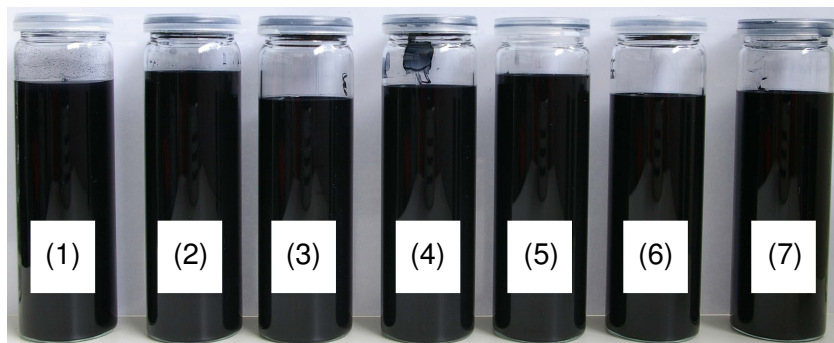


Abbildung 4.43: Suspensionen mit konstantem Binder- und Titannitridanteil, sowie einem Klucel<sup>®</sup>-Anteil von (1) 7 Gew.-%, (2) 20 Gew.-%, (3) 33 Gew.-%, (4) 47 Gew.-%, (5) 60 Gew.-%, (6) 73 Gew.-% und (7) 87 Gew.-% bezogen auf die Masse an Titannitridpulver

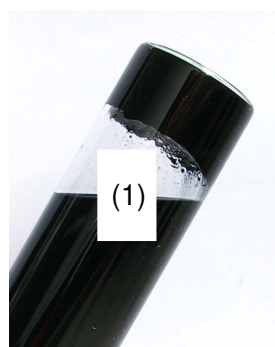


Abbildung 4.44: Nicht ausreichend stabilisierte Suspension aus Abbildung 4.43

Die Aufnahmen der getrockneten Suspensionen im Rasterelektronenmikroskop zeigen, dass es deutliche Unterschiede in der Morphologie gibt. In Abbildung 4.45 ist zu sehen, dass bei einem Anteil von 20 Gew.-% Klucel<sup>®</sup> eine Struktur entsteht, die noch

einige Lücken aufweist. Wird der Anteil auf 87 Gew.-% erhöht, so wird die Struktur deutlich feiner und es sind nur noch wenige kleine Löcher zu erkennen.

In Abbildung 4.46 sind ebenfalls die REM-Aufnahmen zweier verschiedener Suspensionen dargestellt. Hier wurde aber der Binder weggelassen, sodass die einzelnen Partikel bzw. Agglomerate besser sichtbar sind. Auch hier wird deutlich, dass die höhere Konzentration von in diesem Fall 100 Gew.-% Klucel<sup>®</sup> bezogen auf die Pulvermasse eine feinere Struktur erzeugt als ein geringerer Anteil von 33 Gew.-%.

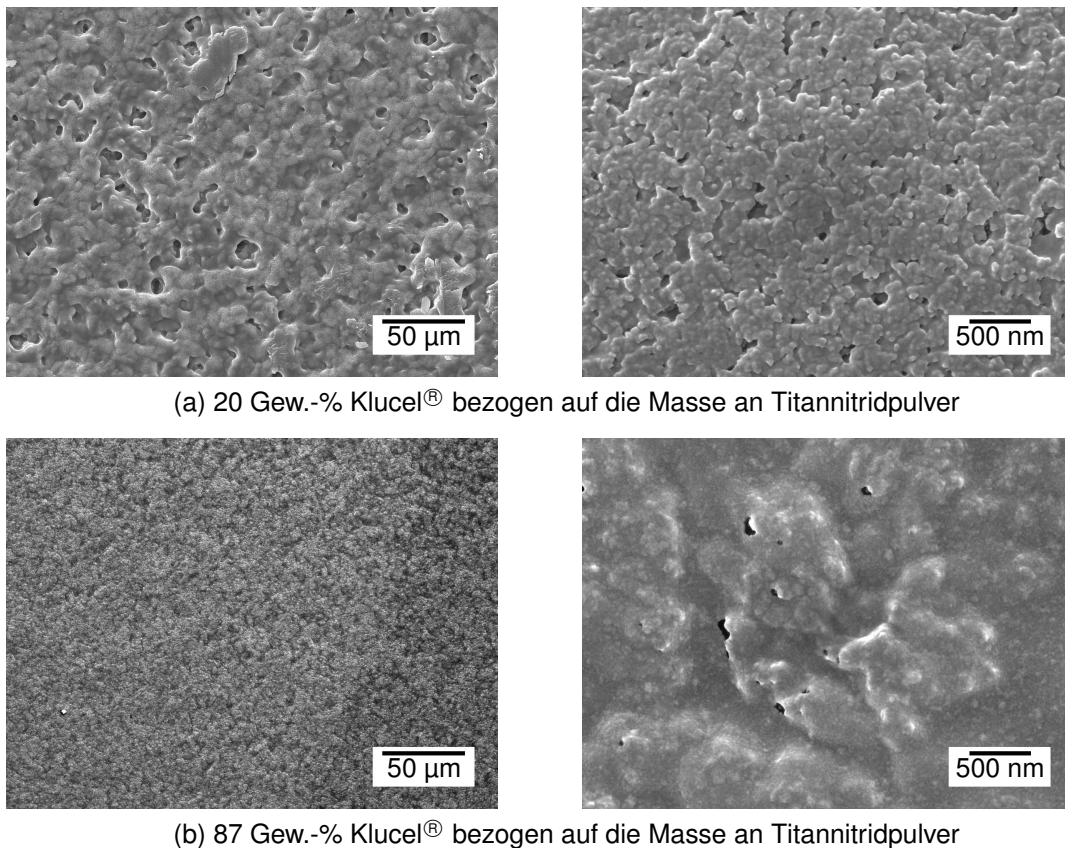


Abbildung 4.45: REM-Aufnahmen der Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen mit konstantem Binder- und Titanitrid-, aber variierendem Klucel<sup>®</sup>-Gehalt

#### 4.7.2 Viskosität und Schichtdicke

Abbildung 4.47 zeigt die gemäß Kapitel 3.6.4 gemessene Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate für Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titanitridgehalt. Der Klucel<sup>®</sup>-Gehalt betrug für alle Suspensionen 26 Gew.-% bezogen auf die Titanitridpulvermasse. Bei Scherraten bis etwa  $20 \text{ s}^{-1}$  lag das gemessene Drehmoment unterhalb des minimal nötigen Wertes, weshalb die Kurven in diesem Bereich grau dargestellt sind. Darüber zeigt sich für alle Suspensionen keine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate. Der Wert für die Viskosität der Suspension mit dem ge-

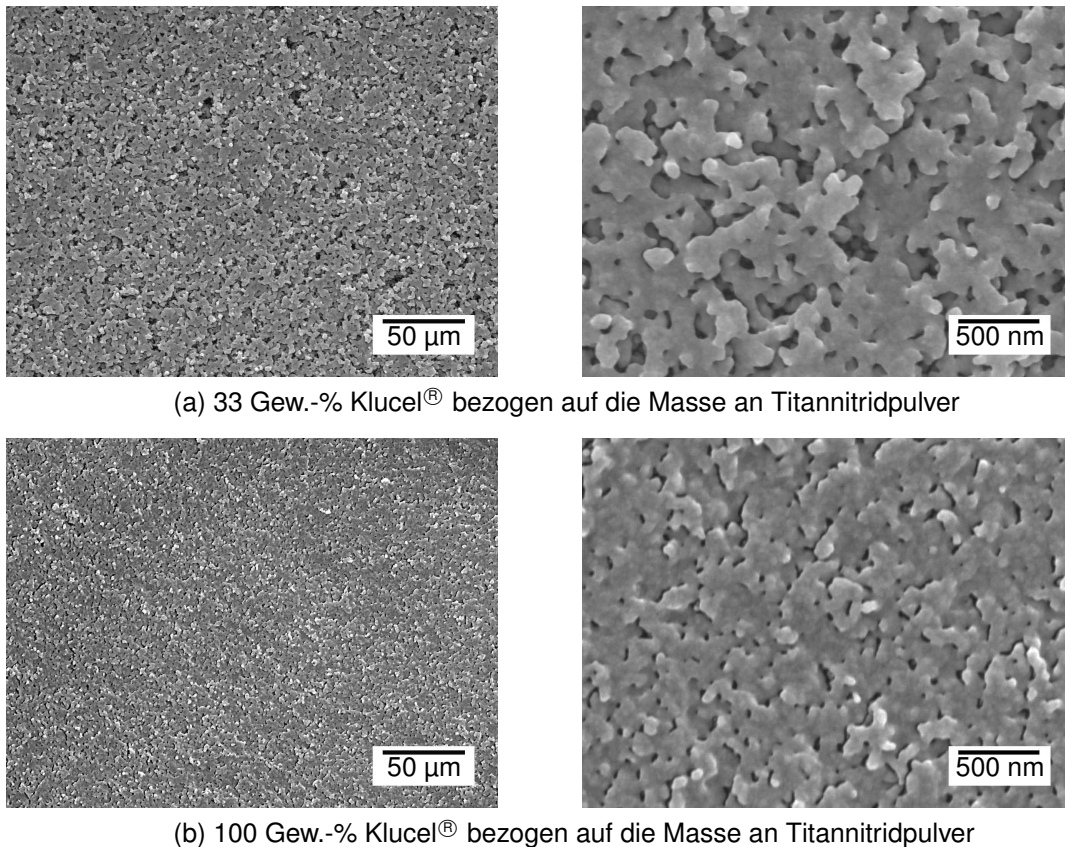


Abbildung 4.46: REM-Aufnahmen der Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen ohne Binder, mit konstantem Titanitrid- und variierendem Klucel<sup>®</sup>-Gehalt

ringsten Binderanteil von 2 Gew.-% liegt bei knapp  $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Mit zunehmendem Bindergehalt steigt die Viskosität auf etwa  $6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  an und liegt damit nur geringfügig höher. Die Viskositäten der Suspensionen mit einem konstanten Verhältnis an Binder und Titanitrid aber unterschiedlichem Füllgrad sind in Abbildung 4.48 zu sehen. Mit zunehmender Scherrate nehmen die Viskositäten der Suspensionen mit einem Füllgrad von 1,5 Gew.-% und 2 Gew.-% leicht zu, sie liegen aber stets unter der Viskosität der Suspension mit einem Füllgrad von 3 Gew.-%.

Die, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, gravimetrisch berechnete Schichtdicke ist in Abbildung 4.49 und 4.50 in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit dargestellt. Durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Suspensionen ergibt sich eine breite Streuung der Schichtdicken. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von  $1,6 \text{ mm/s}$  liegt die geringste der hier erreichten Schichtdicken bei  $56 \text{ nm} \pm 11 \text{ nm}$  für eine Suspension mit jeweils 1,5 Gew.-% Binder und Titanitrid. Wird der Binderanteil auf 3,5 Gew.-% und der Titanitridanteil auf 3 Gew.-% erhöht, so ergibt sich bei einer Ziehgeschwindigkeit von  $8 \text{ mm/s}$  eine maximale Schichtdicke von  $425 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$ .

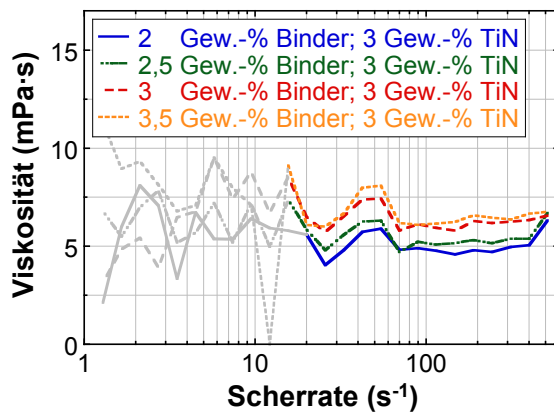


Abbildung 4.47: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate für Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titanitridgehalt

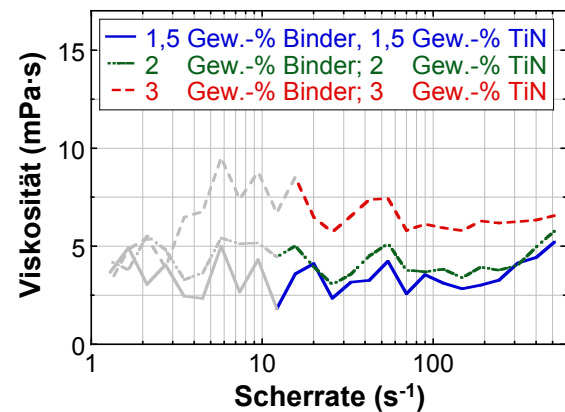


Abbildung 4.48: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate für Suspensionen mit variierendem Füllgrad

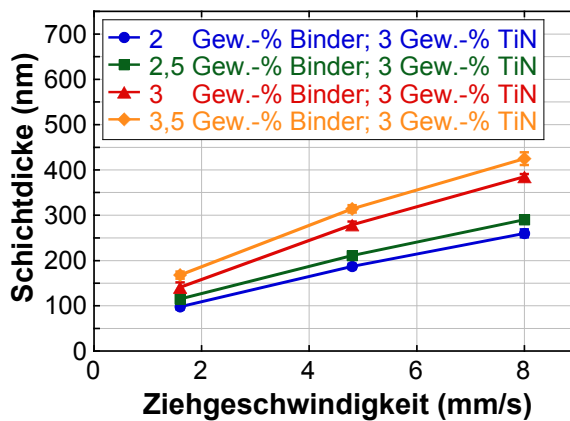


Abbildung 4.49: Abhängigkeit der Schichtdicke der Proben aus Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titanitridgehalt von der Ziehgeschwindigkeit

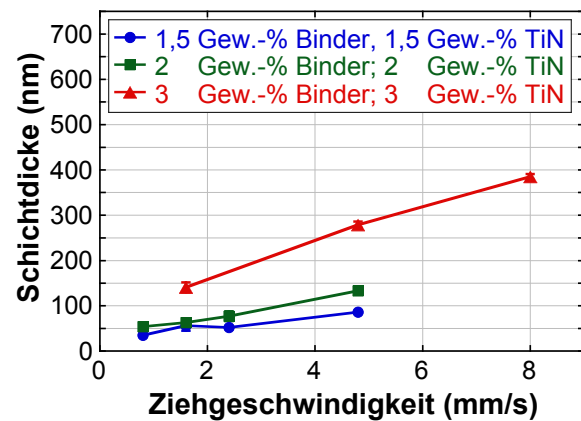


Abbildung 4.50: Abhängigkeit der Schichtdicke der Proben aus Suspensionen mit variierendem Füllgrad von der Ziehgeschwindigkeit

### 4.7.3 Spektroskopie

Die Absorptionwerte der Proben aus den Suspensionen mit 3 Gew.-% Titanitrid und variierendem Bindergehalt sind in Abbildung 4.51 in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Alle Schichten zeigen eine Absorption  $\alpha > 0,90$ , der höchste Wert von  $\alpha = 0,959 \pm 0,001$  wird bei der Suspension mit 2 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% Titanitrid erreicht. Bei den Messergebnissen der Suspensionen mit einem variierendem Füllgrad in Abbildung 4.52 ist zu sehen, dass die Absorption von  $\alpha = 0,584 \pm 0,007$  für die Suspension mit dem niedrigsten Füllgrad, in Abhängigkeit von der Schichtdicke auf  $\alpha = 0,959 \pm 0,001$  für die Suspension mit dem höchsten Füllgrad ansteigen kann.

Abbildung 4.53 zeigt die Emissionswerte der Proben für einen variierenden Binder-

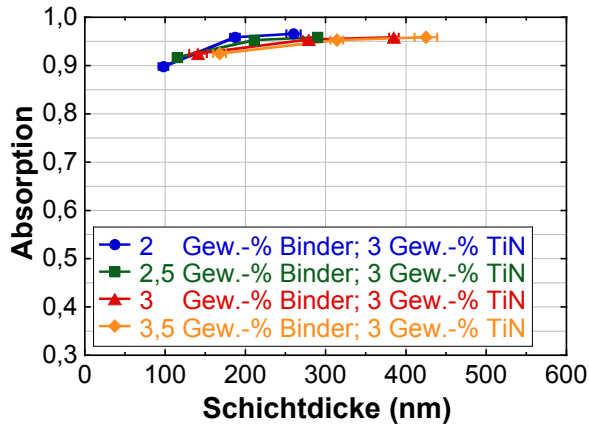


Abbildung 4.51: Absorptionswerte der Proben aus Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titanitridgehalt in Abhängigkeit von der Schichtdicke

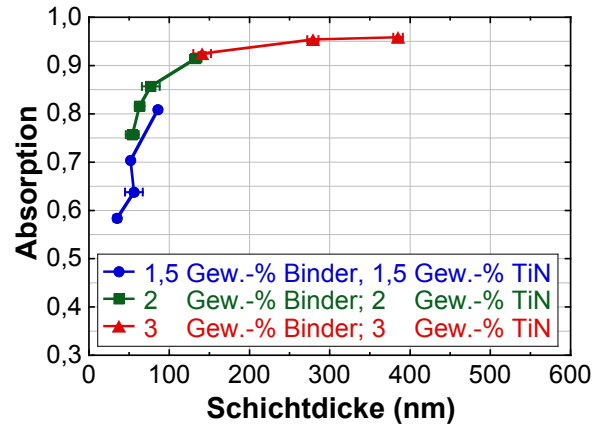


Abbildung 4.52: Absorptionswerte der Proben aus Suspensionen mit variierendem Füllgrad in Abhängigkeit von der Schichtdicke

gehalt bei 3 Gew.-% Titanitridanteil. Bei einer Schichtdicke von 115 nm zeigen die Schichten aus der Suspension mit einem Binderanteil von 2,5 Gew.-% die an dieser Stelle geringste Emission mit  $\epsilon = 0,097 \pm 0,004$ . Mit zunehmender Schichtdicke nimmt bei allen Bindergehalten die Emission annähernd linear zu. Bei der Variation des Füllgrades in Abbildung 4.54 nimmt ebenfalls die Emission mit der Schichtdicke zu. Innerhalb einer Suspension zeigt sich auch hier ein linearer Zusammenhang, der jedoch bei einer gleichzeitigen Betrachtung aller Messpunkte nicht mehr zu erkennen ist.

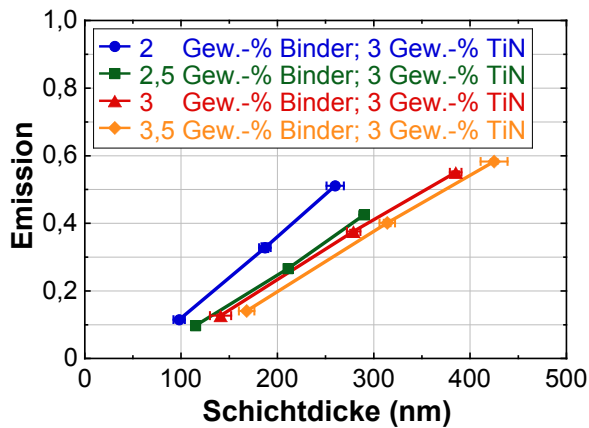


Abbildung 4.53: Emissionswerte der Proben aus Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titanitridgehalt in Abhängigkeit von der Schichtdicke

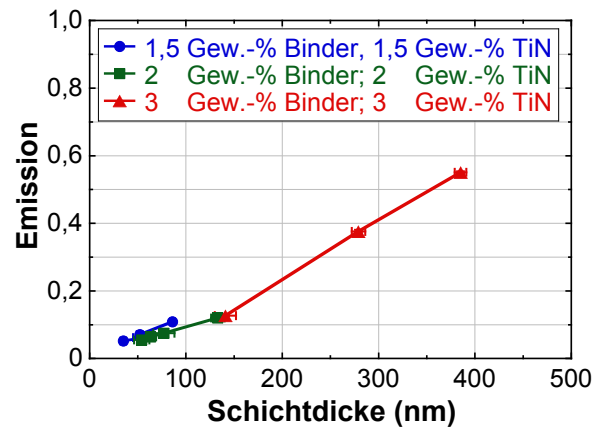


Abbildung 4.54: Emissionswerte der Proben aus Suspensionen mit variierendem Füllgrad in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Zur Übersicht sind in Abbildung 4.55 und 4.56 nochmals die Absorptions- und Emissionswerte der betrachteten Proben aufgeführt. Zusätzlich ist auch die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe eingetragen. Keine der selbst hergestellten Schichten reicht an ihre Werte heran. Die Proben aus der Suspension mit 2,5 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% Titannitrid zeigen mit einer Absorption von  $\alpha = 0,917 \pm 0,001$  und einer Emission von  $\varepsilon = 0,097 \pm 0,004$  die Werte, die am nächsten an der Referenzprobe liegen. Die gemessenen Reflexionsspektren dieser Schichten wurden gemittelt und sind in Abbildung 4.57 zu sehen. Daneben ist nochmals das Spektrum der Proben dargestellt, die aus einer elektrostatisch stabilisierten Suspension mit 3 Gew.-% Binder und 5 Gew.-% Titannitrid hergestellt worden sind (vergleiche Abbildung 4.27). Zum Vergleich ist außerdem das Spektrum der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe abgebildet. Die Schichtdicken der beiden hergestellten Proben sind nahezu gleich. Bei den Absorptionswerten ist die Probe aus der elektrostatisch stabilisierten Suspension um 0,01 besser, bei den Emissionswerten aber um 0,05 schlechter. Beide Proben erreichen nicht die Werte der Referenzprobe.

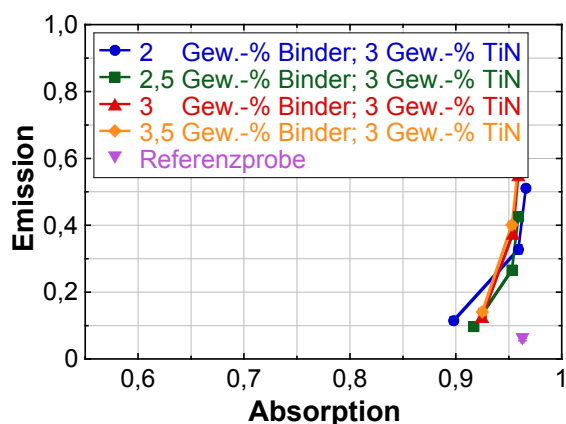


Abbildung 4.55: Absorptions- und Emissionswerte der Proben aus Suspensionen mit konstantem Binder- und variierendem Titannitridgehalt

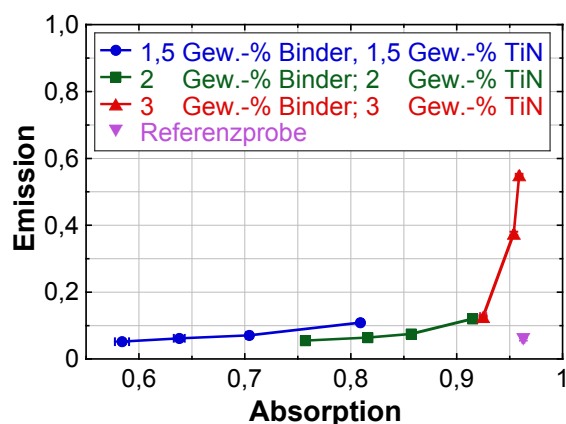
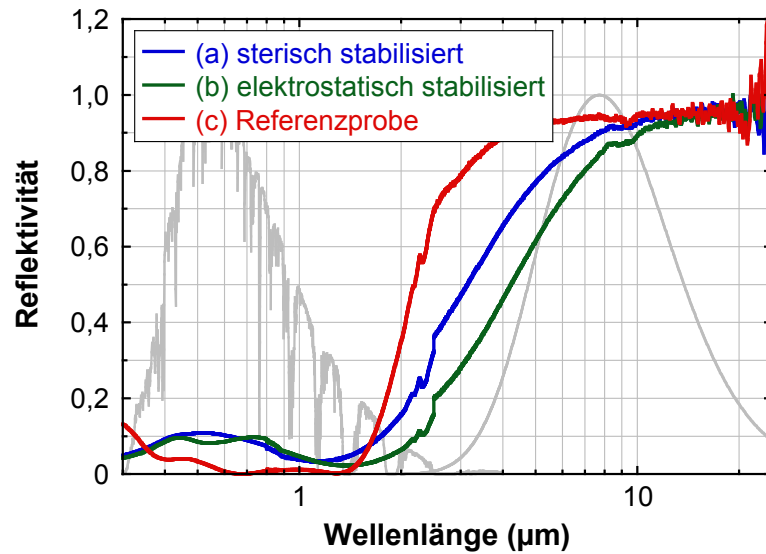


Abbildung 4.56: Absorptions- und Emissionswerte der Proben aus Suspensionen mit variierendem Füllgrad

#### 4.7.4 REM-Aufnahmen

In Abbildung 4.58 werden die Aufnahmen von zwei Proben im Rasterelektronenmikroskop gezeigt, die sich in ihrem Binderanteil unterscheiden. Probe (a) mit einem Bindergehalt von 1 Gew.-% zeigt eine sehr offenporige Struktur und keine homogene Schicht. Auch bei Probe (b), die im Vergleich aus einer Suspension mit einem dreifachen Binderanteil hergestellt wurde, zeigt die gleiche unebene und offenporige Morphologie.





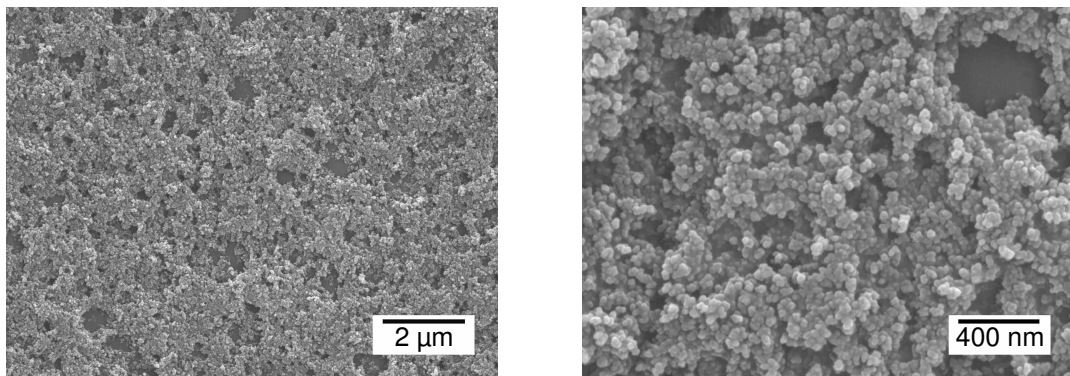
Probe	$d$ (nm)	Absorption $\alpha$	Emission $\varepsilon$
(a)	$115 \pm 4$	$0,917 \pm 0,001$	$0,097 \pm 0,004$
(b)	$118 \pm 11$	$0,927 \pm 0,003$	$0,148 \pm 0,004$
(c)	/	$0,963 \pm 0,001$	$0,059 \pm 0,004$

Abbildung 4.57: Spektren und zugehörige Schichtdicken  $d$  sowie Absorptions- und Emissionswerte (a) der Proben aus einer sterisch stabilisierten Suspension mit 2,5 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% Titannitrid; (b) der Proben aus einer elektrostatisch stabilisierten Suspension mit 3 Gew.-% Binder und 5 Gew.-% Titannitrid (siehe Abbildung 4.27); (c) der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe

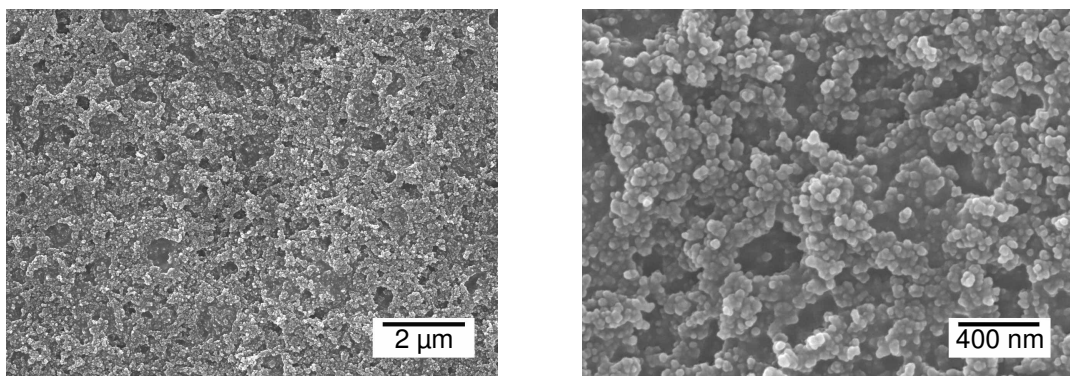
#### 4.7.5 Fotos

Die Proben aus den sterisch stabilisierten Suspensionen wurden nach ihrer Herstellung fotografiert. In Abbildung 4.59 sind die Schichten zu sehen, die einen variierenden Binderanteil bei konstantem Titannitridanteil aufweisen. Die Schichtdicken variieren von 103 nm bis 162 nm. Die Schichten selbst sehen sehr homogen aus und zeigen eine gleichmäßige dunkelgraue Färbung. Die Proben aus den sterisch stabilisierten Suspensionen, die ein konstantes Verhältnis zwischen Binder und Titannitrid, aber einen variierenden Füllgrad aufweisen, sind in Abbildung 4.60 zu sehen. Hier zeigt die Probe (a) aus der Suspension mit dem niedrigsten Füllgrad und der kleinsten Schichtdicke von nur 85 nm eine helle Graufärbung, die dann mit zunehmendem Füllgrad und zunehmender Schichtdicke in ein dunkleres Grau übergeht.

Mit Ausnahme des dunklen Streifens am unteren Rand der Proben weisen die Schichten keinerlei visuell wahrnehmbare Fehler auf.



(a) 2 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN bzw. 0,76 Vol.-% Binder und 0,48 Vol.-% TiN



(b) 3,5 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN bzw. 1,33 Vol.-% Binder und 0,48 Vol.-% TiN

Abbildung 4.58: REM-Aufnahmen der Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titanitridgehalt



(a) 2 Gew.-% Binder  
3 Gew.-% TiN  
 $d = 103 \text{ nm}$

(b) 2,5 Gew.-% Binder  
3 Gew.-% TiN  
 $d = 120 \text{ nm}$

(c) 3 Gew.-% Binder  
3 Gew.-% TiN  
 $d = 132 \text{ nm}$

(d) 3,5 Gew.-% Binder  
3 Gew.-% TiN  
 $d = 162 \text{ nm}$

Abbildung 4.59: Fotografien der Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen mit zugehöriger Suspensionszusammensetzung und berechneter Schichtdicke  $d$

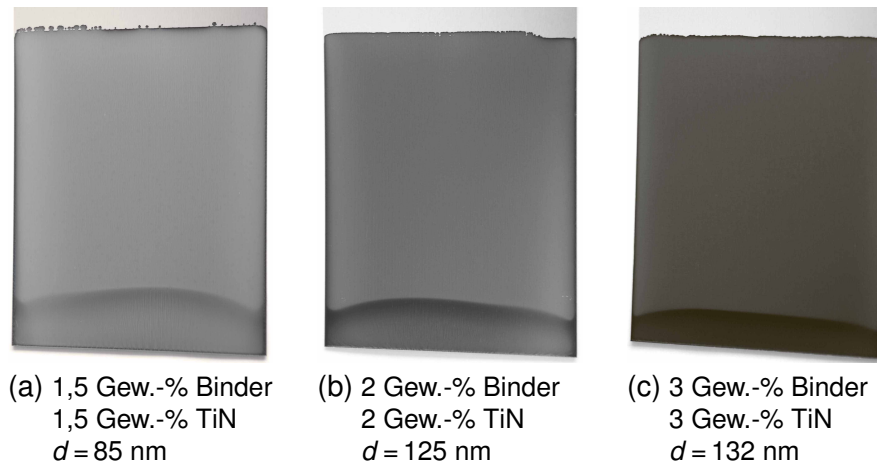


Abbildung 4.60: Fotografien der Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen mit zugehöriger Suspensionszusammensetzung und berechneter Schichtdicke  $d$

#### 4.7.6 Weitere Suspensionen

Zum einen wurde eine Suspension hergestellt, die mit einer größeren Menge der Hydroxypropylcellulose Klucel<sup>®</sup> stabilisiert worden ist. Zum anderen wurde bei einer weiteren Suspension thermisch vorbehandeltes Titannitridpulver verwendet. Die Viskositäten beider Suspensionen in Abhängigkeit von der Scherrate sind in Abbildung 4.61 dargestellt. Wie schon zuvor war das Drehmoment für kleine Scherraten zu gering, als dass das Rheometer einen verlässlichen Wert hätte liefern können. Oberhalb von  $20 \text{ s}^{-1}$  stellt sich ein relativ stabiler Wert um  $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ein. In Abbildung 4.62 sind die Schichtdicken der Proben in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit zu sehen. Mit beiden Suspensionen wurden ähnliche Schichtdicken zwischen  $200 \text{ nm}$  und  $500 \text{ nm}$  erzielt.

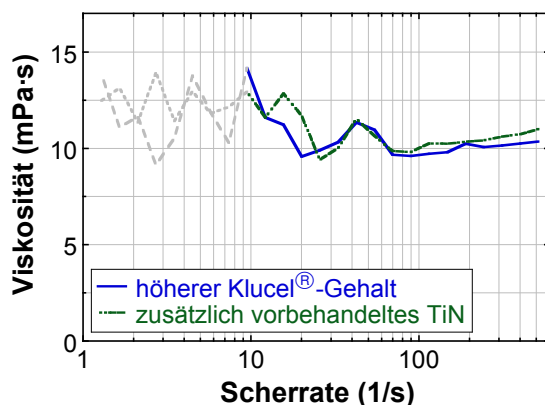


Abbildung 4.61: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate

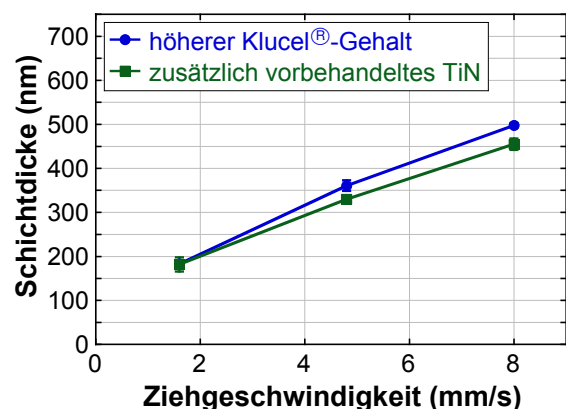


Abbildung 4.62: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Ziehgeschwindigkeit

Die Messungen der Absorptions- und Emissionswerte in Abbildung 4.63 und 4.64 zeigen, dass die Proben aus der Suspension mit dem thermisch vorbehandelten Titanitridpulver zwar schlechtere Absorptions-, aber bessere Emissionswerte haben. Für eine Schichtdicke von beispielsweise etwa 180 nm hat die Probe aus der Suspension mit vorbehandeltem Pulver eine um 0,08 geringere Absorption. Die Emission liegt gleichzeitig um 0,09 niedriger. Dies wird nochmals in Abbildung 4.65 verdeutlicht, in der die Spektren zweier Proben mit gleicher Schichtdicke gezeigt werden.

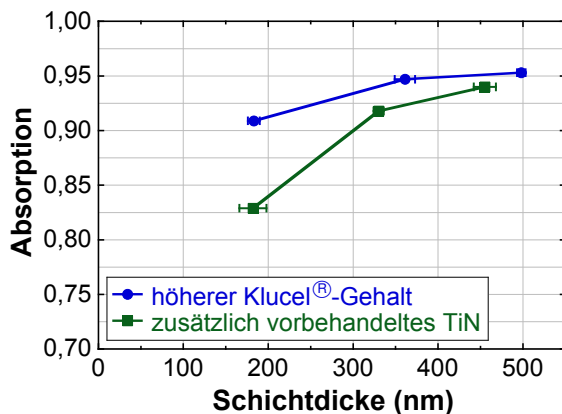


Abbildung 4.63: Absorptionswerte der Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke

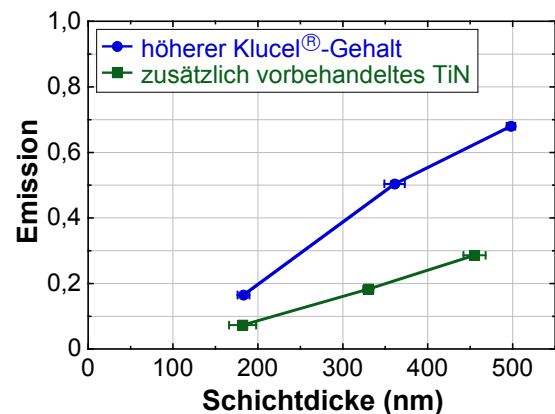


Abbildung 4.64: Emissionswerte der Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke

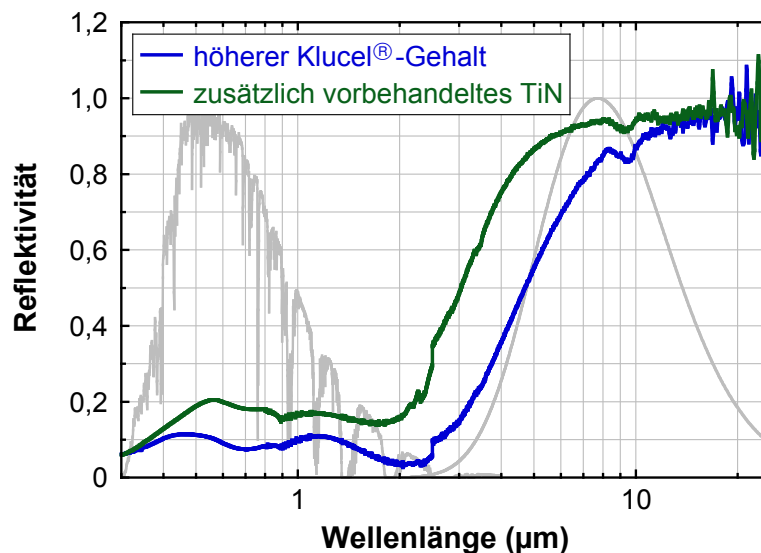


Abbildung 4.65: Spektren zweier Proben mit gleicher Schichtdicke

Um die optischen Eigenschaften dieser beiden Suspensionen besser einordnen zu können, sind die Emissionswerte in Abbildung 4.66 nochmals in Abhängigkeit von den Absorptionswerten aufgetragen. Zusätzlich sind in Grau die Werte der bis hierhin vorgestellten sterisch stabilisierten Suspensionen dargestellt.

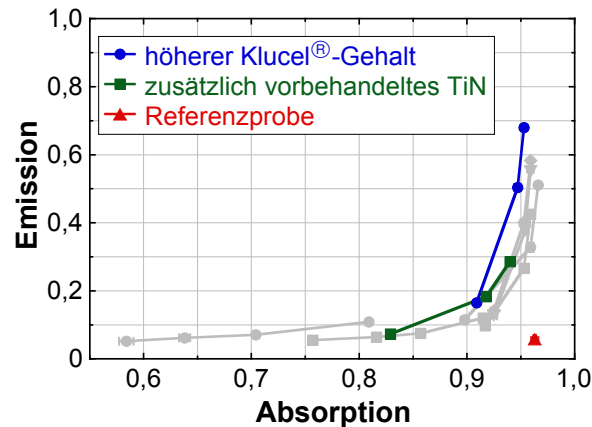


Abbildung 4.66: Absorptions- und Emissionswerte der Proben mit einem höheren Klucel<sup>®</sup>-Gehalt und zusätzlich vorbehandeltem Titannitrid sowie die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe; zum Vergleich sind die Werte der vorherigen sterisch stabilisierten Suspensionen in Grau hinterlegt

Die Aufnahmen der Oberfläche der Proben aus der Suspension mit höherem Klucel<sup>®</sup>-Gehalt sind in Abbildung 4.67 zu sehen. Die Oberfläche ist nicht ganz eben, sondern es sind noch die groben Züge der Titannitridpartikel zu erkennen. Es zeigen sich aber keine Poren innerhalb der Schicht.

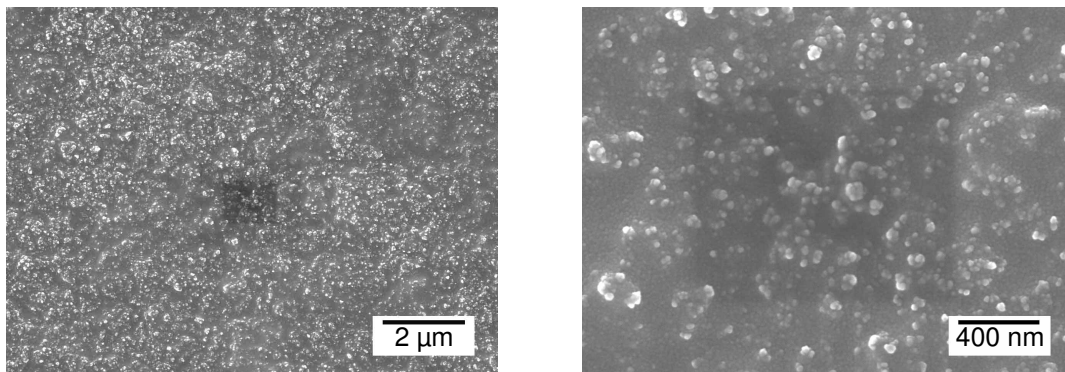


Abbildung 4.67: REM-Aufnahmen der Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen mit einem Binder- und Titannitridgehalt von jeweils 2 Gew.-% sowie einem höheren Klucel<sup>®</sup>-Gehalt von ebenfalls 2 Gew.-%

Der Unterschied in dem visuellen Erscheinungsbild der Probe, die aus der Suspension mit thermisch vorbehandeltem Titannitrid hergestellt wurde, ist in den Abbildungen 4.68 und 4.69 zu sehen. Für nahezu gleich dicke Schichten erscheinen die bis dahin hergestellten Proben leicht bläulich, während die Proben mit vorbehandeltem Titannitrid eher bräunlich gefärbt sind. Der Unterschied wird bei den beiden Proben mit ähnlichem Absorptions- und Emissionswert noch deutlicher.



(a) Mehr Klucel®

(b) Zusätzlich vorbe-  
handeltes TiN

(a) Mehr Klucel®

(b) Zusätzlich vorbe-  
handeltes TiNAbbildung 4.68: Proben mit ähnlichen  
SchichtdickenAbbildung 4.69: Proben mit ähnlichen opti-  
schen Eigenschaften

Nachdem die Suspension mit höherem Klucel®-Gehalt zwei Monate bei Raumtemperatur gelagert worden war, zeigten die daraus hergestellten Proben keinerlei Unterschiede zu den ursprünglichen Proben. Absorptions- und Emissionswerte der Schichten waren identisch.

## 4.8 Beständigkeitstests

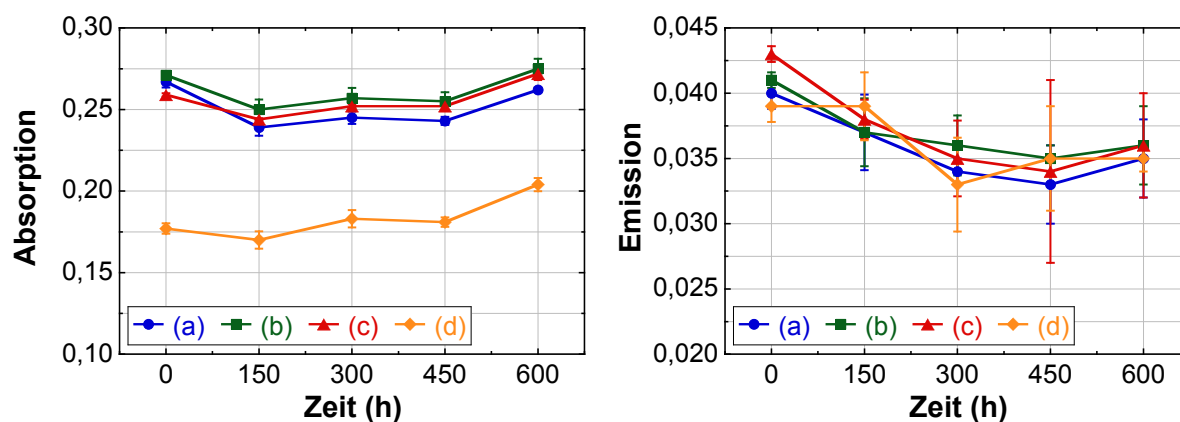
Absorptions- und Emissionswert sind zwei wichtige Eigenschaften einer Absorberschicht. Um die Eignung der Proben als selektive Absorber beurteilen zu können, ist es aber ebenso entscheidend, ob die Schichten ihre Funktion im späteren Einsatz auch noch nach einer Lebenszeit von 25 Jahren ohne Beanstandungen erfüllen können. Daher werden im Folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Beständigkeit gegenüber erhöhter Temperatur und Feuchte sowie zur Haftfestigkeit der Beschichtung betrachtet.

### 4.8.1 Temperaturbeständigkeit

#### Substrat und Binder

Zunächst wurden die Eigenschaften des unbeschichteten Substrats sowie mit Ormosol 110 Klarmedium beschichtete Proben im Temperaturtest bei 250 °C untersucht. Abbildung 4.70 zeigt die Absorptions- und Emissionswerte im Verlauf des Tests. Die Absorption des unbeschichteten Substrats nimmt mit der Zeit leicht zu während seine Emission sinkt. Insgesamt ergibt sich dadurch ein leicht positiver Wert von  $PC = 0,0298$  für das Performance Criterion. Das heißt, das unbeschichtete Substrat zeigt mit der Zeit kaum eine Beeinflussung durch die erhöhte Temperatur. Die mit dem reinen Binder beschichteten Proben zeigen einen ähnlichen Verlauf. Probe (a) mit der dünnsten

der drei Beschichtungen weist am Ende des Tests ein leicht negatives Performance Criterion auf. Wird die Schicht etwas dicker, so wird das Performance Criterion positiv.



Probe	$d$ (nm)	$\Delta\alpha$	$\Delta\varepsilon$	$PC$ -Wert
(a)	$39 \pm 9$	$-0,004 \pm 0,002$	$-0,005 \pm 0,002$	$-0,0013 \pm 0,0028$
(b)	$51 \pm 11$	$0,004 \pm 0,004$	$-0,005 \pm 0,002$	$0,0063 \pm 0,0029$
(c)	$105 \pm 3$	$0,013 \pm 0,006$	$-0,007 \pm 0,007$	$0,0160 \pm 0,0025$
(d)	unbeschichtet	$0,028 \pm 0,001$	$-0,004 \pm 0,001$	$0,0298 \pm 0,0010$

Abbildung 4.70: Absorptions- und Emissionswerte der mit Ormosol 110 Klarmedium beschichteten Proben sowie des unbeschichteten Substrats während des Temperaturbeständigkeitstests bei 250 °C; außerdem die anfängliche Schichtdicke  $d$ , die Gesamtänderung der Absorption  $\Delta\alpha$  und der Emission  $\Delta\varepsilon$ , sowie das resultierende Performance Criterion  $PC$

### Referenzprobe

Die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe wurde dem Temperaturbeständigkeitstest bei 280 °C unterzogen. In Abbildung 4.71 sind die gemessenen Absorptions- und Emissionswerte im Laufe des Tests gezeigt. Zu Beginn nimmt die Absorption um 0,011 ab, bleibt dann aber weitestgehend konstant. Die Emission steigt nach 36 Stunden von 0,056 auf 0,188 an und verändert sich im weiteren Verlauf kaum noch. Daraus ergibt sich ein Performance Criterion von  $PC = -0,0827 \pm 0,0023$ . Schon nach 36 Stunden ändert sich die visuelle Erscheinung der Probe, wie in Abbildung 4.72 zu sehen. Die bläuliche Färbung der Schicht wandelt sich in Richtung Magenta. Auch das Spektrum der Probe zeigt eine Veränderung. Nach den 36 Stunden zeigt sich bei einer Wellenlänge von  $\lambda \approx 0,8 \mu\text{m}$  ein Peak, der in der ursprünglichen Schicht nicht vorkam und der steile Anstieg der Reflektivität bei  $\lambda \approx 2 \mu\text{m}$  ist flacher.

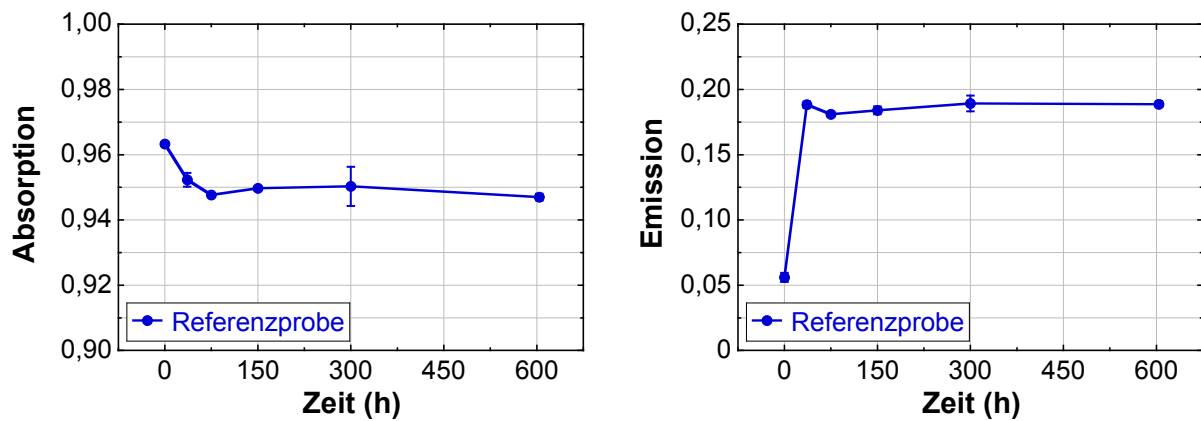


Abbildung 4.71: Absorptions- und Emissionswerte der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe während des Temperaturbeständigkeitstests bei 280 °C

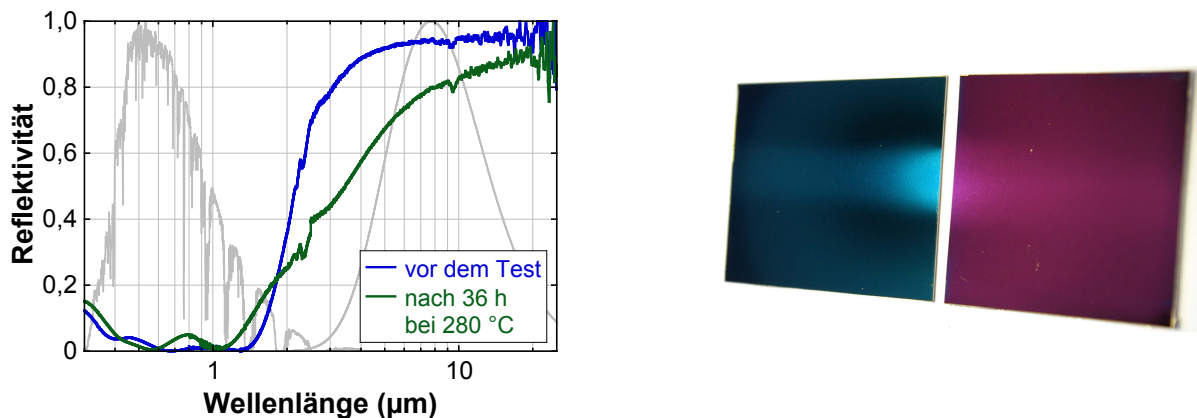
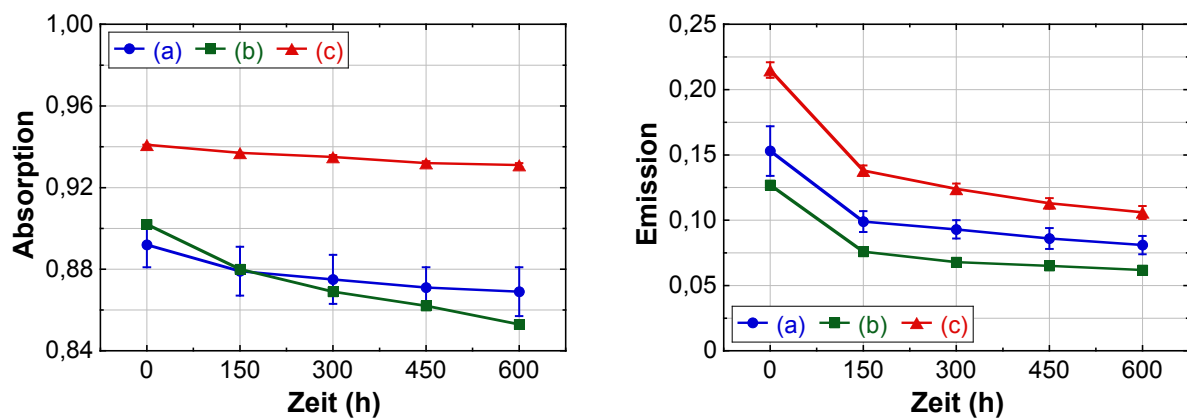


Abbildung 4.72: Spektren und Fotos der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe im Temperaturbeständigkeitstest bei 280 °C; Fotos: links vor und rechts nach 36 h bei 280 °C

### Proben aus elektrostatisch stabilisierten Suspensionen

Abbildung 4.73 zeigt das Ergebnis des Temperaturbeständigkeitstests einiger Proben aus elektrostatisch stabilisierten Suspensionen. In allen drei Fällen nehmen sowohl die Absorptions- als auch die Emissionswerte ab, das heißt während sich die Absorption verschlechtert, wird die Emission besser. Für die Gesamtbewertung wird das Performance Criterion betrachtet: Probe (a) hat den höchsten Binderanteil der dargestellten Proben. Nach dem Test liegt das Performance Criterion bei einem positiven Wert von  $PC = 0,0127$ . Im Vergleich dazu stellt sich bei (c), die einen deutlich geringeren Binderanteil aufweist und bei gleicher Temperatur getestet wurde, nach dem Test noch ein besseres Performance Criterion von  $PC = 0,0442$  ein. Die Probe (b) mit einem mittleren Binderanteil und einer höheren Testtemperatur von 280 °C zeigt mit  $PC = -0,0169$  ein negatives Performance Criterion.





Probe	Binderanteil	TiN-Anteil	$T_{\text{Test}}$ (°C)	$d$ (nm)	PC-Wert
(a)	5 Gew.-%	3 Gew.-%	250	$220 \pm 7$	$0,0127 \pm 0,0074$
(b)	3 Gew.-%	3 Gew.-%	280	$141 \pm 7$	$-0,0169 \pm 0,0017$
(c)	3 Gew.-%	4 Gew.-%	250	$168 \pm 4$	$0,0442 \pm 0,0018$

Abbildung 4.73: Absorptions- und Emissionswerte der Proben aus elektrostatisch stabilisierten Suspensionen mit unterschiedlicher Zusammensetzung während des Temperaturbeständigkeitstests bei verschiedenen Temperaturen  $T_{\text{Test}}$ ; außerdem die anfängliche Schichtdicke  $d$  und das resultierende Performance Criterion  $PC$

Die Schichten ändern durch den Temperatureinfluss ihre Farbe, wie in Abbildung 4.74 zu sehen ist. In (a) und (b) ist jeweils rechts die Probe nach dem Temperaturbeständigkeitstest zu sehen. Im linken Bildteil wird eine Probe dargestellt, die unter den gleichen Bedingungen hergestellt, aber noch keinen weiteren Tests unterzogen wurde. In Abbildung 4.74 (c) ist die gleiche Probe vor und nach dem Test dargestellt. Hier ist nur eine geringe Änderung des Farbeindrucks der Schicht festzustellen.

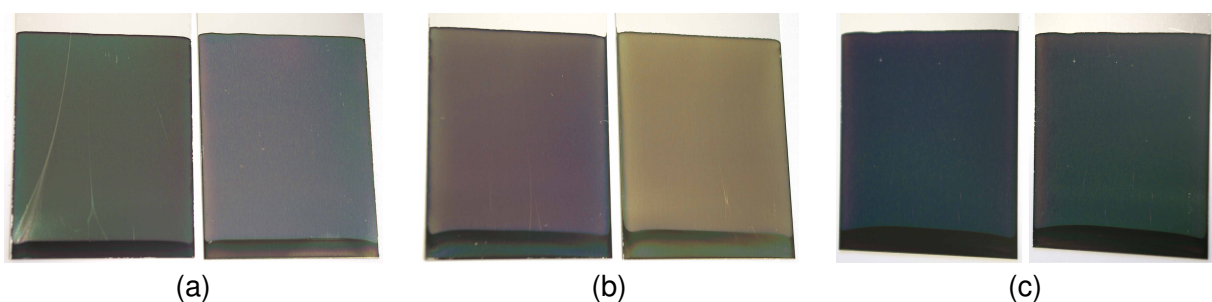


Abbildung 4.74: Proben aus Abbildung 4.73 jeweils links vor und rechts nach dem Temperaturbeständigkeitstest

Die Schichten wurden vor und nach dem Temperaturtest im Rasterelektronenmikroskop untersucht. In Abbildung 4.75 sind exemplarisch die Aufnahmen der Schicht aus einer Suspension mit 5 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% Titannitrid gezeigt. Es ist allerdings keine Änderung der Struktur der Probe zu erkennen.

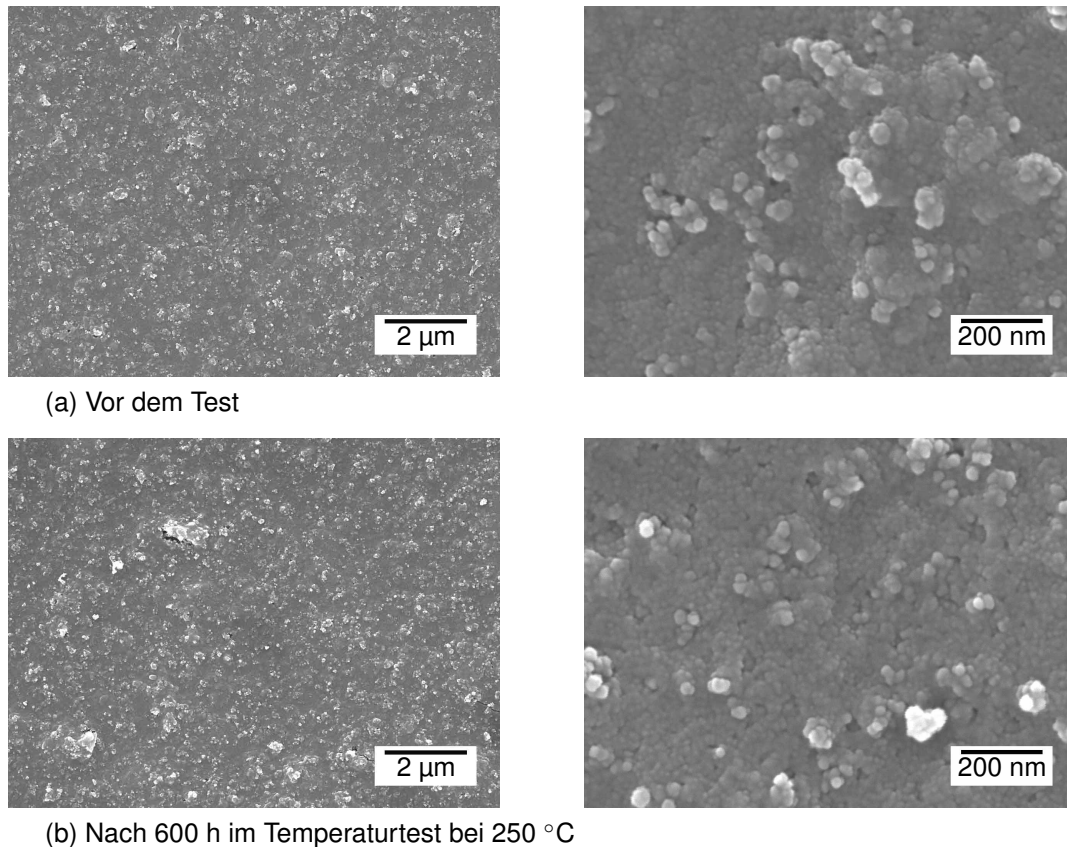


Abbildung 4.75: REM-Aufnahmen der Probe aus Abbildung 4.73 (a)

Die Proben aus einer elektrostatisch stabilisierten Suspension mit 3 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% Titannitrid wurden außerdem bei einer Temperatur von 400 °C getestet. Die anfängliche Schichtdicke der ausgewählten Proben lag bei  $147 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ . Die Absorption der Schichten nahm innerhalb von 150 Stunden von  $\alpha = 0,904 \pm 0,001$  auf  $\alpha = 0,260 \pm 0,005$  ab. Bei einer Veränderung der Emission von  $\varepsilon = 0,129 \pm 0,003$  auf  $\varepsilon = 0,046 \pm 0,004$  ergab sich damit insgesamt für das Performance Criterion ein Wert von  $PC = -0,6031 \pm 0,0044$ . Auf Grund des extrem negativen Wertes wurde der Test an dieser Stelle abgebrochen.

Abbildung 4.76 zeigt eine Probe vor und nach den 150 Stunden bei 400 °C. Zeigte die Probe zuvor eine dunkelgraue bis schwarze Färbung, so ist die Schicht nach dem Test komplett weiß.

Die Betrachtung der Proben im Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 4.77 zeigt jedoch keinen Unterschied in der Morphologie der Schichten.

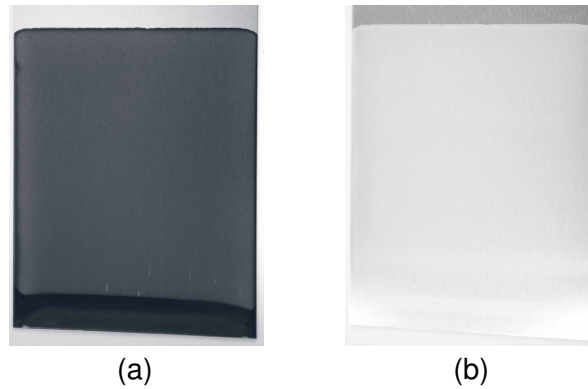


Abbildung 4.76: Probe (a) vor und (b) nach 150 Stunden bei 400 °C

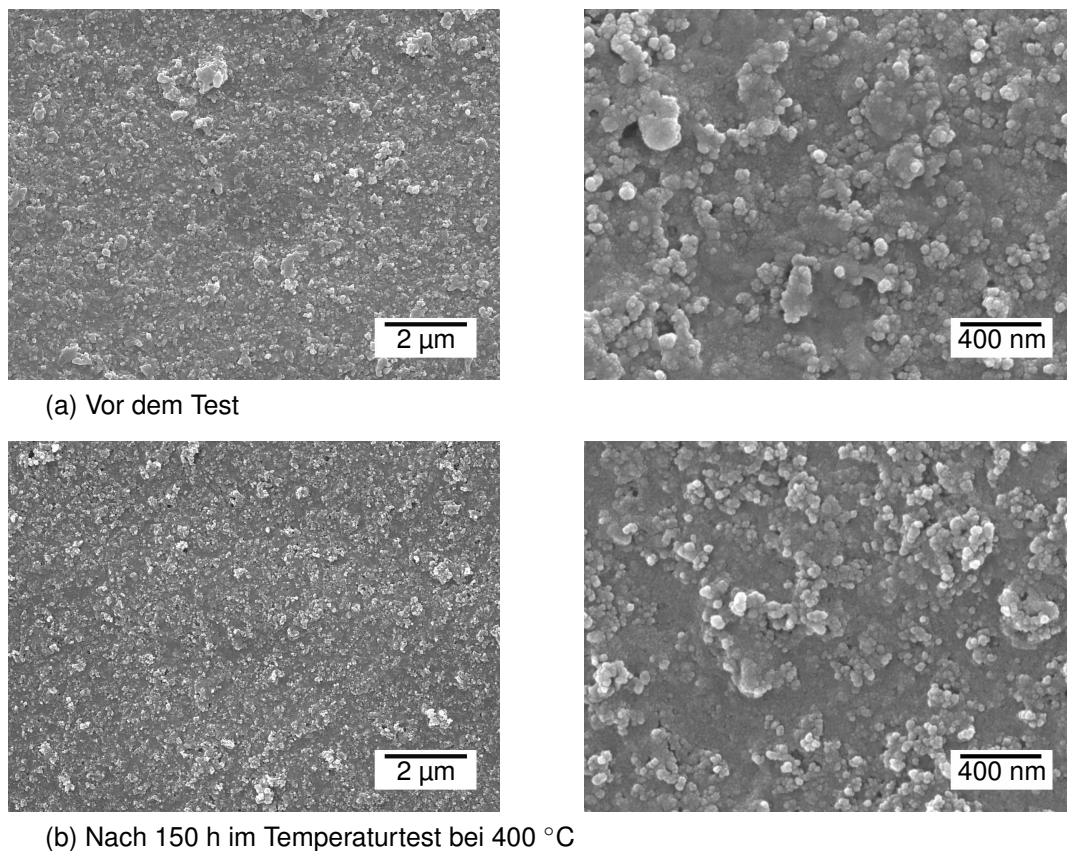
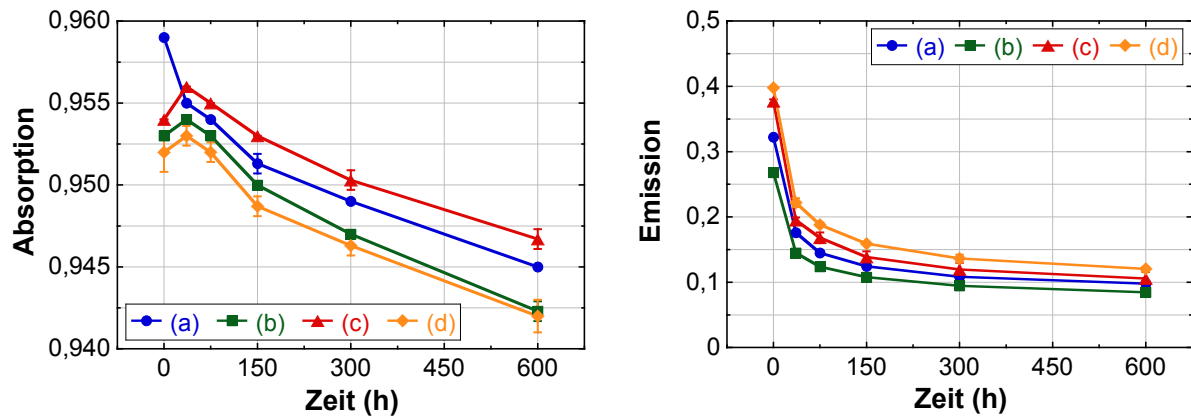


Abbildung 4.77: REM-Aufnahmen der Proben aus Abbildung 4.76 mit einem Binder- und Titan-nitridanteil von jeweils 3 Gew.-%

### Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen

Die Proben aus den sterisch stabilisierten Suspensionen wurden bei 270 °C getestet. Sie unterschieden sich in dem enthaltenen Binderanteil und der anfänglichen Schichtdicke. Der Verlauf der Absorptions- und Emissionswerte ist in Abbildung 4.78 dargestellt. Zu Beginn des Tests nimmt die Absorption einiger Proben zunächst ganz leicht zu und fällt dann aber stetig bis zum Ende des Tests hin ab. Die Emission nimmt in der Anfangsphase des Tests sehr stark ab. Im weiteren Verlauf wird die Änderung dann

geringer. Damit ergeben sich insgesamt positive Werte für das Performance Criterion. Probe (a) und (d) zeigen die größte Verbesserung mit einem Performance Criterion von  $PC = 0,1297$ .



Probe	Binderanteil	TiN-Anteil	$d$ (nm)	$PC$ -Wert
(a)	2 Gew.-%	3 Gew.-%	$189 \pm 2$	$0,1297 \pm 0,0055$
(b)	2,5 Gew.-%	3 Gew.-%	$215 \pm 2$	$0,0805 \pm 0,0009$
(c)	3 Gew.-%	3 Gew.-%	$279 \pm 6$	$0,0973 \pm 0,0006$
(d)	3,5 Gew.-%	3 Gew.-%	$317 \pm 2$	$0,1297 \pm 0,0015$

Abbildung 4.78: Absorptions- und Emissionswerte der Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen während des Temperaturbeständigkeitstests bei  $270\text{ °C}$ ; außerdem die anfängliche Schichtdicke  $d$  und das resultierende Performance Criterion  $PC$

Nach dem Temperaturtest zeigt sich eine Veränderung der Farbe bei allen Proben. In Abbildung 4.79 ist jeweils rechts die Probe nach dem Test und links eine Probe zu sehen, die aus der gleichen Suspension und unter gleichen Bedingungen hergestellt wurde. Die Schichten ändern sich von einem leicht bläulichen Dunkelgrau zu einem bräunlichen Farbton.

Zur Kontrolle wurde im Laufe des Temperaturbeständigkeitstests die Masse der Proben bestimmt. In Abbildung 4.80 ist die relative Massenänderung der Proben, das heißt der Quotient aus Massenänderung und Anfangsmasse der Proben, dargestellt. Zunächst nimmt die Masse bei allen Schichten deutlich ab. Nach der Messung bei 36 Stunden ist kein einheitlicher Verlauf mehr zu erkennen. Während Probe (b) und (c) eine leichte Zunahme der Masse zeigen, nimmt sie bei Probe (a) und (d) etwas ab bzw. bleibt nahezu konstant.

Die Proben wurden nach dem Temperaturbeständigkeitstest erneut im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Es wurden im Vergleich zu Abbildung 4.58 aber keinerlei Änderungen der Morphologie festgestellt.

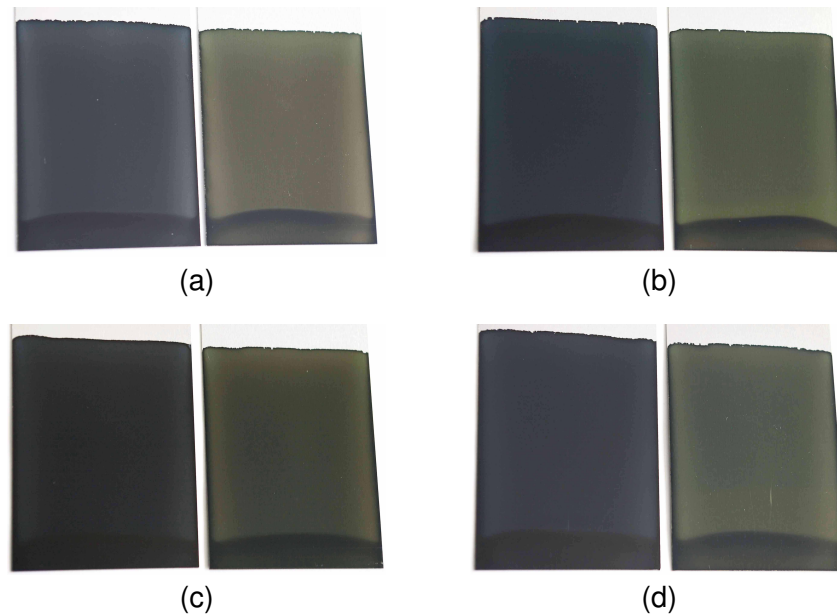


Abbildung 4.79: Proben aus Abbildung 4.78 jeweils links vor und rechts nach dem Temperaturbeständigkeitstest bei 270 °C

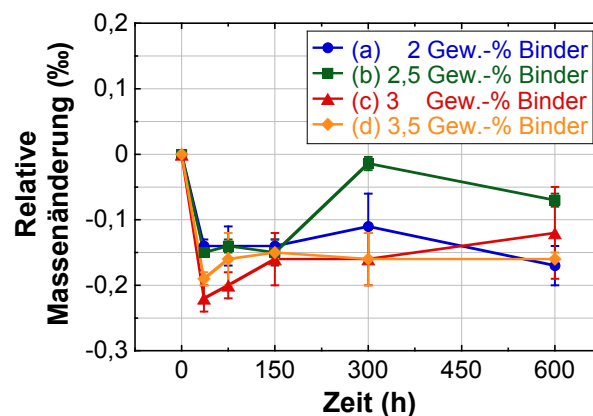
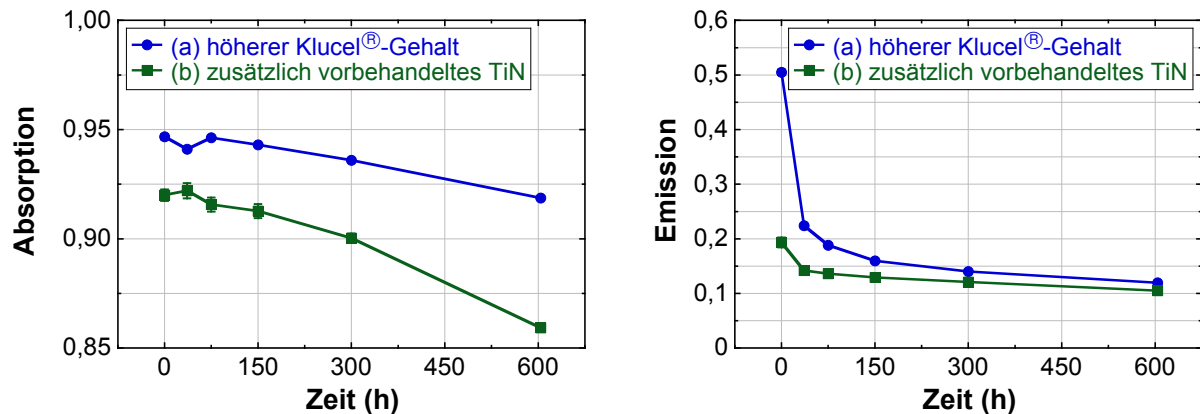


Abbildung 4.80: Relative Massenänderung der Proben aus Abbildung 4.78 im Verlauf des Temperaturbeständigkeitstests bei 270 °C

Abbildung 4.81 zeigt die Absorptions- und Emissionswerte der Proben aus der sterisch stabilisierten Suspension mit einem höheren Klucel<sup>®</sup>-Gehalt und aus der Suspension mit zusätzlich thermisch vorbehandeltem Titannitrid. Die Testtemperatur betrug 280 °C. Die Absorption der Schichten aus thermisch vorbehandeltem Titannitrid nimmt im Verlauf des Tests ab. Die Emission verringert sich ebenfalls, so dass in der Summe das Performance Criterion mit  $PC = 0,1647 \pm 0,0020$  positiv wird. Die Suspension, die neben dem höheren Klucel<sup>®</sup>-Gehalt auch thermisch vorbehandeltes Titannitrid enthielt, zeigt auch eine Verringerung der Absorption. Die Abnahme der Emission fällt aber geringer aus, sodass sich ein leicht negatives Performance Criterion von  $PC = -0,08837 \pm 0,0022$  ergibt. In Abbildung 4.82 sind die farblichen Änderungen der Schichten zu sehen. Probe (a) mit einem höheren Klucel<sup>®</sup>-Gehalt wechselt von

einem dunklen Blau zu einem bräunlichen Farbton. Probe (b) bleibt vom Farbeindruck her gleich, wirkt aber nach dem Test insgesamt etwas heller. Wird die Probe aus unbehandeltem Titannitrid nach den 604 Stunden bei 280 °C mit der Probe aus thermisch vorbehandeltem Titannitrid verglichen, so ist farblich kein Unterschied zu erkennen. In den Aufnahmen der Schichten am Rasterelektronenmikroskop sind keinerlei Veränderungen der Morphologie festzustellen.



Probe	$d$ (nm)	$\Delta\alpha$	$\Delta\varepsilon$	$PC$ -Wert
(a)	$356 \pm 4$	$-0,028 \pm 0,001$	$-0,385 \pm 0,003$	$0,1647 \pm 0,0020$
(b)	$331 \pm 2$	$-0,061 \pm 0,002$	$-0,088 \pm 0,007$	$-0,0165 \pm 0,0022$

Abbildung 4.81: Absorptions- und Emissionswerte der Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen mit höherem Klucel<sup>®</sup>-Gehalt und thermisch vorbehandeltem Titannitridpulver während des Temperaturbeständigkeitstests bei 280 °C; außerdem die anfängliche Schichtdicke  $d$  und das resultierende Performance Criterion  $PC$

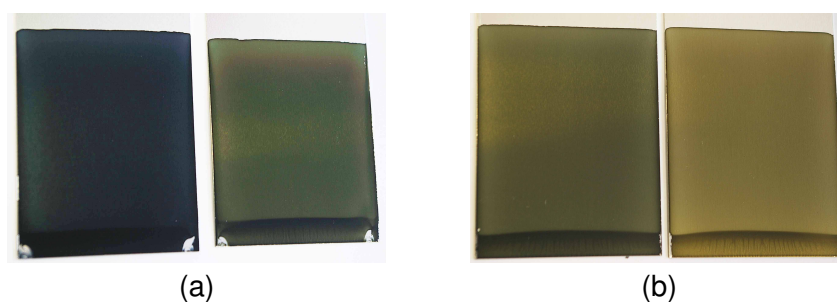
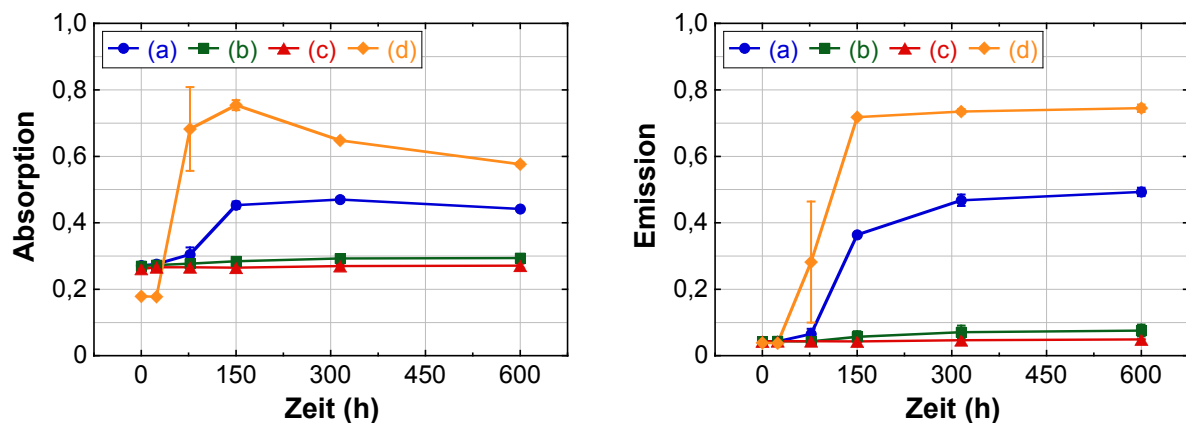


Abbildung 4.82: Proben aus Abbildung 4.81 jeweils links vor und rechts nach dem Temperaturbeständigkeitstest bei 280 °C

## 4.8.2 Feuchtebeständigkeit

### Substrat und Binder

Zur Untersuchung der Feuchtebeständigkeit wurden zunächst die mit reinem Binder beschichteten Substrate und das unbeschichtete Substrat getestet. Abbildung 4.83 zeigt die Absorptions- und Emissionswerte der Proben im Laufe des Tests bei 40 °C. Das unbeschichtete Substrat (d) zeigt schon nach 24 Stunden eine Änderung der Absorption und der Emission. Schließlich ergibt sich am Ende des Tests mit  $PC = 0,0445$  dennoch ein positives Performance Criterion. Die Emission hat sich dabei aber um 0,706 erhöht und ist somit sehr schlecht geworden. Bei den mit dem Binder Ormosol 110 Klarmedium beschichteten Proben zeigt sich eine Abhängigkeit von der Schichtdicke. So zeigt Probe (a) mit einer 46 nm dicken Beschichtung nach 75 Stunden zunächst nur einen kleinen Anstieg im Absorptions- und Emissionswert, der nach 150 Stunden aber deutlicher ausgeprägt ist. Im weiteren Verlauf bleibt die Absorption nahezu unverändert, während die Emission weiterhin leicht zunimmt. Schließlich ergibt sich ein Performance Criterion von  $PC = -0,055$ . Die beiden mit 99 nm und 141 nm dickeren Schichten zeigen nur eine geringe Änderung der optischen Werte. Die Emission steigt kaum an, so dass sich zusammen mit einer leichten Zunahme der Absorption ein positives Performance Criterion ergibt.



Probe	$d$ (nm)	$\Delta\alpha$	$\Delta\varepsilon$	$PC$ -Wert
(a)	$46 \pm 0$	$0,170 \pm 0,003$	$0,450 \pm 0,014$	$-0,0550 \pm 0,0099$
(b)	$99 \pm 11$	$0,024 \pm 0,010$	$0,033 \pm 0,018$	$0,0075 \pm 0,0007$
(c)	$141 \pm 11$	$0,010 \pm 0,000$	$0,007 \pm 0,004$	$0,0068 \pm 0,0018$
(d)	unbeschichtet	$0,398 \pm 0,004$	$0,706 \pm 0,010$	$0,0445 \pm 0,0085$

Abbildung 4.83: Absorptions- und Emissionswerte der mit Ormosol 110 Klarmedium beschichteten Proben sowie des unbeschichteten Substrats während des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C; außerdem die anfängliche Schichtdicke  $d$ , die Gesamtänderung der Absorption  $\Delta\alpha$  und der Emission  $\Delta\varepsilon$ , sowie das resultierende Performance Criterion  $PC$

Abbildung 4.84 zeigt das unbeschichtete Substrat im Laufe des Feuchtebeständigkeitstests. Bereits nach 77 Stunden ist eine Veränderung der Oberfläche zu erkennen. Nach 315 Stunden zeigt sich eine abweichende Struktur auf dem Substrat, die dann bis zum Ende des Tests etwas feiner in ihrer Ausprägung wird. Auch in den Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 4.85 tritt die Veränderung deutlich hervor. Ist die Oberfläche des Substrats vor dem Test als sehr glatt zu sehen, so zeigt sie nach den 600 Stunden unter Feuchteeinfluss eine sehr zerklüftete Struktur.

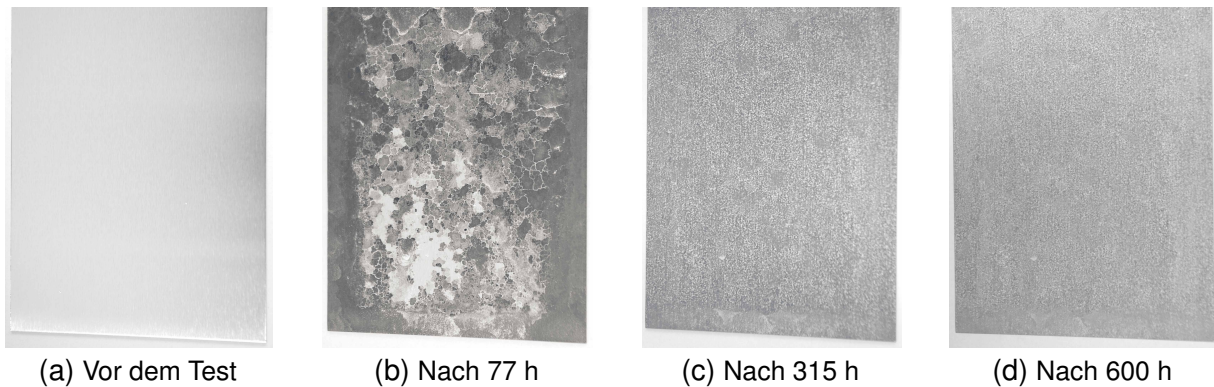


Abbildung 4.84: Unbeschichtetes Substrat aus Abbildung 4.83 im Verlauf des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C

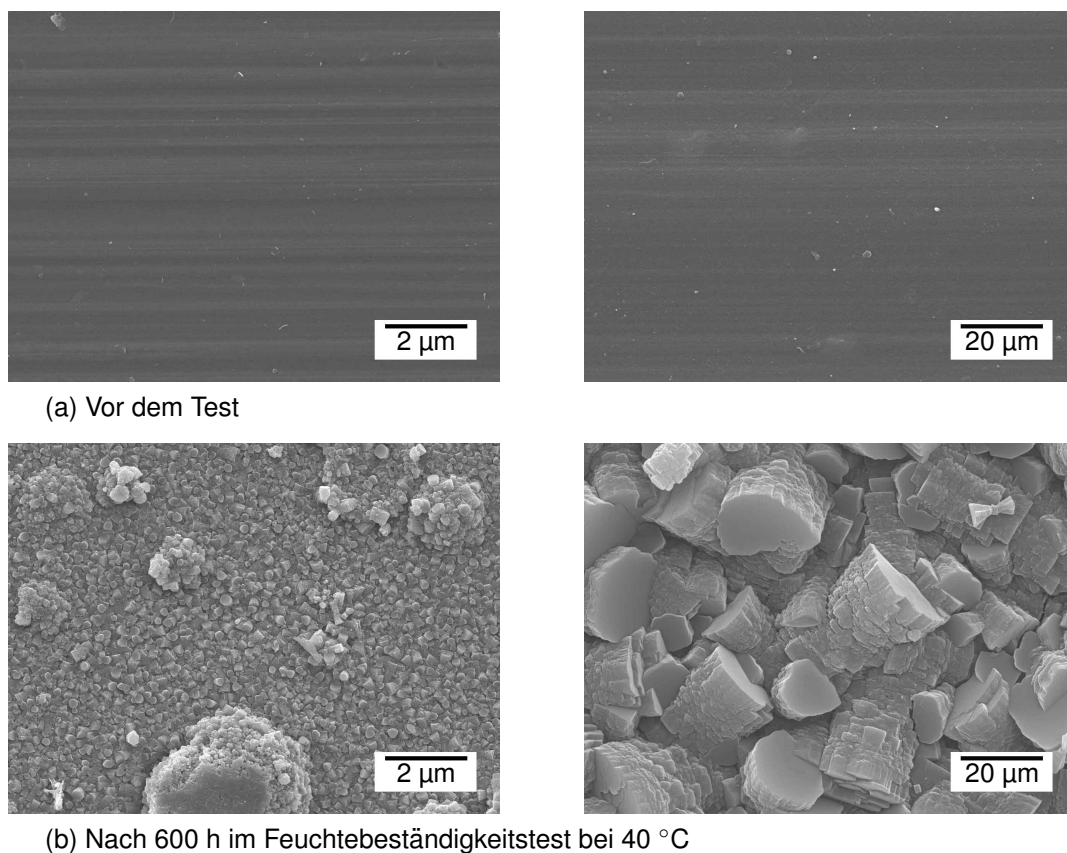


Abbildung 4.85: REM-Aufnahmen des unbeschichteten Substrats aus Abbildung 4.83



Bei den mit Binder beschichteten Substraten in Abbildung 4.86 und 4.87 stellt sich nach 77 Stunden eine ähnliche Oberflächenbeschaffenheit wie bei dem reinen Substrat ein, die sich im weiteren Verlauf des Tests auf die gesamte Probe ausbreitet. Die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 4.88 zeigen auch hier zunächst eine sehr glatte und homogene Schicht. Nach den 600 Stunden im Feuchtebeständigkeitstest stellt sich an einigen Stellen eine sehr zerklüftete Oberfläche ein.

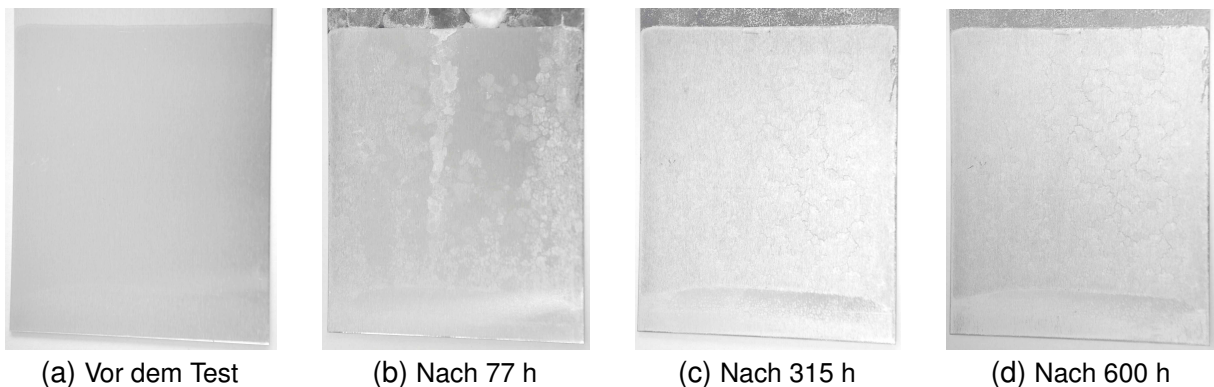


Abbildung 4.86: Probe (a) mit einer 46 nm dicken Schicht aus Omosol 110 Klarmedium aus Abbildung 4.83 im Verlauf des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C

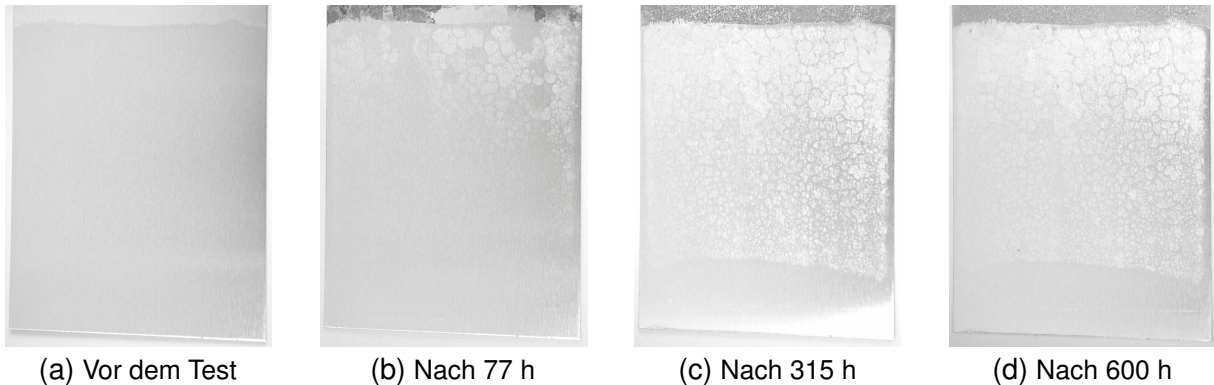


Abbildung 4.87: Probe (b) mit einer 107 nm dicken Schicht aus Omosol 110 Klarmedium aus Abbildung 4.83 im Verlauf des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C

Sowohl das unbeschichtete als auch das beschichtete Substrat wurden im Laufe des Tests mit dem Infrarotspektrometer vermessen. Abbildung 4.89 zeigt die Spektren einer solchen Probe zu Beginn und nach einigen Stunden bei 40 °C und hoher Luftfeuchtigkeit. Beide Proben zeigen anfangs keinerlei Absorptionsbanden. Mit der Zeit nimmt die Reflexion aber vor allem in den Bereichen um die 3  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  stark ab. Die Banden sind bei dem unbeschichteten Substrat deutlicher ausgeprägt als bei der Probe mit Beschichtung.

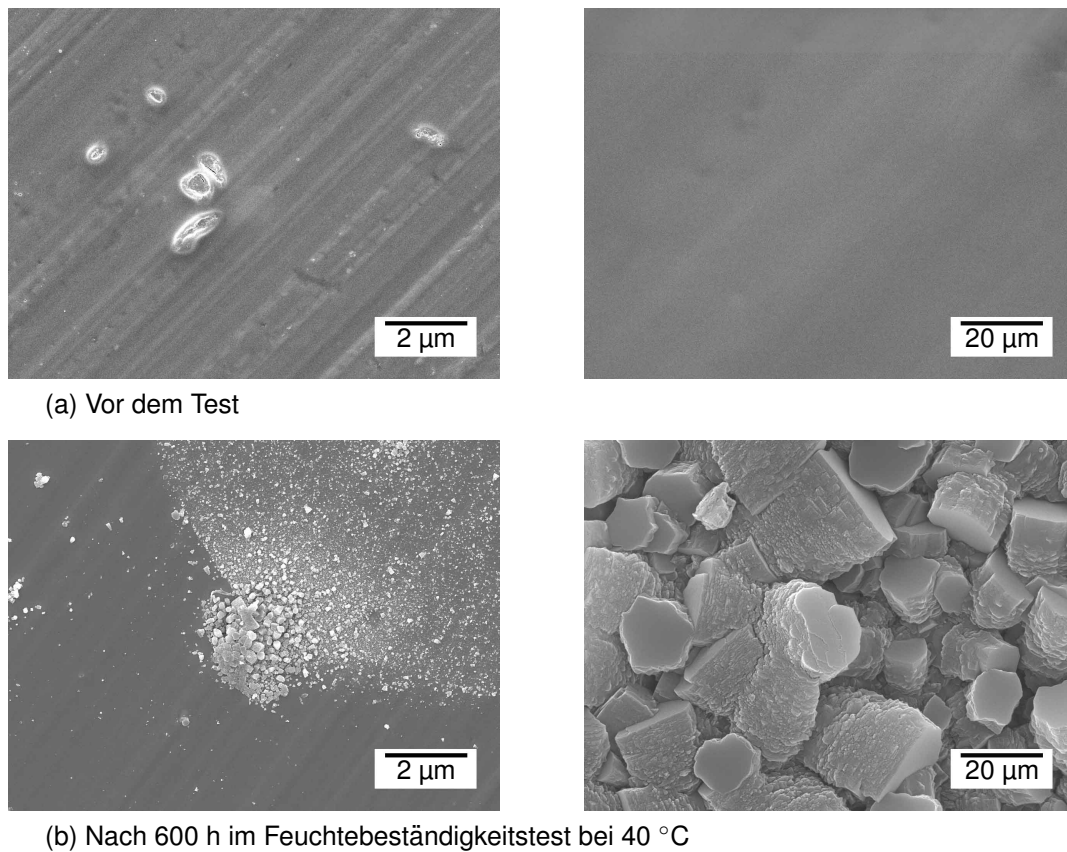


Abbildung 4.88: REM-Aufnahmen der Probe (b) mit einer 107 nm dicken Schicht aus Omosol 110 Klarmedium aus Abbildung 4.83

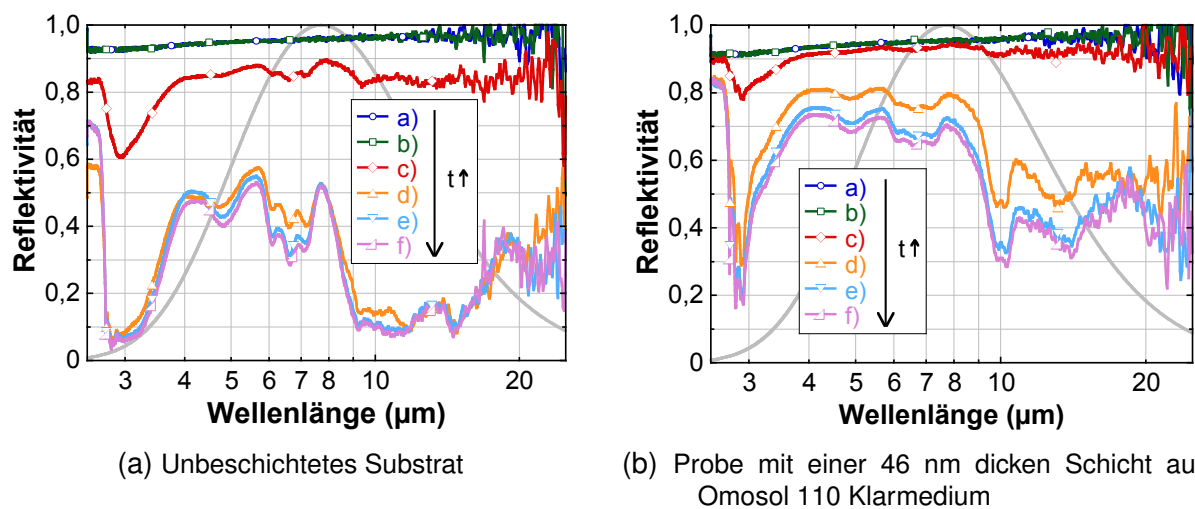


Abbildung 4.89: Spektren der Proben aus dem Feuchtebeständigkeitstest bei 40 °C a) vor dem Test und nach einer Zeit  $t$  von b) 24 h, c) 77 h, d) 150 h, e) 315 h, f) 600 h

## Referenzprobe

Auch die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe wurde auf ihre Beständigkeit gegenüber Feuchte untersucht. In Abbildung 4.90 sind die Absorptions- und Emissionswerte im Verlauf des Tests zu sehen. Die Absorption verändert sich kaum während der betrachteten 600 Stunden. Die Emission nimmt innerhalb der ersten 24 Stunden leicht ab, bleibt dann aber ebenfalls konstant. Es ergibt sich am Ende des Test ein Performance Criterion von  $PC = 0,002 \pm 0,007$ . Abbildung 4.91 zeigt die Probe nach dem Feuchtebeständigkeitstest. Sie zeigt lediglich im oberen Bereich einige Veränderungen.

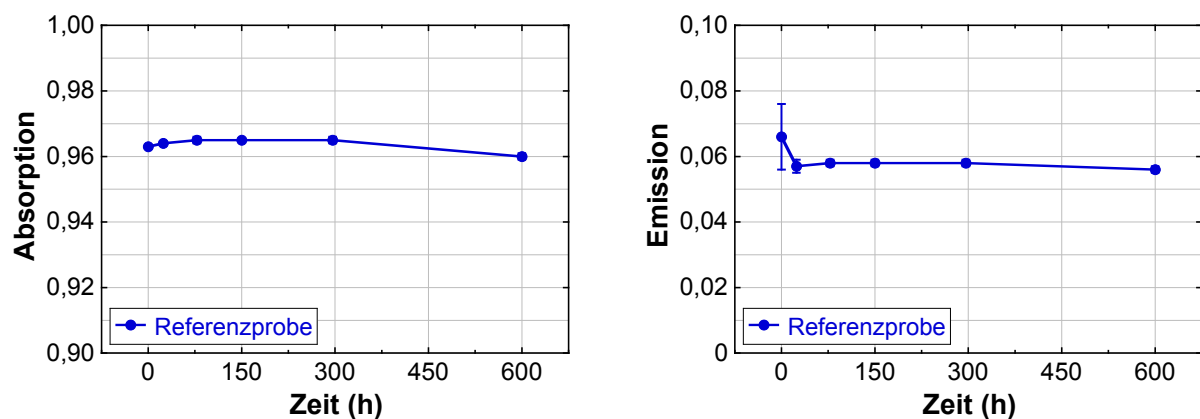


Abbildung 4.90: Absorptions- und Emissionswerte der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe während des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C



Abbildung 4.91: mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe nach dem Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C

## Proben aus elektrostatisch stabilisierten Suspensionen

Von den Proben der elektrostatisch stabilisierten Suspensionen wurden nur diejenigen mit einem Binderanteil von 3 Gew.-%, einem Titannitridgehalt von 4 Gew.-% und einer Schichtdicke von  $169 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$  auf ihre Feuchtestabilität hin untersucht. Abbildung 4.92 zeigt die Absorptions- und Emissionswerte der Proben des Tests bei einer Temperatur von 50 °C. Schon nach 150 Stunden hat die Emission stark zugenommen

während die Absorption nur leicht ansteigt. Für das Performance Criterion ergibt sich ein Wert von  $PC = -0,0409 \pm 0,0141$ . Der Test wurde an dieser Stelle abgebrochen.

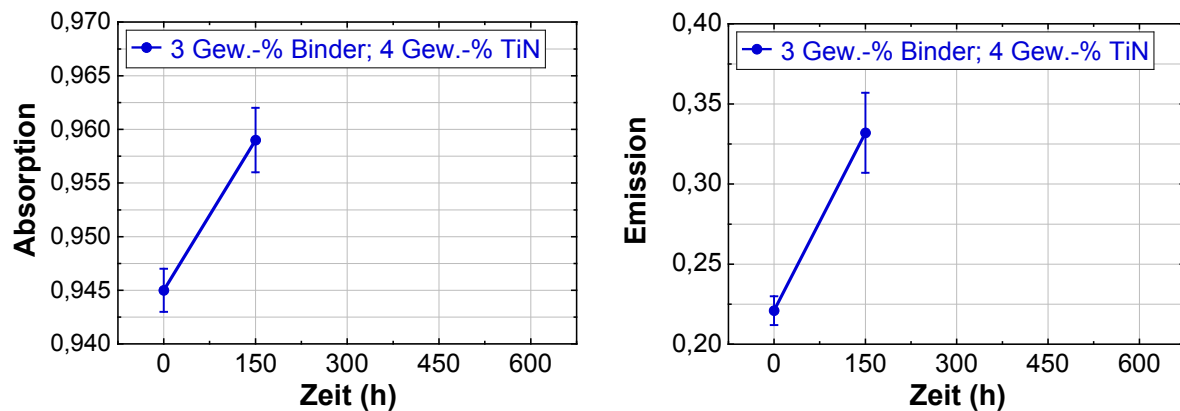


Abbildung 4.92: Absorptions- und Emissionswerte der Proben aus einer elektrostatisch stabilisierten Suspension mit 3 Gew.-% Binder und 4 Gew.-% Titannitrid während des Feuchtebeständigkeitstests bei 50 °C

Die Feuchtigkeit hat auf der Probe deutliche Spuren hinterlassen, wie in Abbildung 4.93 zu erkennen ist. Die vor dem Test homogen schwarze Schicht ist in weiten Teilen weißlich verfärbt. Zusätzlich hat sich an ein paar kleinen Stellen die Schicht abgelöst.

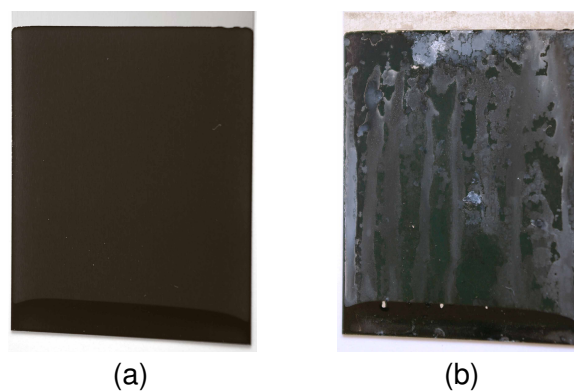


Abbildung 4.93: Probe aus Abbildung 4.92 (a) vor und (b) nach dem Test

Bei näherer Betrachtung der Proben im Lichtmikroskop in Abbildung 4.94 lässt sich ein salzartiger Überzug auf der Oberfläche ausmachen, wobei nicht alle Teile der Probe betroffen sind, sondern zwischendrin die ursprüngliche Schichtstruktur noch erkennbar ist. Dieser Eindruck kann durch die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 4.95 bestätigt werden. Auch hier zeigen sich Strukturen, die mit der ursprünglichen Morphologie der Probe in Abbildung 4.28 (b) nicht zu vergleichen sind.

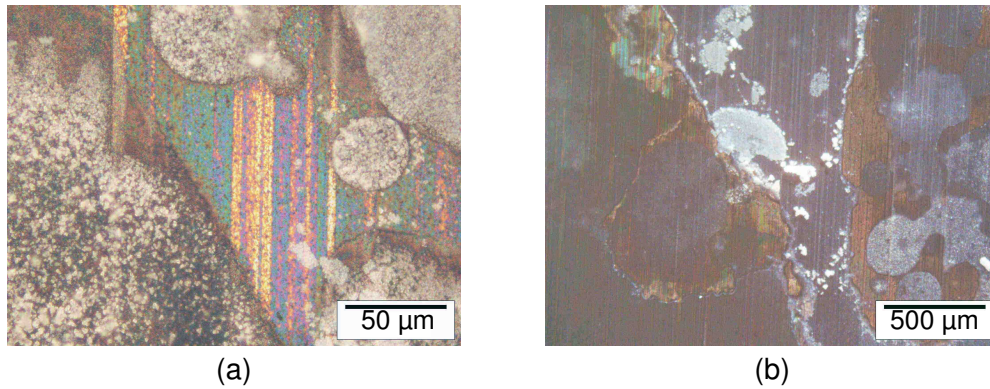


Abbildung 4.94: Probe aus Abbildung 4.92 nach dem Test im Lichtmikroskop

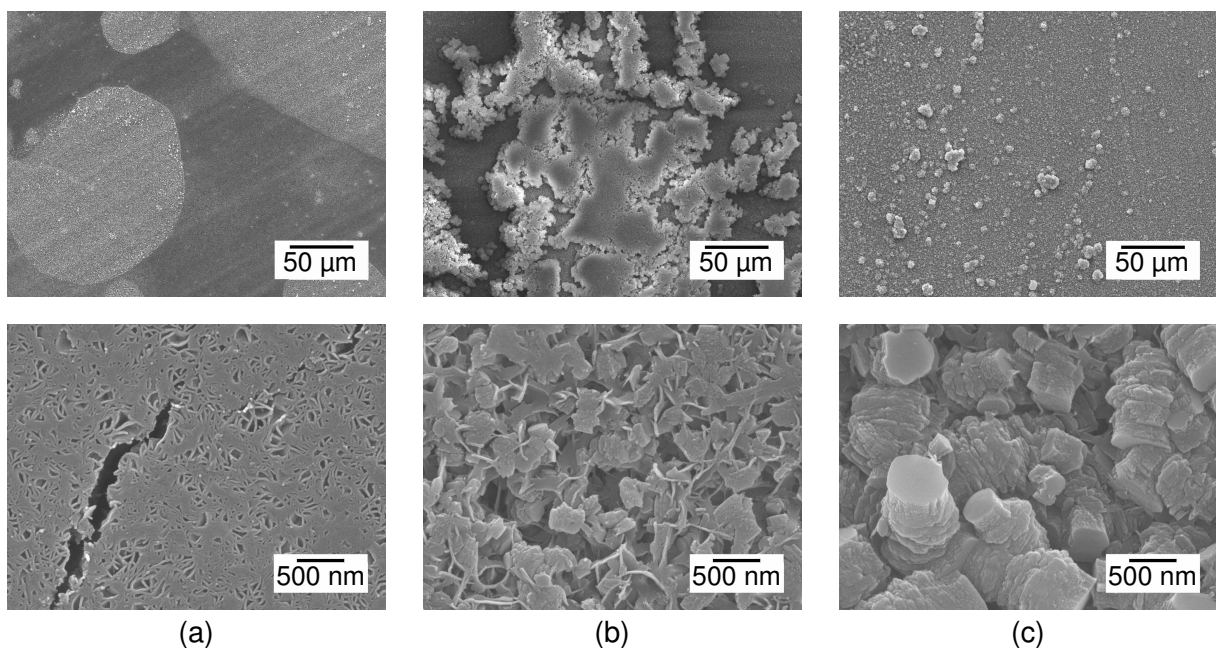
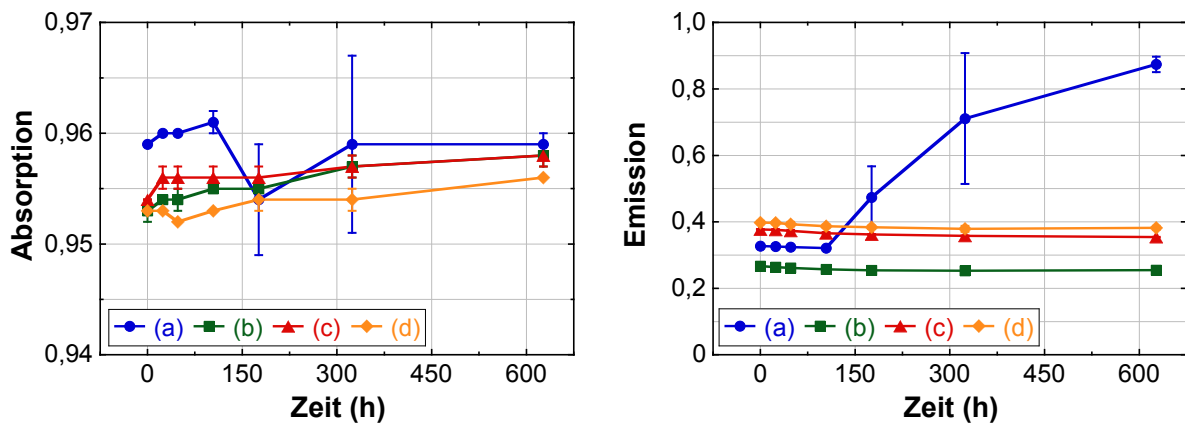


Abbildung 4.95: REM-Aufnahmen der Proben aus Abbildung 4.92 nach dem Feuchtetest bei 50 °C an drei verschiedenen Stellen (a) bis (c)

### Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen

Die Proben aus den sterisch stabilisierten Suspensionen mit einem variierenden Binderanteil zwischen 2 Gew.-% und 3,5 Gew.-% wurden dem Feuchtebeständigkeitstest bei 40 °C unterzogen. Abbildung 4.96 zeigt die Absorptions- und Emissionswerte der verschiedenen Proben im Laufe des Tests sowie die anfänglichen Schichtdicken  $d$  und die abschließenden Werte des Performance Criteria  $PC$ . Die Absorptionswerte der Proben schwanken nur minimal und können daher über den gesamten Testzeitraum als konstant angenommen werden. Die Emissionswerte der Proben (b) bis (d) nehmen mit der Zeit leicht ab, werden also besser. Einzig Probe (a), die den geringsten Binderanteil und die geringste Schichtdicke aufweist, verschlechtert sich nach etwa 100 Stunden im Test. Insgesamt ergibt sich dadurch für sie ein negatives Performance

Criterion von  $PC = -0,2743 \pm 0,0117$ . Die drei anderen Proben erreichen dagegen leicht positive Werte des Performance Criteria.



Probe	Binderanteil	TiN-Anteil	$d$ (nm)	$PC$ -Wert
(a)	2 Gew.-%	3 Gew.-%	$189 \pm 5$	$-0,2743 \pm 0,0117$
(b)	2,5 Gew.-%	3 Gew.-%	$206 \pm 0$	$0,0115 \pm 0,0000$
(c)	3 Gew.-%	3 Gew.-%	$273 \pm 12$	$0,0153 \pm 0,0004$
(d)	3,5 Gew.-%	3 Gew.-%	$308 \pm 9$	$0,0110 \pm 0,0007$

Abbildung 4.96: Absorptions- und Emissionswerte der Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen mit variierendem Bindergehalt und einem Titanitridgehalt von 3 Gew.-% während des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C; außerdem die anfängliche Schichtdicke  $d$  und das resultierende Performance Criterion  $PC$

Die Unterschiede in den dargestellten Messergebnissen spiegeln sich auch in der visuellen Erscheinung der Proben wider. In Abbildung 4.97 ist die Probe (a) mit 2 Gew.-% Binder im Laufe des Tests dargestellt. Schon nach 104 h zeigt sich eine Veränderung von Teilen der Probenoberfläche, die sich nach 324 h auf die gesamte Probe ausgeweitet hat. Bei Probe (b), die aus einer Suspension mit einem höheren Bindergehalt von 2,5 Gew.-% hergestellt wurde und in Abbildung 4.98 zu sehen ist, ist keine farbliche Änderung der Oberfläche zu sehen.

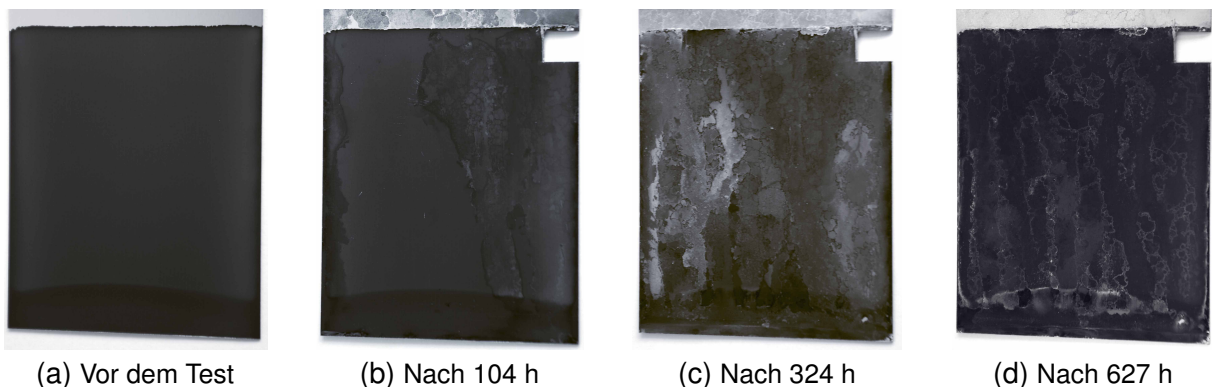


Abbildung 4.97: Probe aus einer Suspension mit 2 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% Titanitrid aus Abbildung 4.96 im Verlauf des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C

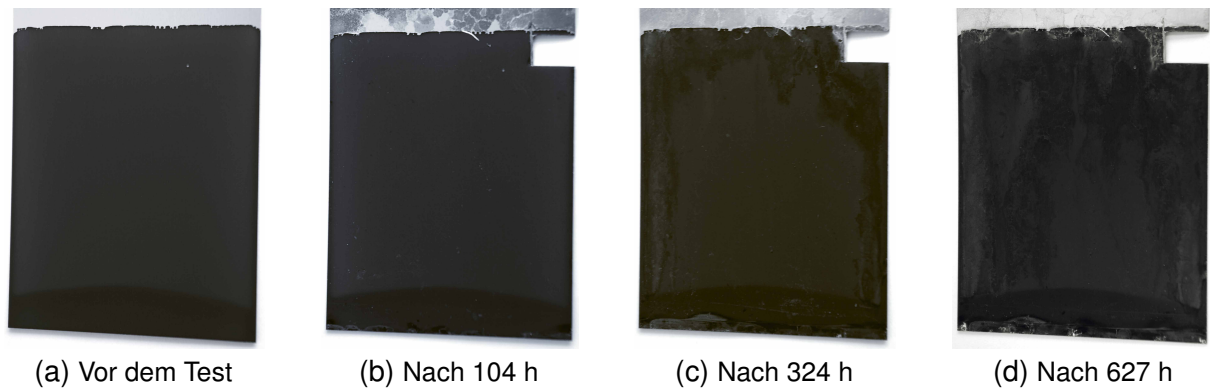


Abbildung 4.98: Probe aus einer Suspension mit 2,5 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% Titannitrid aus Abbildung 4.96 im Verlauf des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C

Die Aufnahmen der Probe (a) mit einem geringen Bindergehalt von 2 Gew.-% im Rasterelektronenmikroskop sind in Abbildung 4.99 zu sehen. Zum Vergleich ist die Probenoberfläche vor und nach dem Feuchtebeständigkeitstest dargestellt. In der niedrigeren Vergrößerung ist keine prägnante Veränderung der Morphologie erkennbar. Bei näherer Betrachtung wird dann aber sichtbar, dass sich die Oberfläche verändert hat.

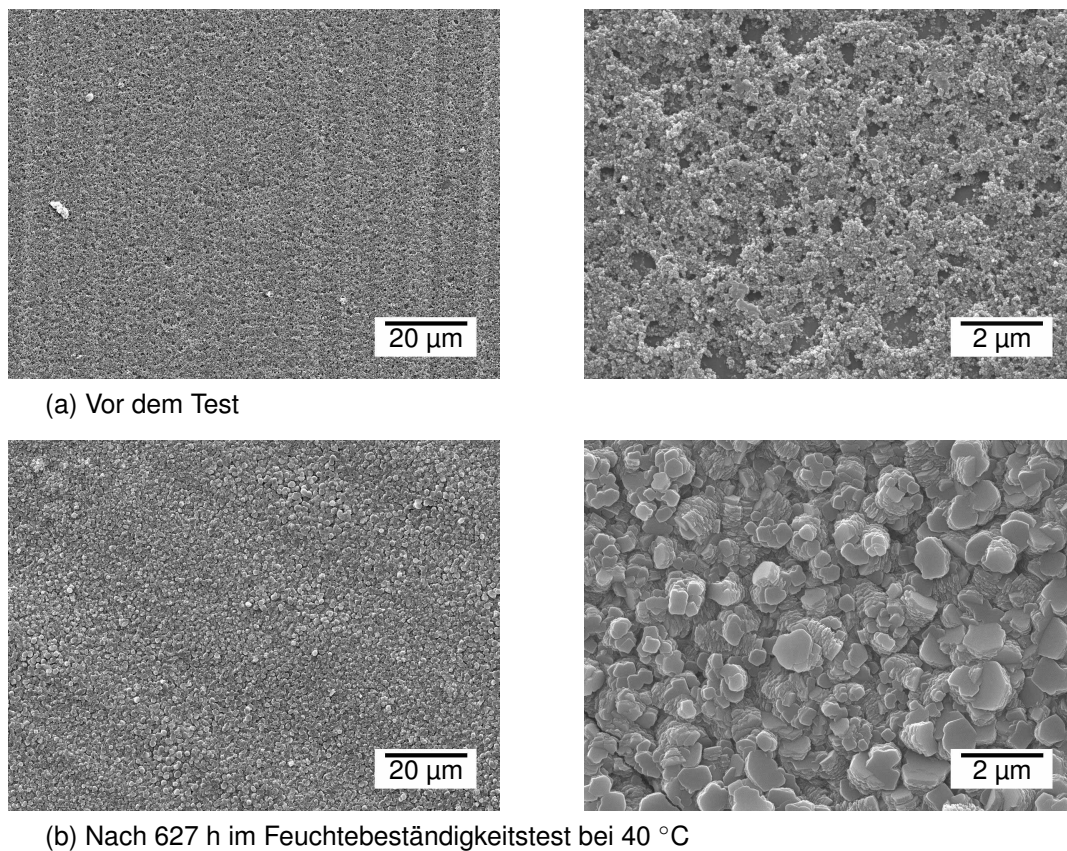


Abbildung 4.99: REM-Aufnahmen der Proben aus Abbildung 4.97 mit einem Binderanteil von 2 Gew.-% und einem Titannitridgehalt von 3 Gew.-%

Abbildung 4.100 zeigt die Spektren der Probe im Verlauf des Tests. Nach 104 Stunden ist noch keine Veränderung zu sehen, während nach 324 Stunden die Reflektivität der Schicht deutlich abgenommen hat. Am Ende des Feuchtebeständigkeitstests ähnelt der Verlauf der Kurve sehr demjenigen aus Abbildung 4.89 (a) nach 600 Stunden.

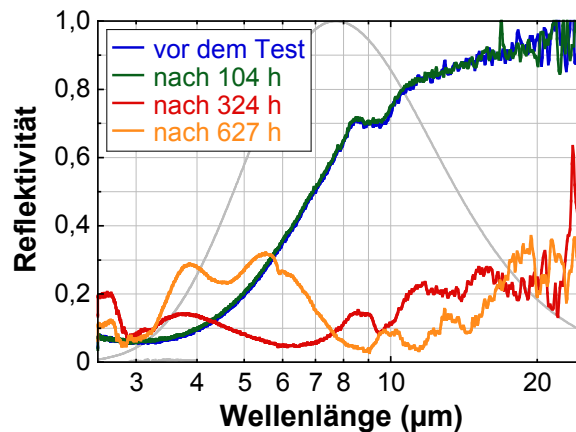


Abbildung 4.100: Spektren der Probe (a) aus Abbildung 4.96 im Verlauf des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C

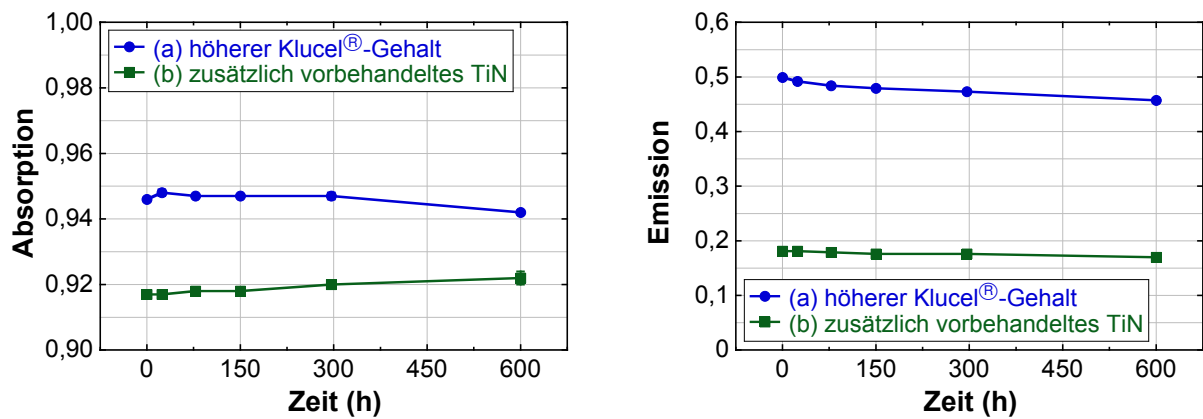
Die Proben mit einem höheren Klucel<sup>®</sup>-Gehalt und thermisch vorbehandeltem Titanitridpulver wurden dem Feuchtebeständigkeitstest bei 40 °C unterzogen. In Abbildung 4.101 sind die Ergebnisse zu sehen. Die Absorption der Probe (a) nimmt leicht ab, die Emission ebenfalls, sodass sich insgesamt ein positives Performance Criterion von  $PC = 0,0173 \pm 0,0004$  ergibt. Bei Probe (b), die thermisch vorbehandeltes Titanitrid enthält, nimmt die Absorption etwas zu während die Emission minimal geringer wird. Damit ergibt sich für das Performance Criterion mit  $PC = 0,0100 \pm 0,0021$  ebenfalls ein positiver Wert. Die nur gering ausgefallenen visuellen Veränderungen der Schichten sind in Abbildung 4.102 und Abbildung 4.103 zu sehen.

### 4.8.3 Haftfestigkeit

Abbildung 4.104 zeigt eine Probe aus einer elektrostatisch stabilisierten Suspension mit einem Binder- und Titanitridgehalt von jeweils 3 Gew.-%. Sie wurde insgesamt 60 min in einem Ultraschallbad belassen. Es sind nur wenige kleine Stellen zu erkennen, an denen sich die Schicht abgelöst hat und das Substrat durchscheint. Die Messung des Absorptions- und Emissionswertes zeigte keinerlei Veränderung. Die Schicht ließ sich allerdings leicht abkratzen.

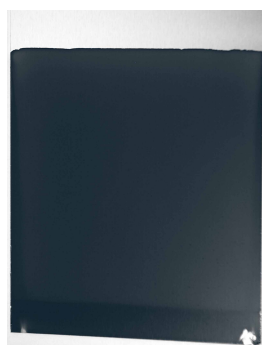
Die Haftfestigkeit wurde ebenfalls mit Hilfe eines Klebebandtests überprüft. Abbildung 4.105 zeigt das Ergebnis für Proben aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen mit einem konstanten Binder- und variierendem Titanitridgehalt. Im unteren Bildteil ist jeweils der abgezogene Klebestreifen zu sehen. Bei Probe (c) hat sich



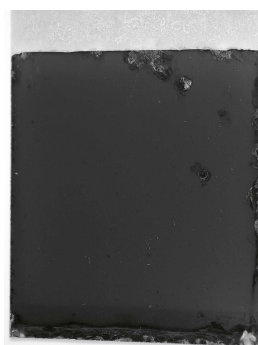


Probe	$d$ (nm)	$\Delta\alpha$	$\Delta\epsilon$	$PC$ -Wert
(a)	$356 \pm 4$	$-0,004 \pm 0,000$	$-0,043 \pm 0,001$	$0,0173 \pm 0,0004$
(b)	$331 \pm 2$	$0,005 \pm 0,002$	$-0,011 \pm 0,000$	$0,0100 \pm 0,0021$

Abbildung 4.101: Absorptions- und Emissionswerte der Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen mit höherem Klucel<sup>®</sup>-Gehalt und thermisch vorbehandeltem Titannitridpulver während des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C; außerdem die anfängliche Schichtdicke  $d$  und das resultierende Performance Criterion  $PC$



(a) Vor dem Test

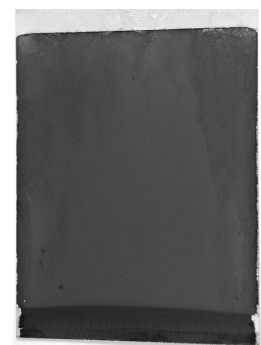


(b) Nach 600 h

Abbildung 4.102: Probe (a) aus Abbildung 4.101 im Verlauf des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C



(a) Vor dem Test

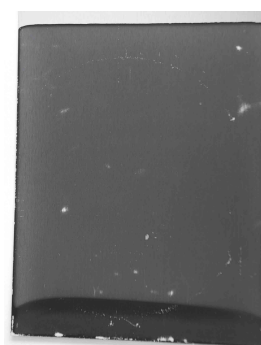


(b) Nach 600 h

Abbildung 4.103: Probe (b) aus Abbildung 4.101 im Verlauf des Feuchtebeständigkeitstests bei 40 °C



(a) Vor dem Test



(b) Nach 60 min

Abbildung 4.104: Überprüfung der Haftfestigkeit bei Raumtemperatur im Ultraschallbad

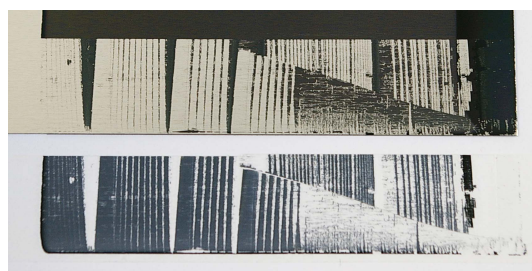
der Klebestreifen geteilt, während er abgezogen wurde. Bei Probe (d) mit dem größten Titanitridanteil von 5 Gew.-% löste sich die Schicht vollständig vom Substrat ab. Alle hier gezeigten Schichten konnten außerdem leicht abgekratzt werden.



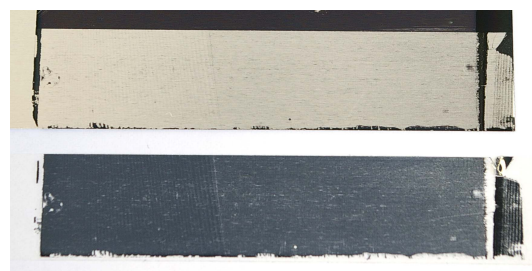
(a) 3 Gew.-% Binder und 1 Gew.-% TiN  
Kratzfest: nein



(b) 3 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN  
Kratzfest: nein



(c) 3 Gew.-% Binder und 4 Gew.-% TiN  
Kratzfest: nein



(d) 3 Gew.-% Binder und 5 Gew.-% TiN  
Kratzfest: nein

Abbildung 4.105: Überprüfung der Haftfestigkeit der Proben aus elektrostatisch stabilisierten Suspensionen; unten im Bild ist jeweils der abgezogene Klebestreifen zu sehen

Die Proben aus den Suspensionen mit variierendem Binder- und konstantem Titanitridgehalt wurden ebenfalls untersucht und sind in Abbildung 4.106 zu sehen. Die Schicht der Probe (a) mit einem niedrigen Bindergehalt löst sich vom Substrat ab. Bei einem Bindergehalt von 5 Gew.-% konnte der Klebestreifen ohne Rückstände von der Probe entfernt werden. Auch bei Überprüfung der Kratzfestigkeit konnte die Schicht nicht abgelöst werden.



(a) 1 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN  
Kratzfest: nein



(b) 5 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN  
Kratzfest: ja

Abbildung 4.106: Überprüfung der Haftfestigkeit der Proben aus elektrostatisch stabilisierten Suspensionen; unten im Bild ist jeweils der abgezogene Klebestreifen zu sehen

In Abbildung 4.107 sind die Proben aus den sterisch stabilisierten Suspensionen mit einem variierenden Binder- und konstantem Titannitridgehalt nach dem Klebebandtest dargestellt. Keine der Schichten ließ sich vom Substrat ablösen. Dennoch gab es Unterschiede zwischen den Proben. Bei einem niedrigen Bindergehalt von 2 Gew.-% verblieb ein Kleberrückstand auf der Probe, der mit zunehmendem Bindergehalt weniger wurde. Ab einem Bindergehalt von 3 Gew.-% ließ sich das Klebeband rückstandslos entfernen. Beim Überprüfen der Kratzfestigkeit konnte nur die Probe mit dem geringsten Binderanteil beschädigt werden.



(a) 2 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN  
Kratzfest: nein



(b) 2,5 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN  
Kratzfest: ja



(c) 3 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN  
Kratzfest: ja



(d) 3,5 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% TiN  
Kratzfest: ja

Abbildung 4.107: Überprüfung der Haftfestigkeit der Proben aus sterisch stabilisierten Suspensionen; unten im Bild ist jeweils der abgezogene Klebestreifen zu sehen

Die Proben, die in Kapitel 4.6.5 mit dem Laser behandelt worden sind, wurden ebenfalls auf ihre Haftfestigkeit hin untersucht. Unabhängig von der Dauer und Intensität der Laserbearbeitung zeigte sich aber eine gleichbleibend schlechte Adhäsion der Schichten auf dem Substrat.

Die Schichten, die einem Temperatur- und Feuchtebeständigkeitstest unterzogen worden sind, wurden auch auf ihre Kratzfestigkeit hin überprüft. Die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe ließ sich auch nach 600 Stunden bei 280 °C bzw. 40 °C und hoher Feuchte nicht anritzen. Die Proben aus den drei verschiedenen elektrostatisch stabilisierten Suspensionen aus Abbildung 4.73 ließen sich vor dem Test problemlos abkratzen. Nach den 600 Stunden bei 250 °C bzw. 280 °C war aber bei allen Proben kein Ablösen der

Schicht mehr möglich. Bei den Schichten aus den sterisch stabilisierten Suspensionen konnte vor den Beständigkeitstest lediglich die Probe aus der Suspension mit einem Bindergehalt von 2 Gew.-% und einem Titanitridgehalt von 3 Gew.-% beschädigt werden. Dies änderte sich auch nicht nach dem Feuchtebeständigkeitstest bei 40 °C. Nach 600 Stunden bei 270 °C ließ sich die Schicht nicht mehr abkratzen. Für alle anderen Proben der sterisch stabilisierten Suspensionen war weder vor noch nach den Temperatur- und Feuchtebeständigkeitstests ein Abkratzen möglich.

# 5 Diskussion

## 5.1 Charakterisierung des Titannitridpulvers

Die Untersuchungen des Titannitridpulvers im Raster- und Transmissionselektronenmikroskop zeigten ein stark agglomeriertes Pulver. Die vom Hersteller angegebene Primärpartikelgröße von 21 nm konnte in Abbildung 4.2 bestätigt werden. Allerdings ist die Partikelform nicht ideal sphärisch. Der aus dem TEM-Bild bestimmte Netzebenenabstand von  $d_{NE} = 0,2499$  nm stimmt mit dem Wert aus der XRD-Datenbank PDF-2 (Fa. ICDD<sup>®</sup>) für die (111)-Ebene des Titannitrids mit  $d_{NE} = 0,24917$  nm überein.

Die Zetapotenzialmessung des Titannitridpulvers in Wasser in Abbildung 4.3 ergab einen isoelektrischen Punkt bei pH = 3,7. Dies entspricht dem Verlauf der Kurve (a) in Abbildung 2.7, die ebenfalls von einem nanoskaligen Titannitridpulver in wässriger Suspension stammt. Im vorliegenden Fall wurde der pH-Wert aber noch weiter erhöht. Damit wurde deutlich, dass ab einem pH-Wert von 12 das Zetapotenzial einen betragsmäßigen Wert von über 40 mV annimmt und damit in diesem Bereich eine Stabilisierung des Titannitridpulvers möglich ist.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit Hilfe der BET-Methode ergab mit  $68,5 \text{ m}^2/\text{g} \pm 2,7 \text{ m}^2/\text{g}$  einen Wert, der oberhalb der Herstellerangabe von  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $55 \text{ m}^2/\text{g}$  liegt. Bei einer Annahme von sphärischen Partikeln lässt sich der mittlere Partikeldurchmesser zu  $16,8 \text{ nm} \pm 0,7 \text{ nm}$  berechnen. Demnach wären die Teilchen kleiner als die vom Hersteller angegeben 21 nm. In den TEM-Aufnahmen aus Kapitel 4.1.2 ist zu erkennen, dass die Partikel aber nicht ganz sphärisch, sondern etwas länglich geformt sind. Dadurch ergibt sich die gemessene höhere spezifische Oberfläche und die Berechnung des mittleren Durchmessers liefert etwas zu kleine Werte.

Die röntgenographischen Untersuchungen des Pulvers zeigten die charakteristischen Peaks des Titannitrids für beide Chargen und bedurften daher keiner weiteren Beachtung.

Es konnte somit der Nachweis erbracht werden, dass es sich bei dem vorliegenden Pulver um nanoskaliges Titannitrid handelt und eine definierte Ausgangssituation für die weiteren Untersuchungen vorlag.

## 5.2 Reproduzierbarkeit der spektroskopischen Messungen

Der Vergleich der Messungen der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe an den verschiedenen UV-Vis-Spektrometern zeigt eine gute Übereinstimmung der Spektren. In der Abbildung 4.5 sind zwar leichte Abweichungen der Kurven voneinander zu sehen, diese lassen sich aber dadurch begründen, dass sich beispielsweise die Messaufbauten oder die verwendeten Weißstandards zur Bestimmung des Backgrounds unterscheiden. Der absolute Unterschied in den berechneten Absorptionswerten lag bei nur 0,009 und wurde als gering erachtet.

Auch der Vergleich des am Varian Cary 5E gemessenen Spektrums mit denen, die in der Literatur gefunden wurden, zeigte in Abbildung 4.6 gute Übereinstimmungen, wenn auch die Unterschiede deutlicher waren. So sind auf der Homepage des Herstellers für die Absorption und Emission Werte von  $\alpha = 0,95 \pm 0,01$  und  $\varepsilon = 0,05 \pm 0,02$  angegeben. Wurde das ebenfalls angegebene Spektrum dazu digitalisiert und die Werte mit dem eigenen Programm berechnet, so ergab sich eine schlechtere Absorption von  $\alpha = 0,934$  und eine bessere Emission von  $\varepsilon = 0,044$ . Aus einer weiteren Literaturquelle stammten die Angaben von  $\alpha = 0,948$  bis  $0,950$  und  $\varepsilon = 0,059$  bis  $0,061$ , die ganz gut zu den eigenen Werten passten. Dabei galt es auch zu berücksichtigen, dass der Hersteller schon gewisse Schwankungen bei den Werten seiner produzierten Absorberschichten einräumt.

Da die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe vor jeder Messreihe überprüft wurde, und die Werte auf die Dauer bei der Absorption um nur  $\pm 0,001$  und bei der Emission um  $\pm 0,004$  schwankten, konnten die spektroskopischen Messungen als sehr reproduzierbar betrachtet werden. Unterschiede kamen dann zu Stande, wenn die Proben unterschiedlich in den Geräten positioniert wurden, da die Strukturen des Substrats einen Einfluss auf die gemessenen Absorptions- und Emissionswerte haben. Zum Vergleichen der hier hergestellten Proben untereinander reichte der Messaufbau völlig aus. Um die Proben endgültig mit den Schichten zu vergleichen, die kommerziell am Markt erhältlich sind, müsste eine Messung in einem zertifizierten Messlabor erfolgen.

## 5.3 Charakterisierung der Substrate

Die im Weißlichtinterferometer gemessene Rauheit von  $R_a = 0,231 \mu\text{m} \pm 0,112 \mu\text{m}$  erscheint relativ hoch. Bei den Aluminiumblechen handelt es sich aber um in der Solarthermie standardmäßig verwendete Substrate, so dass die hohe Rauheit durchaus ein gewünschter Faktor ist. Es stellte sich heraus, dass diese orientierte Struktur aber zu Unterschieden bei der Messung der Emission führen kann. Bei einer Orientierung der Substrate mit der Bürststruktur parallel zur Einfallsebene des Messstrahls ergibt sich

eine um 50 % kleinere Emission als bei einer Messung mit einer um 90° gedrehten Probe. Daher musste bei allen durchgeführten Messungen auf die korrekte Positionierung des Substrats geachtet werden, nämlich mit der Bürststruktur senkrecht zur Einfallsebene des Messstrahls.

Eine chemische Vorbehandlung der Aluminiumsubstrate mit Natronlauge und Salpetersäure konnte die Emissionswerte geringfügig verbessern. Allerdings bedeutet eine chemische Vorbehandlung mindestens einen weiteren Schritt im Herstellungsprozess. Hinzu kommt die Problematik der Entsorgung der Chemikalien. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit auf die chemische Vorbehandlung der Aluminiumbleche verzichtet.

## 5.4 Charakterisierung des Binders

Aus der Vielzahl der als Binder in Frage kommenden Materialien wurden ein Silicat, ein Polysilazan und ein Polysiloxan näher untersucht. Dabei war stets festzustellen, dass die Emission stark beeinflusst wurde. Mit zunehmender Schichtdicke nahm auch die Emission zu und verschlechterte sich damit. In Abbildung 4.15 sind bei den dickeren Schichten deutlich die Absorptionsbanden zu erkennen. Dabei kann der Bereich von 8,4  $\mu\text{m}$  bis 9,8  $\mu\text{m}$  der asymmetrischen Streckschwingung und der Bereich um 12,5  $\mu\text{m}$  der symmetrischen Streckschwingung der Si-O-Si-Bindung zugeordnet werden [80, 113].

Das Polysilazan tutoProm<sup>®</sup> matt HD in Abbildung 4.13 zeigt für Schichten, die mit niedriger Ziehgeschwindigkeit hergestellt worden sind, das heißt ausreichend dünn sind, keine nennenswerte Erhöhung der Emission. Allerdings enthält dieser Binder beispielsweise gesundheitsschädliches Toluol, was die Verarbeitung eher unangenehm gestaltet. Da eine möglichst umweltfreundliche Suspension hergestellt werden sollte, wurde dieses Polysilazan als ungeeignet angesehen.

Mit dem Polysiloxan LA-B 1370 wurden nur relativ dicke Schichten hergestellt, so dass die Schichtdicke mit 595 nm immer noch recht hoch und die Emission mit  $\varepsilon = 0,127$  entsprechend schlecht war. Positiv an diesem Silikon war die Tatsache, dass es mit Wasser verdünnt werden konnte. Da diese Mischung das Aluminiumsubstrat aber nur sehr schlecht benetzte, musste dennoch Ethanol hinzugegeben werden, um eine homogene Schicht herstellen zu können. Zukünftig sollte die Möglichkeit des Einsatzes eines Netzmittels überprüft werden.

Beim Ormosol Blau handelt es sich um einen bereits durch blaue Pigmente gefärbten Binder. Die Schichtdicke der hergestellten Proben in Abbildung 4.12 war mit 0,96  $\mu\text{m}$  sehr groß, so dass auch die Emission mit  $\varepsilon = 0,306$  sehr hoch und damit unzureichend war. Die durch die Pigmente verursachte Färbung zeigte bei Wellenlängen bis

$\lambda = 750 \mu\text{m}$  eine gute Absorption. Der Anstieg zu hoher Reflektivität erfolgte dann aber zu früh, so dass der Absorptionswert insgesamt zu gering ist. Es wäre denkbar, dass die zusätzliche Zugabe des Titanitrid die Werte verbessert. Dies wurde in einem Versuch auch durchgeführt. Da die enthaltenen Farbpartikel aber bei höheren Temperaturen nicht stabil waren und daher die Schichten den Temperaturtest nicht bestanden, ist auf diese Versuche nicht näher eingegangen worden.

Das Ormosol 110 Klarmedium zeigte in Abbildung 4.11 für die Schichtdicken bis 100 nm kaum eine Veränderung der Emission. Da es auch keine gesundheitsschädlichen Inhaltsstoffe enthält, wurde es zur Herstellung der Suspensionen eingesetzt.

## 5.5 Schichtdickenbestimmung

Das Einbetten und Polieren der Probe lieferte gute Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop, auf denen die Schicht bzw. der Spalt, der nach dem Auswaschen der Schicht noch vorhanden war, gut zu erkennen waren (siehe Abbildung 4.16). Allerdings ergaben sich extreme Schwankungen der Schichtdicke. Dies wurde auf die Tatsache zurückgeführt, dass das Substrat durch die gebürstete Oberfläche eine hohe Rauheit besitzt. Dadurch geht der Blick im Schliff der Probe an einer Stelle genau in eine Rille, wodurch der Eindruck einer dicken Schicht entsteht, an einer anderen Stelle dagegen gerade auf die obere Kante der Rille, an der sich weniger Suspension befunden hat und damit die Schicht eine geringere Dicke hat. Damit war dieses Verfahren für die Bestimmung der Schichtdicke ungeeignet.

Bei Lacken wird die Schicht gerne auch über die aufgetragene Masse pro Fläche angegeben. Da im vorliegenden Fall die Zusammensetzung der Suspensionen schwankte und sich die Dichten der einzelnen Komponenten unterschieden, wäre eine solche Angabe irreführend gewesen. Deshalb wurde aus der aufgetragenen Masse eine theoretische Schichtdicke berechnet. Dabei wurde angenommen, dass sich nach der thermischen Behandlung der Schicht alle organischen Bestandteile zersetzt und verflüchtigt haben. In der Realität ist aber davon auszugehen, dass immer noch Rückstände enthalten sind. Sie werden zwar über die Masse erfasst, gehen dann aber mit der falschen Dichte in die Berechnung ein. Außerdem ist die Dicke der Schicht innerhalb einer Probe nicht homogen. Durch das Abfließen der Suspension während des Dip Coating-Prozesses staut sich die Suspension am unteren Probenrand auf. Dort liegt eine deutlich dickere Schicht vor. Auch wurde ja schon gezeigt, dass die Dicke durch die gebürstete Struktur des Substrats lokal schwankt. Insgesamt handelt es sich bei der gravimetrisch bestimmten Schichtdicke um einen Mittelwert, der aber den Vergleich der hergestellten Proben untereinander möglich macht.

Das deutliche Auftreten von Interferenzeffekten (Fringes) der Ormosol Blau Schich-



ten in Abbildung 4.12 ermöglichte deren Auswertung gemäß Formel 3.2. Allerdings war der Brechungsindex der Schicht nicht bekannt. Daher wurde dieser zunächst für jede Probe mit Hilfe der gravimetrisch bestimmten Schichtdicke berechnet. Dabei ergab sich ein mittlerer Brechungsindex von 2,42 mit einer Standardabweichung von nur  $\pm 0,09$ . Die berechneten Schichtdicken  $d_{\text{Fringes}}$  sind von den gravimetrisch bestimmten abhängig und konnten somit nicht separat betrachtet werden. Es zeigte jedoch, dass die bestimmten Schichtdicken größenordnungsmäßig im richtigen Bereich liegen.

## 5.6 Elektrostatisch stabilisierte Suspensionen

Die Viskosität der Suspension hat einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Schichtqualität, wobei von ihr vor allem die Schichtdicke beeinflusst wird. Da die hergestellten Suspensionen einen sehr geringen Füllgrad und auch nur wenig Binder enthielten, wurden nur sehr niedrige Werte für die Viskosität gemessen. In dem Scherratenbereich, der nach Kapitel 2.3.4 den auftretenden Kräften beim Dip Coating entspricht, lieferte das Rotationsviskosimeter keine aussagekräftigen Ergebnisse, da das aufgetretene Drehmoment zu gering war. Erst ab Scherraten zwischen  $6 \text{ s}^{-1}$  und  $40 \text{ s}^{-1}$  können die Messwerte als verlässlich betrachtet werden. Dabei ergab sich das erwartete Ergebnis, dass die Viskosität weitestgehend unabhängig von der Scherrate ist, das heißt newton'sches Verhalten vorliegt, und die Viskosität mit dem Füllgrad und dem Bindergehalt der Suspension leicht zunimmt.

Bei den berechneten Schichtdicken zeigt sich analog der Viskositäten eine Abhängigkeit vom Füllgrad und dem Bindergehalt. Ausgehend von den Formeln 2.7 und 2.8 sollte bei ansonsten konstanten Parametern die Schichtdicke proportional zu  $v^{2/3}$  bzw.  $v^{1/2}$  sein, wobei  $v$  die Ziehgeschwindigkeit ist. Abbildung 5.1 zeigt die Schichtdicke der Proben aus einer Suspension mit 3 Gew.-% Binder und 5 Gew.-% Titannitrid in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit. Außerdem sind die beiden Kurven für die theoretischen Schichtdicken dargestellt. Der Proportionalitätsfaktor wurde für die Werte bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1 mm/s berechnet. Demnach liegt die tatsächliche Schichtdicke zwischen den beiden theoretischen. Dies ist auch bei allen anderen Kurven in den Abbildungen 4.19 und 4.20 der Fall, außer bei der mit 1 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% Titannitrid. Hier liegen die experimentell ermittelten Werte etwas unter den beiden theoretisch angepassten Kurven. Dies wurde auf die extrem niedrige Viskosität der Suspension zurückgeführt und daher nicht näher betrachtet.

Die spektroskopischen Messungen in Abbildung 4.21 zeigten, dass der Titannitridgehalt für die Absorption der entscheidende Faktor ist. Bei gleichem Bindergehalt und Schichtdicke nimmt die Absorption mit dem Titannitridanteil zu. Allerdings wird auch deutlich, dass die Erhöhung der Schichtdicke nur bis zu einem gewissen Grad sinnvoll

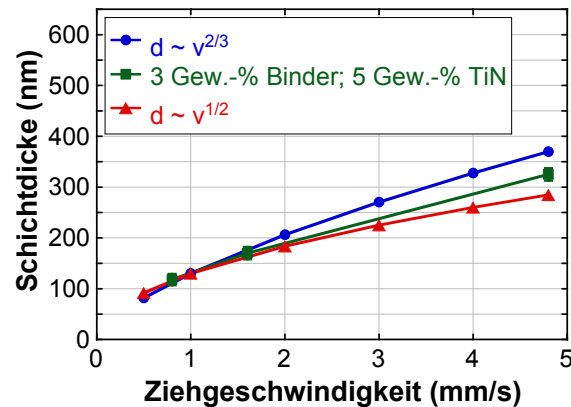


Abbildung 5.1: Kurve aus Abbildung 4.19 mit den angepassten Kurven für die theoretisch berechneten Schichtdicken nach Formel 2.7 und 2.8

ist, da dann der Materialeintrag weiter zunimmt, die Absorption aber nur noch wenig gesteigert werden kann. Die Tatsache, dass in Abbildung 4.22 die Absorptionswerte bei konstanter Schichtdicke für eine Suspension mit höherem Bindergehalt anfänglich abnimmt, scheint zunächst widersprüchlich. Es lässt sich aber dadurch erklären, dass bei gleicher Schichtdicke und höherem Bindergehalt der absolute Titannitridanteil geringer ist. Da dieser die Absorption bestimmt, nehmen die Werte zunächst ab, steigen dann aber auch mit zunehmender Schichtdicke an.

Bei den Emissionswerten wurde eine Abhängigkeit vom Bindergehalt erwartet. In Abbildung 4.23 und 4.24 zeigte sich jedoch, dass auch die Emission entscheidend durch den Titannitridgehalt bestimmt wird. Bei gleicher Schichtdicke und einem konstanten Bindergehalt von 3 Gew.-% nimmt die Emission mit dem Titannitridanteil zu. Gleichzeitig zeigen Proben mit gleicher Schichtdicke bei konstantem Titannitridanteil eine geringere Emission, wenn mehr Binder hinzugefügt wird. Dies wird auf die dadurch verringerte absolute Titannitridmenge zurückgeführt.

Die Darstellung der Emissions- und Absorptionswerte in Abbildung 4.25 und 4.26 verdeutlicht nochmals, dass beide Größen aneinander gekoppelt sind. Eine Erhöhung der Absorption auf Werte über 0,90 führt dann auch zu einer Zunahme und damit Verschlechterung der Emission. Die Proben mit den besten Eigenschaften wurden aus der Suspension mit 3 Gew.-% Binder und 5 Gew.-% Titannitrid hergestellt. Sie haben eine Absorption von  $\alpha = 0,927 \pm 0,003$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,148 \pm 0,004$  bei einer Schichtdicke von  $d = 118 \text{ nm} \pm 11 \text{ nm}$ . Es wird allerdings auch deutlich, dass diese Werte nicht an die der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe herankommen. Wird aber berücksichtigt, dass es sich im vorliegenden Fall um ein atmosphärisch aufgetragenes Einschichtsystem ohne zusätzliche Antireflexionsschicht handelt, sind die Werte als gut einzustufen. Der Unterschied wird auch in den Spektren der Schichten in Abbildung 4.27 deutlich. Die Reflektivität der gedippten Schicht ist bei niedrigen Wel-

lenlängen höher als die der Referenz und damit ist die Absorption geringer. Außerdem erfolgt der Anstieg zu hoher Reflektivität nicht steil genug, so dass die Emission zu hohe Werte annimmt.

Die Aufnahmen der Schichten am Rasterelektronenmikroskop in den Abbildungen 4.28 und 4.29 zeigten, dass zur Ausbildung einer dichten Struktur ein hoher Bindergehalt nötig ist. So reicht beispielsweise bei einem Titannitridgehalt von 3 Gew.-% erst ein Bindergehalt von 5 Gew.-% aus, um eine Schicht ohne erkennbare Porosität zu erhalten. Bei den vorliegenden Suspensionen muss allerdings berücksichtigt werden, dass der verwendete Binder einen gewissen Polymeranteil enthält, der zur sterischen Stabilisierung beigetragen haben kann. Damit wiesen die Suspensionen mit geringem Bindergehalt eine höhere Agglomeration der Titannitridpartikel auf, was zu größeren Strukturen in der Schicht führte. Ein Einfluss der Porosität auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften konnte nicht direkt untersucht werden. Auf die Frage, ob eine dichte Schicht entscheidend für die Langzeitstabilität ist, wird in Kapitel 5.8.2 eingegangen.

Bei den Fotografien der hergestellten Schichten musste stets darauf geachtet werden, dass der farbliche Eindruck korrekt wiedergegeben wird, da durch die hohe Reflexion der Aluminiumsubstrate auch die Farbeindrücke der Umgebung widergespiegelt werden. In Abbildung 4.30 ist die unterschiedliche Färbung der Schichten deutlich sichtbar. Je höher der Titannitridgehalt, desto dunkler werden die Schichten. Dies wird auch in den Absorptions- und Emissionswerten deutlich, die ebenfalls mit dem Titannitridgehalt zunehmen. Bei den Proben aus den Suspensionen mit variierendem Binder und konstantem Titannitridgehalt in Abbildung 4.31 wird dieser Zusammenhang nicht deutlich, da hier die Schichtdicken zu stark variieren. Dadurch sieht die Schicht (c) dunkler aus als Schicht (b), obwohl diese absolut gesehen weniger Titannitrid enthält. Bei manchen Proben zeigten sich dünne helle Streifen, die auf eine unzureichende Benetzung hinweisen. Allerdings konnte der genaue Grund dafür nicht festgestellt werden, da dieser Fehler innerhalb einer Suspension auch nicht bei allen Proben aufgetreten ist.

### 5.6.1 Ausheizen mit dem Laser

Die Untersuchungen zur thermischen Nachbehandlung der Schichten aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen mittels Laser zeigten nicht die gewünschten Ergebnisse. Es wurde deutlich, dass auch mit relativ hohen Leistungen von  $P = 60 \text{ W}$  bzw. Laserleistungsdichten von  $6955 \text{ W/cm}^2$  keine nennenswerten Veränderungen der Absorptions- und Emissionswerte der Schichten erreicht werden konnten. Lediglich einzelne punktuelle Veränderungen wurden festgestellt, wie in Abbildung 4.33 zu sehen ist. Dabei handelte es sich wahrscheinlich um lokale Anhäufungen des Binders,

der sich durch die Laserstrahlung stärker erwärmt hat als die umliegende dünnere Schicht. Dafür spricht auch die in der EDX-Untersuchung festgestellte Anhäufung des Siliciums. Durch die höhere Temperatur lässt sich dann auch die Veränderungen in der Struktur der Schicht in Abbildung 4.34 erklären.

### 5.6.2 Elektrophoretische Abscheidung

Die anfänglichen Untersuchungen mit den  $\text{SiO}_2$ -Suspensionen zeigten, dass auf Stahlsubstraten eine Abscheidung dünner und homogener Schichten möglich ist. In Abbildung 4.36 ist aber auch zu sehen, dass eine Erhöhung der Spannung eine dickere Abscheidung zur Folge hat, die die hohen inneren Spannungen beim Trocknen nicht aushält und dadurch reißt. Bei ausreichend dünnen Schichten traten keinerlei Probleme auf. In Abbildung 4.37 ist die Problematik bei der Abscheidung auf die Aluminiumsubstrate gezeigt. Statt einer homogenen Schicht entstehen eine Vielzahl punktueller Abscheidungen. Die REM-Aufnahmen zeigten, dass diese sehr homogen sind, vor allem auch verglichen mit der dünnen Schicht zwischen diesen Abscheidungen. Allerdings war damit keine gleichmäßige Abscheidung möglich. Die Ursache wurde in der isolierenden Wirkung der Aluminiumoxidschicht auf dem Substrat vermutet. Ist diese punktuell etwas dünner oder durch Kratzer beschädigt, ist an diesen Stellen das angelegte elektrische Feld stark überhöht und die Abscheidung tritt vermehrt an diesen Stellen auf. Dies wurde durch Anritzen der Substrate bestätigt. Auch im Falle des Stahlsubstrats kommt es dann zur Ausbildung dieser punktuellen, an der Anritzlinie aufgereihten Abscheidungen. Damit war es ohne weitere eingehendere Untersuchungen nicht möglich, dünne  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf den Aluminiumsubstraten mittels elektrophoretischer Abscheidung herzustellen.

Die anschließende Überprüfung der Machbarkeit der elektrophoretischen Abscheidung der Titanitridschichten führte zu dem Ergebnis, dass weder auf den Stahlsubstraten noch auf den Aluminiumsubstraten eine homogene Schicht herstellbar war. Statt sich auf dem Substrat anzulagern, wanderten die Titanitridpartikel zwar zur Elektrode hin, agglomerierten und sedimentierten dann aber. In Abbildung 4.42 (b) war unmittelbar nach der Abscheidung stellenweise eine Schicht erkennbar. Während des Trocknens löste sich die ohnehin sehr poröse Struktur dann aber vollständig vom Substrat ab. Da aber im Vorfeld die Machbarkeit zumindest mit den Stahlsubstraten gezeigt worden ist, bedarf es wohl einer Optimierung der Suspension, um Schichten aus den Titanitridsuspensionen herstellen zu können.

## 5.7 Sterisch stabilisierte Suspensionen

Bei den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen im vorangegangenen Kapitel trat das Problem auf, dass der verwendete Binder durch die Zugabe des TMAH zu vernetzen begann. Sie ließen sich unmittelbar nach der Herstellung problemlos verarbeiten, zeigten aber schon nach einigen Stunden eine deutliche Zunahme der Viskosität, was eine weitere reproduzierbare Probenproduktion unmöglich machte. Daher wurde auf eine sterische Stabilisierung der Titannitridpartikel umgestellt. Aus der Literatur war klar, dass sich hier eine Hydroxypropylcellulose sehr gut eignet (siehe Kapitel 2.3.2). Daher wurde direkt Klucel<sup>®</sup> verwendet und auf eine Untersuchung verschiedener Stabilisatoren verzichtet.

Der Kipptest der Röhrchen mit den verschiedenen Titannitridsuspensionen zur Bestimmung der minimalen Stabilisatorkonzentration zeigte, dass bereits ein Klucel<sup>®</sup>-Gehalt von 20 Gew.-% bezogen auf die Masse an Titannitridpulver ausreicht, um die Partikel dauerhaft stabil zu halten, das heißt um eine Sedimentation zu verhindern. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.45 zeigten aber, dass der Gehalt nicht ausreicht, die Partikel gänzlich vor Agglomeration zu schützen, sodass die Schichten noch eine gewisse Porosität aufwiesen. Um eine niedrigere mittlere Partikelgröße des Titannitrid und damit eine gleichmäßigere Morphologie der Schichten zu erreichen, wäre eine deutlich höhere Menge an Klucel<sup>®</sup> nötig. Da durch die Zugabe dieser organischen Substanz aber eine Verschlechterung der Emission vermutet wurde, wurde zunächst die Menge an Klucel<sup>®</sup> auf 26 Gew.-% beschränkt.

Auch bei den sterisch stabilisierten Suspensionen lieferte die Viskositätsmessung in dem für das Dip-Coating interessanten Bereich keine aussagekräftigen Werte. Bei Scherraten oberhalb des minimalen Wertes stellten sich Viskositäten ähnlich denen der elektrostatisch stabilisierten Suspensionen ein. Ein Vergleich der Suspensionen mit gleichem Binder- und Titannitridgehalt von jeweils 3 Gew.-% in Abbildung 4.18 und Abbildung 4.48 zeigt, dass durch die Zugabe des Klucel<sup>®</sup> eine leichte Erhöhung der Viskosität erfolgte.

Entsprechend mit der Viskosität nimmt auch die Schichtdicke etwas zu. Zeigt die Probe aus einer Suspension mit jeweils 3 Gew.-% Binder und Titannitrid in Abbildung 4.50 bei einer Ziehgeschwindigkeit von 4,8 mm/s eine Schichtdicke von  $279 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$ , so weist die entsprechende Probe ohne Klucel<sup>®</sup> in Abbildung 4.20 nur eine Schichtdicke von  $213 \text{ nm} \pm 12 \text{ nm}$  auf.

Alle Schichten aus den Suspensionen mit 3 Gew.-% Titannitrid und verschiedenen Bindergehalten in Abbildung 4.51 zeigen eine Absorption von mindestens 0,90 und liegen damit in einem guten Bereich. Auch wird in Abbildung 4.52 deutlich, dass durch die Veränderung des Füllgrades eine Anpassung der Schichtdicke und damit auch des

Absorptionswertes möglich ist. Wie aber schon bei den Proben aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen nimmt auch hier die Emission mit der Schichtdicke stark zu. Aus den Abbildungen 4.53 und 4.54 wird deutlich, dass die Schichtdicke je nach Suspension unterhalb von 100 nm bis 150 nm liegen muss, damit die Emission bei noch akzeptablen Werten um  $\varepsilon = 0,10$  bleibt.

Die gleichzeitige Darstellung der Absorptions- und Emissionswerte in Abbildung 4.55 und 4.56 zeigt, dass auch die Schichten aus den sterisch stabilisierten Suspensionen nicht direkt mit der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe konkurrieren können. Die beste Probe wurde aus der Suspension mit 2,5 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% Titannitrid hergestellt und zeigt mit  $\alpha = 0,917 \pm 0,001$  und  $\varepsilon = 0,148 \pm 0,004$  bessere Werte als die beste Probe aus den elektrostatisch stabilisierten Proben. Beim Vergleich mit der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe ist stets zu berücksichtigen, dass es sich bei der vorliegenden Probe um eine Schicht aus einem atmosphärischen Verfahren mit anschließender thermischer Nachbehandlung handelt. Die Herstellung ist somit sehr einfach und bedarf keinerlei Verwendung gesundheitsschädlicher Stoffe. Lediglich der Umgang mit den Lösemitteln erfordert die üblichen Sicherheitsmaßnahmen.

Die REM-Aufnahmen der Schichten in Abbildung 4.58 zeigen auch bei einem höheren Binderanteil noch eine recht offenporige Morphologie. Dies wird auf den geringen Gehalt an Klucel<sup>®</sup> zurückgeführt, durch den die Titannitridpartikel zwar stabil dispergiert werden konnten, aber in noch recht großen Agglomeraten vorlagen, die ein dichtes Aneinanderlagern verhinderten.

Die Fotografien der Proben aus den verschiedenen Suspensionen in Abbildung 4.59 zeigen kaum Unterschiede, da der absolute Titannitridgehalt der Schichten zwar abnimmt, aber gleichzeitig die Schichtdicke zunimmt. Insgesamt entsteht dadurch ein ähnlicher Farbeindruck. In Abbildung 4.60 erscheinen die Schichten von links nach rechts immer dunkler, da die Schichtdicke auf Grund des höheren Füllgrades der Suspensionen ebenfalls zunimmt.

Da die Morphologie der bisherigen Schichten sehr porös war, wurde eine Suspension mit einem höheren Klucel<sup>®</sup>-Gehalt hergestellt, das heißt es wurde genau soviel Klucel<sup>®</sup>- wie Titannitridpulver verwendet. Dadurch wurde die erneute Agglomeratbildung des Titannitridpulvers nach dem Dispergieren vermindert und wie in Abbildung 4.67 zu sehen, eine sehr dichte und homogene Schicht erzielt. Durch die größere Menge an Klucel<sup>®</sup> verdoppelte sich die Viskosität und dementsprechend stiegen auch die Schichtdicken an. Damit wurden zwar sehr gute Absorptionswerte von über 0,95 erreicht, aber die Emission war zu hoch. Das Problem der elektrostatisch stabilisierten Suspensionen lag in der geringen Haltbarkeit durch die frühzeitige Vernetzung des Binders. Die hier beschriebene, sterisch stabilisierte Suspension, wurde nach etwa zwei Monaten Lagerung bei Umgebungsbedingungen nochmals verwendet und zeigt

te keinerlei Veränderung. Damit ist sie bezüglich der Haltbarkeit allen elektrostatisch stabilisierten Suspensionen klar überlegen. Ob durch die geringere Porosität der Probe aus der Suspension mit dem höheren Klucel<sup>®</sup>-Gehalt auch eine bessere Langzeitbeständigkeit gegeben ist und sich damit ein höherer Emissionswert rechtfertigen lässt, wird in Kapitel 5.8.2 geklärt.

Die thermische Vorbehandlung, das heißt die partielle Oxidation des Titanitridpulvers, führte zu einer visuellen Veränderung der Schichten, wie in Abbildung 4.68 und 4.69 zu sehen ist. Viskositäten und Schichtdicken der Proben aus den Suspensionen ohne und mit Pulvervorbehandlung sind nahezu identisch. In den Abbildungen 4.63 und 4.64 werden jedoch die Unterschiede sichtbar: Durch die thermische Behandlung des Titanitrids verschlechtern sich die Absorptionswerte teilweise sehr deutlich. Die Emission dagegen wird besser, was auch in Abbildung 4.65 an Hand der Spektren zu erkennen ist. Die Absorptionsbanden der Ti-O-Bindung liegen im Bereich von 12,5 µm bis 25 µm [114, 115]. Bei diesen Wellenlängen zeigt sich aber schon ein sehr verrauschtes Messsignal, sodass die Ausbildung der Oxidschicht in den Spektren nicht nachzuweisen ist.

## 5.8 Beständigkeitstests

### 5.8.1 Temperaturbeständigkeit

Das unbeschichtete Aluminiumsubstrat zeigte im Temperaturtest bei 250 °C kaum eine Veränderung. Wie in Abbildung 4.70 zu sehen ist, nahm die Absorption zwar leicht zu, die Emission änderte sich aber nicht. Auch visuell konnte keinerlei Degradation festgestellt werden. Auch die mit dem Ormosol 110 beschichteten Proben zeigen eine ausreichende Beständigkeit. Die Probe mit der dünnsten Beschichtung hat zwar ein negatives Performance Criterion, dieses ist aber so gering, dass es als keine Veränderung erachtet werden kann.

Die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe zeigt überraschenderweise schon nach 36 Stunden im Temperaturtest bei 280 °C eine deutliche Verschlechterung der Emission (siehe Abbildung 4.71). Diese ist so groß, dass das Performance Criterion derart negativ ausfällt, dass die Probe den Test nicht bestanden hat. Da diese Schicht kommerziell erhältlich ist, hat sie den Temperaturbeständigkeitstest in einem zertifizierten Labor aber bestanden. Somit stellt die hier durchgeführte Prüfung bei 280 °C höhere Anforderungen an die Schichten.

Die Proben aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen in Abbildung 4.73, die bei 250 °C getestet wurden, zeigten eine gute Beständigkeit. Die Absorption verschlechtert sich zwar, wird jedoch durch eine deutliche Verbesserung der Emission kompensiert. Bei der Erhöhung der Testtemperatur auf 280 °C nimmt die Absorption

dann so stark ab, dass das Performance Criterion negativ wird und der Test damit nicht im ersten Schritt bestanden ist. Um diese Schicht als beständig deklarieren zu können, müssten weitere Tests durchgeführt werden. Die Ursache für das schlechte Ergebnis konnte nicht ganz geklärt werden. Als wesentlicher Degradationsmechanismus wird die Oxidation des Titanitrids angenommen. Damit bedeutet eine Anhebung der Testtemperatur auch eine wesentliche Beschleunigung der Degradation, da der Sauerstoff schneller durch die Schicht diffundieren kann. Die Änderungen der Absorptionswerte sind nach dem Test auch sofort visuell sichtbar, da die Schichten farblich von den Ausgangsschichten abweichen. Eine morphologische Veränderung der Schichten konnte mittels der Betrachtungen am Rasterelektronenmikroskop bei keiner Probe nachgewiesen werden. Auch die Schichten, die bei 400 °C untersucht wurden, zeigen keine strukturellen Abweichungen, obwohl sich ihre Farbe schon nach 150 Stunden im Test von dunkelgrau zu weiß gewandelt hat. Daher ist davon auszugehen, dass nur eine Oxidation des Titanitrids stattgefunden hat.

Auch bei den Proben aus den sterisch stabilisierten Suspensionen verschlechtert sich die Absorption im Verlauf des Temperaturbeständigkeitstests bei 270 °C (siehe Abbildung 4.78). Durch die gleichzeitige Verbesserung der Emission ist hier das Performance Criterion bei allen Schichten deutlich im positiven Bereich, sodass nach diesem Kriterium der Test auf Anhieb bestanden ist. Allerdings tritt wie bei den Proben aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen eine farbliche Veränderung der Schichten auf. Diese ist für die Leistung des Kollektorsystems zwar unerheblich, aber der Endkunde könnte kritisch darauf reagieren, zumal die resultierende bräunlich schimmernde Schicht nicht sehr ästhetisch wirkt. Die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop zeigten wiederum keinerlei Veränderungen der Morphologie, sodass weiterhin von der Oxidation des Titanitrids als einziger Degradationsmechanismus ausgegangen wurde. Zunächst war in Abbildung 4.80 eine Abnahme der Masse feststellbar. Dies wurde mit der Entfernung noch vorhandener organischer Reste in den Schichten begründet. Die anschließende Stagnation bzw. Zunahme der Masse kann durch die Oxidation erklärt werden, bei der die Stickstoffatome durch die schwereren Sauerstoffatome ersetzt werden.

Die Proben mit einem erhöhtem Klucel<sup>®</sup>-Gehalt in Abbildung 4.81 zeigen selbst bei 280 °C eine gute Temperaturbeständigkeit. Die Absorption verschlechtert sich nur wenig, die Emission dagegen wird erheblich besser. Am Ende des Tests zeigen die Schichten mit  $\alpha = 0,919 \pm 0,001$  und  $\varepsilon = 0,120 \pm 0,004$  sogar eine etwas bessere Kombination der Werte als die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe nach dem Temperaturbeständigkeitstest unter gleichen Bedingungen. Die Schichten, die aus der Suspension mit erhöhtem Klucel<sup>®</sup>-Gehalt und thermisch vorbehandeltem Titanitrid hergestellt worden



sind, haben den Temperaturtest nicht auf Anhieb bestanden. Da bei ihnen die Emission schon zu Beginn des Tests niedrig war, kann die leichte Verbesserung die Verschlechterung der Absorptionswerte nicht kompensieren und es resultiert ein negatives Performance Criterion. Bei Betrachtung der Farbeindrücke der Schichten fällt auf, dass die Proben aus der Suspension mit dem unbehandeltem Titannitrid nach dem Temperaturbeständigkeitstest die gleiche Färbung aufweisen wie die Proben aus der Suspension mit dem thermisch vorbehandeltem Pulver direkt nach der Herstellung. Dies lässt den Schluss zu, dass die Veränderung der Schichten im Verlauf des Tests durch die Oxidation des Titannitridpulvers verursacht wurde.

Die durchgeführten Tests zur Temperaturbeständigkeit haben gezeigt, dass die Schichten zwar Veränderungen zeigen, diese sich aber nicht immer negativ auf die Eigenschaften auswirken. Die Schichten aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen weisen lediglich leicht positive Werte des Performance Criteria auf, während die Schichten aus den sterisch stabilisierten Suspensionen eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften zeigen.

### 5.8.2 Feuchtebeständigkeit

Die Überprüfung der Feuchtebeständigkeit des unbeschichteten Substrats und der mit reinem Binder in verschiedenen Dicken beschichteten Aluminiumbleche zeigte, dass eine gewisse Dicke der Binderschicht nötig ist, damit das Substrat vor der Feuchtigkeit geschützt ist und keine Degradation aufweist. Im Wesentlichen muss hierzu die Emission der Proben betrachtet werden. Das Performance Criterion in Abbildung 4.83 ist für das unbeschichtete Substrat zwar positiv, aber aus der Emissionswertänderung und aus Abbildung 4.84 geht hervor, dass das Substrat deutliche Degradation aufweist. Zur Beurteilung der Schichten darf demnach nur die Änderung der Emissionswerte betrachtet werden. Dies wird auch beim Blick auf die Spektren der Proben im infraroten Wellenlängenbereich in Abbildung 4.89 klar. Im Laufe des Tests nimmt die Reflektivität der Proben durch die zunehmende Ausprägung der Absorptionsbanden ab. Diese können Aluminiumhydroxidverbindungen zugeordnet werden [116, 117], die sich auf der Substratoberfläche gebildet haben. Erst bei einer Schichtdicke des aufgetragenen Binders von etwa 140 nm wird das Substrat ausreichend vor der Feuchtigkeit geschützt und zeigt keine Veränderungen der Emissionswerte. Die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop bestätigten, dass die Degradation vom Substrat herrührt. In Abbildung 4.88 sind nach dem Test noch Bereiche mit unveränderter Binderschicht zu erkennen. Die veränderten Stellen zeigen die gleiche Beschaffenheit wie das unbeschichtete Substrat nach dem Test in Abbildung 4.85. Daher kann davon ausgegangen

werden, dass das Substrat und nicht die Schicht selbst die Verschlechterung der Emissionswerte verursacht.

Die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe zeigt im Feuchtebeständigkeitstest keinerlei Degradation. Die Veränderungen, die in Abbildung 4.91 am oberen Rand der Probe zu sehen sind, kommen durch die Halterung, mit der die Probe in der Testapparatur fixiert wurde und sind keine Alterungserscheinung. Die kleinen weißen Punkte auf der Schicht rühren von Staubpartikeln her, die beim Fotografieren auf der Schicht lagen und nun so aussehen, als ob die Schicht fehlerhaft wäre.

Die Probe aus einer elektrostatisch stabilisierten Suspension wies bereits nach einer Dauer von 150 Stunden eine so große Degradation auf, dass der Test als nicht bestanden gelten konnte und abgebrochen worden ist. Die Aufnahmen am Lichtmikroskop in Abbildung 4.94 und im Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 4.95 zeigen, dass die ursprüngliche Schicht durch kristalline Strukturen verdrängt wurde. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Aluminiumhydroxid-Verbindungen, die vom Substrat aus an die Oberfläche dringen. Die genaue Zusammensetzung wurde nicht weiter untersucht.

Bei den Proben aus den sterisch stabilisierten Suspensionen in Abbildung 4.96 zeigte sich ein analoges Verhalten wie bei den Proben mit der reinen Binderbeschichtung. Die Probe mit dem geringsten Binderanteil und in diesem Fall auch der geringsten Schichtdicke fällt durch den Test durch. Sie zeigt in Abbildung 4.100 nach dem Test ein ähnliches Spektrum wie das unbeschichtete Substrat nach dem Feuchteangriff in Abbildung 4.89. Daher wird auch hier davon ausgegangen, dass es das Aluminiumsubstrat ist, das im Laufe des Tests degradiert, und weniger die Titannitridschicht selbst. Die Ursache für das Versagen der Probe liegt in der Schichtmorphologie, die wie in Abbildung 4.99 zu sehen ist, sehr porös ist. Dadurch dringt die Feuchtigkeit schnell durch die Schicht hindurch und reagiert mit dem darunterliegenden Substrat. Obwohl für die Proben mit höherem Binderanteil aus Abbildung 4.58 hervorgeht, dass auch sie noch eine gewisse Porosität haben, reicht es dennoch aus, das Substrat vor der Feuchtigkeit zu schützen. Die Schichten verändern sich nur geringfügig und zeigen am Ende des Tests sogar ein leicht positives Performance Criterion. Die Feuchtebeständigkeit bei 40 °C ist damit gegeben.

Auch die Proben aus den sterisch stabilisierten Suspensionen mit höherem Klucel<sup>®</sup>-Gehalt und thermisch vorbehandeltem Titannitridpulver zeigten in Abbildung 4.101, dass sie den Feuchtebeständigkeitstest bei 40 °C gut überstehen können. Auf den Oberflächen der Proben sind kaum Anzeichen dafür zu erkennen, dass die Feuchtigkeit eine Veränderung der Schichten hervorgerufen hätte. Damit ist aber auch gezeigt, dass die Probe aus der Suspension mit dem höheren Klucel<sup>®</sup>-Gehalt keinen entscheidenden Vorteil in der Beständigkeit gegenüber den Proben aus den anderen sterisch stabilisierten Suspensionen besitzt.

### 5.8.3 Haftfestigkeit

Die Probe aus einer elektrostatisch stabilisierten Suspension zeigte im Ultraschallbad eine gute Haftung der Schicht auf dem Substrat. Ein leichtes Abkratzen der Schicht war aber ohne weiteres möglich. Bei der Überprüfung der Haftfestigkeit mittels Klebestreifen wurde immer nach dem gleichen Prinzip vorgegangen, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Es muss bei den Ergebnissen aber auch berücksichtigt werden, dass dieses auch durch die Haftung des Klebestreifens auf der Schicht selbst beeinflusst wird. Da die zum Abziehen nötige Kraft nicht bestimmt wurde, kann beispielsweise nicht festgelegt werden, ob der Klebestreifen deshalb die Schicht nicht vom Substrat gelöst hat, weil sie besser am Substrat gehaftet hat oder weil sich der Klebestreifen schon bei einer geringeren Kraft von der Schicht gelöst hat. Daher ist die Überprüfung der Kratzfestigkeit ebenfalls in die Bewertung der Schichten mit eingegangen. Bei den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen besteht nur die Probe mit dem höchsten Binderanteil von 5 Gew.-% Binder bei 3 Gew.-% Titannitrid sowohl den Klebestreifen- als auch den Kratzfestigkeitstest.

Bei der Überprüfung der Haftfestigkeit der Proben, die statt der thermischen Nachbehandlung im Trockenschrank mit dem Laser behandelt worden sind, zeigten sich keine Unterschiede, unabhängig mit welcher Laserleistung gearbeitet worden war. Dies bestätigt die schon auf Grund der Absorptions- und Emissionswerte gemachte Annahme, dass die Laserbearbeitung unter den angegebenen Parametern nicht zum gewünschten Erfolg führt.

Die Proben aus den sterisch stabilisierten Suspensionen ließen sich nicht mit dem Klebestreifen vom Substrat lösen. Aber erst ab einem Bindergehalt von 2,5 Gew.-% bei 3 Gew.-% Titannitrid ließ sich die Schicht auch nicht mehr abkratzen.

Die Kratzfestigkeit der Schichten zeigte gute Ergebnisse in den Langzeitbeständigkeitstests. Ausnahmslos alle Proben zeigten nach den Temperaturtests eine unvermindert gute oder sogar verbesserte Beständigkeit. Auch die Proben aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen konnten nach dem Test nicht mehr abgekratzt werden. Die Kratzfestigkeit der Schichten aus den sterisch stabilisierten Suspensionen wurde durch die einwirkende Feuchtigkeit nicht beeinflusst. Einzig die Probe mit dem geringsten Bindergehalt konnte auch nach dem Test weiterhin entfernt werden. Dies zeigt erneut, dass ein gewisser Bindergehalt nötig ist, um die Beständigkeit der Proben zu gewährleisten.

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Herstellung einer selektiven Solarabsorberschicht aus nanoskaligem Titannitridpulver durch ein Tauchbeschichtungsverfahren. Zunächst wurde das Titannitridpulver eingehend untersucht, um einen definierten Ausgangszustand für die Suspensionsherstellung zu gewährleisten. Dabei zeigte sich, dass das Pulver stark agglomeriert war, sodass eine Behandlung der Suspension im Ultraschalldesintegrator erforderlich war. Die Stabilisierung der Partikel erfolgte zunächst elektrostatisch durch die Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH). In den späteren Versuchen wurde dann sterisch mit der Hydroxypropylcellulose Klucel<sup>®</sup> stabilisiert.

Der Vergleich der spektroskopischen Messungen der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe an verschiedenen Spektrometern sowie mit Werten aus der Literatur zeigte eine gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse der Messungen an den beiden verwendeten Spektrometern, die im Laufe der Arbeit immer wieder gemacht wurden, wiesen ebenfalls nur minimale Abweichungen auf. Damit war sichergestellt, dass alle hergestellten Proben reproduzierbar vermessen worden sind.

Die verwendeten Aluminiumsubstrate mit der gebürsteten Oberfläche zeigten im gereinigten und unbeschichteten Zustand eine mittlere Emission von  $\varepsilon = 0,041 \pm 0,003$ . Die Verbesserung der Emission durch eine chemische Vorbehandlung rechtfertigte nicht den Aufwand, den der zusätzliche Arbeitsschritt mit sich brachte und wurde daher in den späteren Versuchen nicht angewendet.

Als mögliche Binder wurden ein organisch modifizierter, silicatisch basierter Binder, ein Polysiloxan sowie ein Polysilazan getestet. Wurden die Schichten aus reinem Binder dünn genug aufgetragen, so war die Beeinflussung auf den Emissionswert stets vernachlässigbar. Die Verarbeitung des Ormosols 110 Klarmedium stellte sich am einfachsten heraus. Außerdem wies es abgesehen von den Lösemitteln keine gesundheitsschädlichen Bestandteile auf. Daher wurde es in den weiteren Versuchen als Binder verwendet.

Zur Schichtdickenbestimmung wurde die gravimetrische Methode herangezogen, das heißt die Masse der aufgetragenen Suspension bestimmt und daraus eine theoretische Schichtdicke berechnet. Durch die Rauheit der Substrate und die hohe Absorption der Schichten im sichtbaren Wellenlängenbereich war eine andere Messmethode nur schwer möglich.

Bei den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen wurde der Binder- und Titanitridgehalt variiert und anschließend die Schichten charakterisiert. Bei einer gegebenen Suspension konnte die Absorption zwar durch eine Erhöhung der Schichtdicke verbessert werden, dies hatte aber gleichzeitig auch immer eine Verschlechterung der Emission zur Folge. Die beste Probe wurde aus einer Suspension mit 3 Gew.-% Binder und 5 Gew.-% Titanitrid hergestellt und wies eine Absorption von  $\alpha = 0,927 \pm 0,003$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,148 \pm 0,004$  bei einer Schichtdicke von etwa 120 nm auf. Durch den verhältnismäßig geringen Binderanteil zeigten die Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop allerdings eine sehr offenporige Struktur.

Mit dem Ziel, eine homogene Schicht zu erreichen, wurde die Möglichkeit der Anwendung der elektrophoretischen Abscheidung überprüft. Dazu wurden zunächst Versuche mit  $\text{SiO}_2$ -Suspensionen durchgeführt. Hier zeigte sich, dass eine homogene Abscheidung auf Stahlsubstraten möglich ist, auf den Aluminiumsubstraten aber nicht. Wurde aus den Titanitridsuspensionen elektrophoretisch abgeschieden, kam es zwar zu einer Ansammlung und Agglomeration der Partikel auf dem Substrat, diese hafteten jedoch nicht darauf.

Statt der thermischen Nachbehandlung im Ofen wurden die Schichten auch mit einem Laser behandelt. Dadurch sollten höhere Temperaturen zum Ausheizen des Binders erreicht werden, ohne das Substrat thermisch zu stark zu belasten. Allerdings konnte kein flächendeckender Einfluss des verwendeten  $\text{CO}_2$ -Lasers auf die Absorptions- und Emissionswerte sowie auf die Morphologie der Schichten festgestellt werden. Lediglich in sehr begrenzten lokalen Bereichen war eine Veränderung festzustellen. Da die Wellenlänge der Laserstrahlung mit 10,6  $\mu\text{m}$  in einem Bereich lag, in dem die Proben sehr stark reflektieren, war die eingebrachte Energie vermutlich zu gering. Die Verwendung eines Lasertyps mit einer Wellenlänge kleiner als 2,5  $\mu\text{m}$ , also zum Beispiel ein Nd:YAG-Laser, könnte daher zum gewünschten Effekt führen.

Eine Menge von 26 Gew.-% Klucel<sup>®</sup> reichte bereits aus, um das Titanitridpulver in der Suspension zu stabilisieren. Die nanoskaligen Primärpartikel wurden dadurch nach der Dispergierung allerdings nicht vollständig an einer erneuten Agglomeration gehindert, was sich in einer porösen Schichtstruktur äußerte. Ein höherer Klucel<sup>®</sup>-Gehalt verschlechterte aber den Emissionswert. Die beste Probe wurde aus einer Suspension mit 2,5 Gew.-% Binder und 3 Gew.-% Titanitrid hergestellt und wies eine Absorption von  $\alpha = 0,917 \pm 0,001$  und eine Emission von  $\varepsilon = 0,097 \pm 0,004$  bei einer Schichtdicke von etwa 120 nm auf. Damit war sie in der Kombination der Werte besser als die beste Probe aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen. Durch eine Erhöhung des Klucel<sup>®</sup>-Gehalts auf 100 Gew.-% bezogen auf die Titanitridmasse wurde die Porosität der Schichten deutlich verringert. Allerdings verschlechterte sich dadurch auch der Emissionswert. Die Verwendung eines thermisch vorbehandelten und damit parti-

ell oxidierten Titannitridpulvers führte zu einer farblichen Änderung der Schichten. Die Absorptionswerte waren schlechter, die Emissionswerte besser als bei vergleichbaren Proben mit unbehandeltem Pulver.

Die Kratzbeständigkeit der Schichten war für die aus den sterisch stabilisierten Suspensionen insgesamt besser als für diejenigen aus den elektrostatisch stabilisierten. Ein ausreichender Bindergehalt war aber auch hier nötig, damit ein Abkratzen der Schicht vom Substrat nicht möglich war.

Zur Untersuchung der Langzeitbeständigkeit wurden die Proben sowohl einem Temperaturtest als auch einem Feuchtetest unterzogen. Das unbeschichtete Aluminiumsubstrat wurde durch einen Temperatureinfluss von 250 °C nicht verändert. Kam bei einer Temperatur von 40 °C jedoch eine hohe Feuchtigkeit hinzu, korrodierte das Aluminiumblech sehr stark, sodass sich seine Emissionswerte verschlechterten. Wurde eine etwa 140 nm dicke Binderschicht aufgebracht, reichte diese aus, um das Substrat vor der Feuchtigkeit zu schützen. Bei geringeren Schichtdicken drang die Feuchtigkeit durch die Schicht hindurch und führte im Laufe des Tests zur Verschlechterung der Emission. Im Temperaturtest zeigten die mit Binder beschichteten Substrate geringe Verbesserungen. Die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe wurde ebenfalls getestet und bestand den Temperaturtest bei 280 °C nicht. Daraus ließ sich schließen, dass die Anforderungen an die Proben im verwendeten Versuchsaufbau härter waren als in einem zertifizierten Labor. Den Feuchtebeständigkeitstest absolvierte die mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe aber ohne Beanstandungen.

Die Proben aus den elektrostatisch stabilisierten Suspensionen wurden im Temperaturtest bei 250 °C bis 280 °C untersucht. Die Absorptionswerte verschlechterten sich, wurden aber teilweise durch eine Verbesserung der Emissionswerte ausgeglichen. Bei 400 °C allerdings war die Degradation so stark, dass die Schichten den Test nicht bestanden. Das Titannitrid oxidierte dabei nahezu vollständig, was in einer farblichen Änderung der Schichten von dunkelgrau/schwarz zu weiß resultierte. Eine Veränderung der Morphologie durch den Temperatureinfluss war jedoch nicht festzustellen. Eine Untersuchung der Feuchtebeständigkeit fand bei den Proben aus den elektrostatischen Suspensionen bei 50 °C statt. Schon nach 150 Stunden war die Degradation so hoch, dass der Test abgebrochen wurde.

Die Proben aus den sterisch stabilisierten Suspensionen zeigten im Temperaturtest bei 270 °C eine Verschlechterung der Absorption. Sie wurde jedoch durch eine Verbesserung der Emission mehr als ausgeglichen, sodass sich insgesamt deutlich positive Werte für das Performance Criterion ergaben. Durch die teilweise Oxidation des Titannitridpulvers nahmen die Schichten im Laufe des Tests allerdings eine bräunliche Farbe an, was unter ästhetischen Gesichtspunkten betrachtet ein Nachteil sein könnte. Die Schichten, die bereits thermisch vorbehandeltes Titannitrid enthielten, beendeten

den Test bei 280 °C mit einem leicht negativen Performance Criterion. Im Feuchte-test bei 40 °C fiel nur diejenige Probe durch, die den geringsten Binderanteil und die geringste Schichtdicke hatte. Die restlichen Proben zeigten keine Veränderung.

Die sterisch stabilisierten Suspensionen waren den elektrostatisch stabilisierten klar vorzuziehen. Statt des gesundheitsschädlichen TMAH wurde lediglich Klucel<sup>®</sup>, also eine ungefährliche Hydroxypropylcellulose verwendet. Dadurch ergab sich auch eine längere Verarbeitungszeit der Suspensionen, da der Binder nicht sofort nach der Herstellung zu gelieren begann. Bei der Verwendung des Klucel<sup>®</sup> ergab sich aber das Problem, dass eine größere Zugabe zwar zu dichteren Schichten führte, aber gleichzeitig auch die Emission erhöhte. Es zeigte sich aber, dass die durchgeführten Tests zur Langzeitstabilität auch trotz Porosität der Schichten bestanden werden konnten, sodass eine hohe Menge an Klucel<sup>®</sup> gar nicht nötig war.

Die beste Suspension war somit diejenige mit einem Bindergehalt von 2,5 Gew.-%, einem Titanitridgehalt von 3 Gew.-% und einem Klucel<sup>®</sup>-Gehalt von 0,8 Gew.-%. Mit ihr konnten Schichten hergestellt werden, deren Absorption je nach Schichtdicke bei  $\alpha = 0,917$  bis  $0,953$  und deren Emission bei  $\varepsilon = 0,097$  bis  $0,266$  lag. Die durchgeführten Temperatur- und Feuchtebeständigkeitstests wurden sogar mit einem positiven Performance Criterion abgeschlossen. Die Haftfestigkeit, die in den vorherigen Arbeiten noch kritisch war, war nun ausreichend. Auch wenn die Schichten damit nicht in den Absorptions- und Emissionswerten an die Vorgabe von  $\alpha > 0,95$  und  $\varepsilon < 0,05$  der mirotherm<sup>®</sup>-Referenzprobe herankommen, so stellen sie auf Grund ihrer einfachen Herstellung unter atmosphärischen Bedingungen und der Tatsache, das es sich um ein Einschichtsystem handelt, doch durchaus eine Alternative zu den derzeitig kommerziell erhältlichen Absorberschichten dar.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] TABOR, H.: Selective radiation - I. Wavelength discrimination. In: CARPENTER, E. F. (Hrsg.): *International conference on the use of solar energy - transactions of the conference* Bd. 2. University of Arizona, Tucson, Arizona, 1956, S. 24–33
- [2] SELVAKUMAR, N. ; BARSHILIA, H. C.: Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 98 (2012), S. 1–23
- [3] TABOR, H.: Solar collector developments in Israel. In: *Solar Energy* 3 (1959), Nr. 3, S. 8–9
- [4] TABOR, H. Z.: *Receiver for solar energy collectors*, Patent: US 2,917,817, 1959
- [5] NEJATI, M. R.: *Cermet based solar selective absorbers; further selectivity improvement and developing new fabrication technique*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2008
- [6] ROUX, I. ; HANUS, J.: The optical properties of titanium nitrides and carbides: spectral selectivity and photothermal conversion of solar energy. In: *Solar Energy Materials* 7 (1982), S. 299–312
- [7] GRANQVIST, C. G. ; WITTEWER, V.: Materials for solar energy conversion: An overview. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 54 (1998), S. 39–48
- [8] LAZAROV, M.: *Fortschrittsberichte VDI Reihe 6. Bd. 296: Prozesswärme mit Temperaturen über 200 °C aus der globalen Sonnenstrahlung durch selektive  $TiN_xO_y$  Interferenzabsorber*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1993
- [9] NURU, Z. Y. ; ARENDSE, C. J. ; MULLER, T. F. G. ; MAAZA, M.: Structural and optical properties of  $Al_xO_y/Pt/Al_xO_y$  multilayer absorber. In: *Mater. Sci. Eng., B* 177 (2012), S. 1188–1193
- [10] BOSTRÖM, T. ; WÄCKELGARD, E. ; WESTIN, G.: Solution-chemical derived nickel-alumina coatings for thermal solar absorbers. In: *Solar energy* 74 (2003), S. 497–503
- [11] BOSTRÖM, T. K. ; WÄCKELGARD, E.: Optical properties of solution-chemically derived thin film Ni- $Al_2O_3$  composites and Si, Al and Si-Ti oxides. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006), S. 7737–7750
- [12] BOSTRÖM, T. K. ; WÄCKELGÄRD, E. ; WESTIN, G.: Anti-reflection coatings for solution-chemically derived nickel-alumina solar absorbers. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 84 (2004), S. 183–191



- [13] ANDERSSON, A. ; HUNDERI, O. ; GRANQVIST, C. G.: Nickel pigmented anodic aluminum oxide for selective absorption of solar energy. In: *J. Appl. Phys.* 51 (1980), Nr. 1, S. 754–764
- [14] DUFFIE, J. A. ; BECKMAN, W. A.: *Solar engineering of thermal processes*. 3. Hoboken, New Jersey : John Wiley and Sons, Inc., 2006
- [15] BRUNOTTE, A. ; LAZAROV, M. ; SIZMANN, R.: Calorimetric measurements of the total hemispherical emittance of selective surfaces at high temperatures. In: *SPIE* 1727 (1992), S. 149–160
- [16] LAZAROV, M. ; RÖHLE, B. ; EISENHAMMER, T. ; SIZMANN, R.:  $TiN_xO_y$ -Cu-coatings for low emissive solar selective absorbers. In: *SPIE* 1536 (1991), S. 183–191
- [17] BLICKENSBERGER, R. ; LINCOLN, R. L. ; DEARDORFF, D. K.: Reflectance and emittance of spectrally selective titanium and zirconium nitrides / US Department of Interior, Bureau of Mines. 1974 (8167). – Report of investigations
- [18] KENNEDY, C. E.: *Review of Mid-to High-temperature solar selective absorber materials*, NREL (National Renewable Energy Laboratory), USA, Technical Report, 2002
- [19] KOLTUN, M. ; GUKHMAN, G. ; GAVRILINA, A.: Stable selective coating "black nickel" for solar collectors. In: *Solar Energy Mat. & Solar Cells* 33 (1994), S. 451–444
- [20] WÄCKELGARD, E. ; HULTMARK, G.: Industrially sputtered solar absorber surface. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 54 (1998), S. 165–170
- [21] ALMECO-TiNOx: *Optisch wirksames Mehrschichtsystem für solare Absorption*, Patent: WO 2011/057972, 2011
- [22] ALANOD: *Solarkollektorelement*, Patent: DE 20021644 U1, 2000
- [23] RICHHARIA, P. ; CHOPRA, K. L.: Stability investigations of a chemically converted textured black copper selective surface. In: *Sol. Energy Mater.* 19 (1989), S. 365–382
- [24] SALMI, J. ; BONINO, J. P. ; BES, R. S.: Nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorbers. In: *J. Mater. Sci.* 35 (2000), S. 1347–1351
- [25] WÄCKELGARD, E.: A comparative study of the optical properties of nickel pigmented alumina films of different thicknesses exposed to elevated temperature and humidity. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 54 (1998), S. 171–179
- [26] JURISSON, J. ; PETERSON, R. E. ; MAR, H. Y. B.: Principles and applications of selective solar coatings. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975), Nr. 5, S. 1010–1015
- [27] LÖFVING, S.: A paint for selective solar absorbers. In: *Sol. Energy Mater.* 5 (1981), S. 103–105

- [28] OREL, B. ; OREL, Z. C.: Thickness sensitive spectrally selective (TSSS) paint for solar collectors: optical properties, surface characterization and application properties. In: *Sol. Energy Mater.* 18 (1988), S. 97–107
- [29] OREL, B. ; OREL, Z. C. ; KRAINER, A. ; HUTCHINS, M. G.: FTIR spectroscopic investigations and the thermal stability of thickness sensitive spectrally selective (TSSS) paint coatings. In: *Sol. Energy Mater.* 22 (1991), S. 259–279
- [30] OREL, Z. C. ; LESKOVSEK, N. ; OREL, B. ; HUTCHINS, M. G.: Spectrally selective silicon paint coatings: Influence of pigment volume concentration ratio on their optical properties. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 40 (1996), S. 197–204
- [31] OREL, Z. C.: Characterisation of high-temperature-resistant spectrally selective paints for solar absorbers. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 57 (1999), S. 291–301
- [32] ALANOD: *Korrosionsgeschütztes Verbundmaterial*, Patent: DE 202010001041 U1, 2010
- [33] OREL, Z. C. ; GUNDE, M. K. ; HUTCHINS, M. G.: Spectrally selective solar absorbers in different non-black colours. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 85 (2005), S. 41–50
- [34] OREL, B. ; SPREIZER, H. ; PERSE, L. S. ; FIR, M. ; VUK, A. S. ; MERLINI, D. ; VODLAN, M. ; KÖHL, M.: Silicone-based thickness insensitive spectrally selective (TISS) paints as selective paint coatings for coloured solar absorbers (Part I). In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007), S. 93–107
- [35] OREL, B. ; SPREIZER, H. ; VUK, A. S. ; FIR, M. ; MERLINI, D. ; VODLAN, M. ; KÖHL, M.: Selective paint coatings for coloured solar absorbers: Polyurethane thickness insensitive spectrally selective (TISS) paints (Part II). In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007), S. 108–119
- [36] MÜNSTER, A.: Eigenschaften und Anwendungen von Titannitrid und Titancarbid. In: *Angew. Chem.* 69 (1957), Nr. 9, S. 281–290
- [37] ZHECHEVA, A. ; SHA, W. ; MALINOV, S. ; LONG, A.: Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. In: *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005), S. 2192–2207
- [38] MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Annalen der Physik* 25 (1908), Nr. 3, S. 377–445
- [39] KELLY, K. L. ; CORONADO, E. ; ZHAO, L. L. ; SCHATZ, G. C.: The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 668–677
- [40] SCHÄFER, A.: *Über neue Synthesewege für ultrakleine, fluoreszente Gold-Nanopartikel und deren Einbau in Materialien*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Diss., 2008
- [41] FRANK, S.: Gold ruby glass. In: *Glass Technol.* 25 (1983), Nr. 1, S. 47–50

- [42] BLICKENSBERGER, R. ; DEARDORFF, D. K. ; LINCOLN, R. L.: Spectral reflectance of  $TiN_x$  and  $ZrN_x$  films as selective solar absorbers. In: *Solar Energy* 19 (1977), S. 429–432
- [43] BLICKENSBERGER, R. ; DEARDORFF, D. K. ; LINCOLN, R. L.: *Spectrally selective solar absorbers*, Patent: US 4,098,956, 1978
- [44] FRANCOIS, J. C. ; CHASSAING, G. ; GRAVIER, P. ; PIERRISNARD, R. ; BONNOT, A. M.: Reflectivity of  $ScN_x$  thin films: comparison with  $TiN_x$ ,  $TiN_xC_y$  and  $ZrN_x$  coatings and application to the photothermal conversion of solar energy. In: *Thin solid films* 127 (1985), S. 205–214
- [45] SZCZYRBOWSKI, J. ; ROGELS, S. ; KASTNER, A. ; DIETRICH, A. ; HARTIG, K.: Optical and electrical properties of thin TiN. In: *Vakuum-Technik* 37 (1988), Nr. 1, S. 14–19
- [46] MARTIN, P. J. ; NETTERFIELD, R. P. ; SAINTY, W. G. ; PACEY, C. G.: The preparation and characterization of optical thin films produced by ion-assisted deposition. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (1984), Nr. 2, S. 341–345
- [47] EITLE, J. ; OELHAFEN, P.: Chemical Composition of  $TiN_xO_y$  Solar Selective Absorbers. In: *SPIE* 1727 (1992), S. 25–33
- [48] LAZAROV, M. ; BRUNOTTE, A. ; EISENHAMMER, T. ; SIZMANN, R.: Effect of roughness on  $TiN_xO_y$ -Cu selective absorbers. In: *SPIE* 1727 (1992), S. 34–45
- [49] LAZAROV, M. ; SIZMANN, R. ; FREI, U.: Optimization of  $SiO_2$ - $TiN_xO_y$ -Cu interference absorbers: numerical and experimental results. In: *Proc. SPIE* 2017 (1993), S. 345–356
- [50] LAZAROV, M.: *Material aus chemischen Verbindungen mit einem Metall der Gruppe IV a des Periodensystems, Stickstoff und Sauerstoff und Verfahren zu dessen Herstellung*, Patent: WO 95/17533, 1995
- [51] EISENHAMMER, T. ; LAZAROV, M. ; SCHELLINGER, H.: *Verfahren zur Herstellung selektiver Absorber*, Patent: DE 19620645 C2, 1996
- [52] GAUCKLER, L. J.: Herstellung von Keramik Band 1 / ETH Zürich, Nichtmetallische Werkstoffe. 2000/2001. – Vorlesungsskript
- [53] HELMHOLTZ, H.: Studien über elektrische Grenzschichten. In: *Ann. Phys. Chem.* 7 (1879), S. 337–382
- [54] CHAPMAN, D. L.: A contribution to the theory of electrocapillarity. In: *Philos. Mag.* 25 (1913), S. 475–481
- [55] STERN, O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. In: *Z. Elektrochem.* 30 (1924), S. 508–516
- [56] TABELLION, J.: *Herstellung von Kieselgläsern mittels elektrophoretischer Abscheidung und Sinterung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2004

- [57] DERJAGUIN, B.: On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1941), S. 203–215
- [58] VERWEY, E. J. W.: Electrical double layer and stability of emulsions. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940), S. 192–203
- [59] HOEVEN, P. C. van d. ; LYKLEMA, J.: Electrostatic stabilization in non-aqueous media. In: *Adv. Colloid Interface Sci.* 42 (1992), S. 205–277
- [60] WANG, G. ; SARKAR, P. ; NICHOLSON, P. S.: Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspension in ethanol. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997), Nr. 4, S. 965–972
- [61] WIDEGREN, J. ; BERGSTROM, L.: The effect of acids and bases on the dispersion and stabilization of ceramic particles in ethanol. In: *J. Europ. Ceram. Soc.* 20 (2000), Nr. 6, S. 659–665
- [62] ALBAYRAK, S.: *Kolloidale Verarbeitung und Sintern von nanoskaligem TiN-Pulver*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 1997
- [63] LAARZ, E. ; CARLSSON, M. ; VIVIEN, B. ; JOHNSON, M. ; NYGREN, M. ; BERGSTRÖM, L.: Colloidal processing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based composites reinforced with TiN and TiC particulates, whiskers and nanoparticles. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001), Nr. 8, S. 1027–1035
- [64] DJERDJEV, A. M. ; BEATTIE, J. K. ; O'BRIEN, R. W.: Coating of silica on titania pigment particles examined by electroacoustics and dielectric response. In: *Chem. Mater.* 17 (2005), S. 3844–3849
- [65] SHIH, C.-J. ; LUNG, B.-H. ; HON, M.-H.: Colloidal processing of titanium nitride with poly-(methacrylic acid) polyelectrolyte. In: *Mater. Chem. Phys.* 60 (1999), S. 150–157
- [66] ZHANG, J. ; DUAN, L. ; JIANG, D. ; LIN, Q. ; IWASA, M.: Dispersion of TiN in aqueous media. In: *J. Colloid Interface Sci.* 286 (2005), S. 209–215
- [67] GUO, Z. ; XIONG, J. ; YANG, M. ; XIONG, S. ; CHEN, J. ; WU, Y. ; FAN, H. ; SUN, L. ; WANG, J. ; WANG, H.: Dispersion of nano-TiN powder in aqueous media. In: *J. Alloys Compd.* 493 (2010), Nr. 1-2, S. 362–367
- [68] JEAN, J. H. ; RING, T. A.: Effect of in situ polymer adsorption on the synthesis of monodisperse TiO<sub>2</sub> powders. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 73 (1986), S. 85–92
- [69] MATES, T. E. ; RING, T. A.: Steric stability of alkoxy-precipitated TiO<sub>2</sub> in alcohol solutions. In: *Colloids Surf.* 24 (1987), S. 299–313
- [70] NAGPAL, V. J. ; DAVIS, R. M. ; RIFFLE, J. S.: In situ steric stabilization of titanium dioxide particles synthesized by a sol-gel process. In: *Colloids Surf., A* 87 (1994), S. 25–31

- [71] OREL, Z. C. ; GUNDE, M. K. ; LENCEK, A. ; BENZ, N.: The preparation and testing of spectrally selective paints on different substrates for solar absorbers. In: *Sol. Energy* 69 (2001), Nr. Supplement 6, S. 131–135
- [72] HO, W.-D. ; MA, C.-C.M.: Mid-infrared reflectance of silicone resin coating on metal substrates: Effect of polymeric binders' absorption. In: *Infrared Phys. Technol.* 38 (1997), S. 123–131
- [73] KUNIC, R. ; MIHELICIC, M. ; OREL, B. ; PERSE, L. S. ; BIZJAK, B. ; KOVAC, J. ; BRUNOLD, S.: Life expectancy prediction and application properties of novel polyurethane based thickness sensitive and thickness insensitive spectrally selective paint coatings for solar absorbers. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011), S. 2965–2975
- [74] CHEN, K. C. ; TSUCHIYA, T. ; MACKENZIE, J. D.: Sol-Gel processing of silica- I. The role of the starting compounds. In: *J. Non-Cryst. Solids* 81 (1986), S. 227–237
- [75] POPE, E. J. A. ; MACKENZIE, J. D.: Sol-gel processing of silica. II. The role of the catalyst. In: *J. Non-Cryst. Solids* 87 (1986), S. 185–198
- [76] CHANG, S. Y. ; RING, T. A.: Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water. In: *J. Non-Cryst. Solids* 147 & 148 (1992), S. 56–61
- [77] SAKKA, S. ; KAMIYA, K. ; MAKITA, K. ; YAMAMOTO, Y.: Formation of sheets and coating films from alkoxide solutions. In: *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984), S. 223–235
- [78] HAAS, K. H. ; AMBERG-SCHWAB, S. ; ROSE, K. ; SCHOTTNER, G.: Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCE®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films. In: *Surf. Coat. Technol.* 111 (1999), S. 72–79
- [79] JEEVAJOTHI, K. ; CROSSIYA, D. ; SUBASRI, R.: Non-fluorinated, room temperature curable hydrophobic coatings by sol-gel process. In: *Ceram. Int.* 38 (2012), Nr. 4, S. 2971–2976
- [80] WANG, F. ; WANG, X. ; XIE, A. ; SHEN, Y. ; DUAN, W. ; ZHANG, Y. ; LI, J.: A simple method for preparation of transparent hydrophobic silica-based coatings on different substrates. In: *Appl. Phys. A* 106 (2012), S. 229–235
- [81] LANDAU, L. ; LEVICH, B.: Dragging of a liquid by a moving plate. In: *Acta physicochim. U.R.S.S.* 17 (1942), Nr. 1-2, S. 42–54
- [82] CASPER, M.: *Herstellung von dicken Glaschichten aus Nanopulvern mittels Dip-Coating und Lasersinterung*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2008
- [83] SCRIVEN, L.E.: Physics and applications of dip coating and spin coating. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 121 (1988), S. 717–729

- [84] FEHRINGER, G.: *Herstellung von Schichten aus Nanopulvern über das Dip-Coating Verfahren mit wässrigen Suspensionen, über atmosphärisches Plasmaspritzen und Elektroschmelzsprühen*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2008
- [85] BESRA, L. ; LIU, M.: A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). In: *Prog. Mater. Science* 20 (2007), S. 1–61
- [86] CORNI, I. ; RYAN, M. P. ; BOCCACCINI, A. R.: Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. In: *J. Europ. Ceram. Soc.* 28 (2008), S. 1353–1367
- [87] SMOLUCHOWSKI, M. v.: Elektrische Endosmose und Strömungsströme. In: GRAETZ, L. (Hrsg.): *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus* Bd. 2. Leipzig, 1921, S. 366–387
- [88] FERRARI, B. ; MORENO, R.: Zirconia thick films deposited on nickel by aqueous electrophoretic deposition. In: *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000), Nr. 8, S. 2987–2992
- [89] CUI, X. ; YU, Z. ; MA, M. ; CHU, P. K.: Nanocrystalline titanium nitride films prepared by electrophoretic deposition. In: *Surf. Coat. Technol.* 204 (2009), Nr. 4, S. 418–422
- [90] GANZ, D. ; GASPARRO, G. ; OTTO, J. ; REICH, A. ; ARFSTEN, N. J. ; AEGERTER, M. A.: Fast CO<sub>2</sub> laser firing of sol-gel SnO<sub>2</sub>:Sb coatings. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997), S. 1233–1235
- [91] LOPEZ, A.J. ; URENA, A. ; RAMS, J.: Laser densification of sol-gel silica coatings on aluminium matrix composites for corrosion and hardness improvement. In: *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009), S. 1474–1480
- [92] BABER, J.: Status, Möglichkeiten und Weiterentwicklung bei der Laseroberflächenbehandlung und Laserhärtung. In: *Maßnahmen zur Prozessoptimierung bei der Lacktrocknung und -härtung, Lackiertechnik* Bd. 6. Berlin, 2000, S. 127, 129–137
- [93] HERZIGER, G. ; LOOSEN, P.: Absorption von Laserstrahlung. In: *Werkstoffbearbeitung mit Laserstrahlung: Grundlagen - Systeme - Verfahren*. München, Wien : Carl Hanser Verlag, 1993, S. 78–87
- [94] HUNTINGTON, C.A. ; EAGAR, T. W.: Laser welding of Aluminum and Aluminum alloys. In: *Welding Journal* 62 (1982), Nr. 4, S. 105–107
- [95] ACHEBO, J.I.: A parametric analysis of CO<sub>2</sub> laser heat absorption profile of 5083 Aluminum alloy. In: *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2 (2010), Nr. 6, S. 2029–2033
- [96] REBENSTOCK, H. v.: Keine Angst vor Rückreflexen. In: *Auf den Punkt gebracht, II-VI Deutschland GmbH* 7 (2005), S. 1

- [97] BRUNOLD, S. ; FREI, U. ; CARLSSON, B. ; MÖLLER, K. ; KÖHL, M.: *Beschleunigte Lebensdauerprüfung an Solarabsorberschichten*, In: <http://www.solarenergy.ch/Publikationen.72.0.html>, 1998
- [98] BRUNOLD, S. ; FREI, U. ; CARLSSON, B. ; MÖLLER, K. ; KÖHL, M.: Accelerated life testing of solar absorber coatings: Testing procedure and results. In: *Sol. Energy* 68 (2000), Nr. 4, S. 313–323
- [99] CARLSSON, B. ; MÖLLER, K. ; FREI, U. ; KÖHL, M.: Accelerated life testing of solar absorber coating. In: *SPIE* 2255, S. 79–90
- [100] KÖHL, M. ; HECK, M. ; BRUNOLD, S. ; FREI, U. ; CARLSSON, B. ; MÖLLER, K.: Advanced procedure for the assessment of the lifetime of solar absorber coatings. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 84 (2004), S. 275–289
- [101] BRUNOLD, S. ; FREI, U. ; CARLSSON, B. ; MÖLLER, K. ; KÖHL, M.: Round robin on accelerated life testing of solar absorber surface durability. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000), S. 239–253
- [102] CARLSSON, B. ; MÖLLER, K. ; KÖHL, M. ; FREI, U. ; BRUNOLD, S.: Qualification test procedure for solar absorber surface durability. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000), S. 255–275
- [103] SCHMIDT, H.: Sol-gel processing of ceramics. In: MESSING, G. L. (Hrsg.) ; HIRANO, S.-i. (Hrsg.) ; HAUSNER, H. (Hrsg.): *Ceramic Transactions Ceramic Powder Science IV* Bd. 22. 1991, S. 3–13
- [104] BAYON, R. ; VICENTE, G. S. ; MORALES, A.: Durability tests and up-scaling of selective absorbers based on copper-manganese oxide deposited by dip-coating. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010), S. 998–1004
- [105] OETEREN, K. A. v.: Haftung von Beschichtungen. In: *Fette - Seifen - Anstrichmittel* 81 (1979), Nr. 1, S. 405–407
- [106] PULKER, H. K. ; PERRY, A. J.: Adhesion. In: *Surface Technology* 14 (1981), S. 25–39
- [107] BYK-GARDNER GMBH: *Einführung in die Haftfestigkeitsprüfung*, In: <https://www.byk.com/de/support/instrumente/downloads/theorie.html>, S. 133-144, 2011/2012
- [108] PRITSCHOW, M.: *Titannitrid- und Titan-Schichten für die Nano-Elektromechanik*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2007
- [109] YIN, Y. ; HANG, L. ; ZHANG, S. ; BUI, X. L.: Thermal oxidation properties of titanium nitride and titanium-aluminum nitride materials; perspective for high temperature air-stable solar selective absorber applications. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 2829–2832
- [110] SCHELLINGER, H. ; LAZAROV, M. ; KLANK, H. ; SIZMANN, R.: Thermal and chemical metallic-dielectric transitions of  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ -Cu absorber tandems. In: *SPIE* 2017 (1993), S. 366–376

- [111] SCHELLINGER, H. ; LAZAROV, M. ; ASSMANN, W. ; BAUER, B. ; STEINHAUSEN, M.: Improved selective properties of  $\text{SiO}_2/\text{TiN}_x\text{O}_y$ -Al tandem absorbers effected by tempering. In: *SPIE* 2255 (1992), S. 172–181
- [112] STENZEL, O.: *The physics of thin film optical spectra*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2005 (Springer series in surface science)
- [113] VILLEGAS, M. A. ; NAVARRO, J. M. F.: Hydrolytic resistance of  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  gels prepared by sol-gel process. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 100 (1988), S. 453–460
- [114] MUSIC, S. ; GOTIC, M. ; IVANDA, M. ; POPOVIC, S. ; TURKOVIC, A. ; TROJKO, R. ; SEKULIC, A. ; FURIC, K.: Chemical and microstructural properties of  $\text{TiO}_2$  synthesized by sol-gel procedure. In: *Mater. Sci. Eng., B* 47 (1997), S. 33–40
- [115] JENSEN, H. ; SOLOVIEV, A. ; LI, Z. ; SOGAARD, E. G.: XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. In: *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005), S. 239–249
- [116] WANG, S.-L. ; JOHNSTON, C. T. ; BISH, D. L. ; WHITE, J. L. ; HEM, S. L.: Water-vapor adsorption and surface area measurement of poorly crystalline boehmite. In: *J. Colloid Interface Sci.* 260 (2003), S. 26–35
- [117] MYNENI, S. C. B. ; TRAINA, S. J. ; WAYCHUNAS, G. A. ; LOGAN, T. J.: Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998), Nr. 21/22, S. 3499–3514