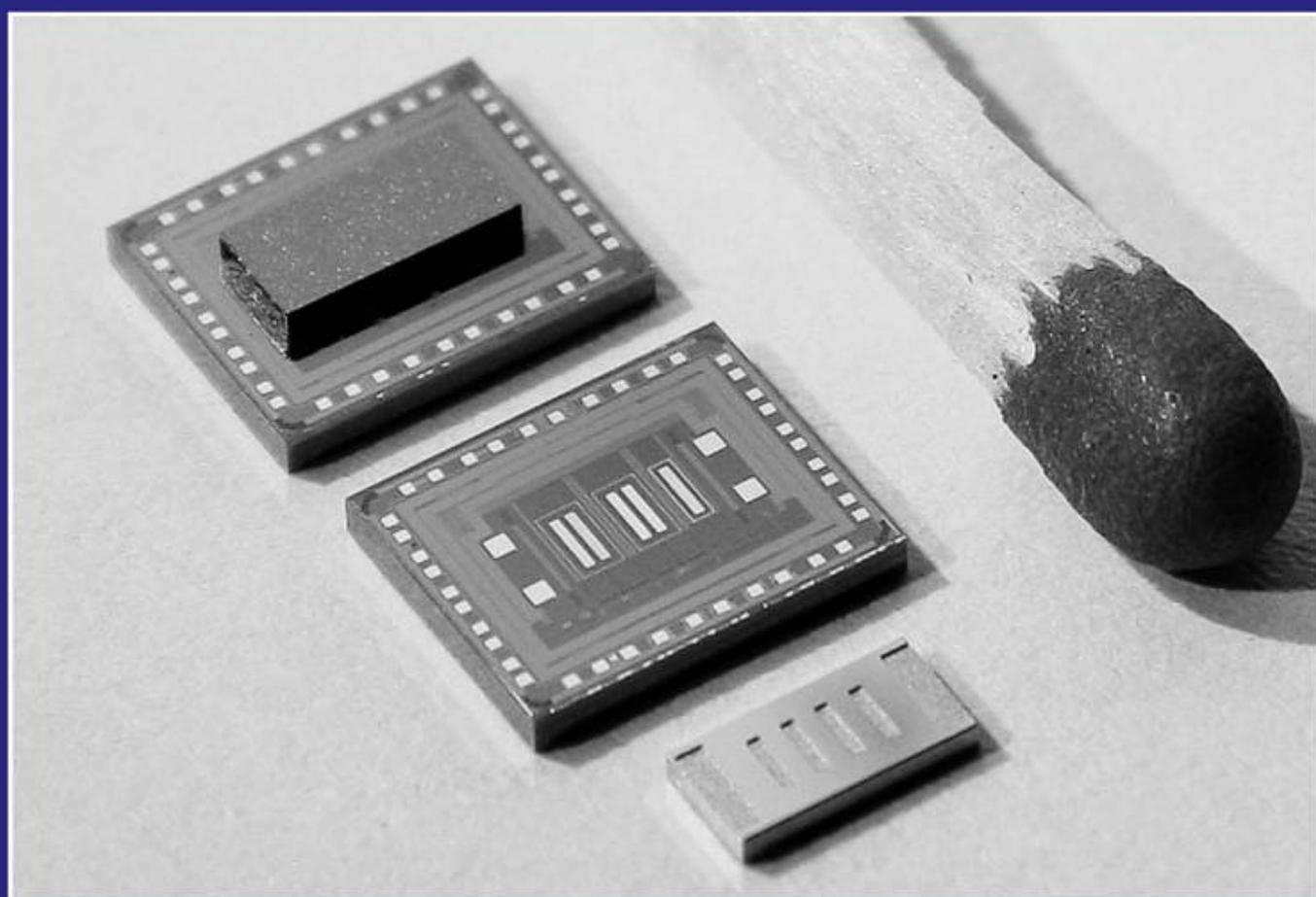


Christoph Senft

Austrittsarbetsbasierte Wasserstoffdetektion für Fahrzeuge mit Brennstoffzellenantrieb



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Austrittsarbetsbasierte Wasserstoffdetektion für Fahrzeuge mit Brennstoffzellenantrieb

Christoph Senft

Vorsitzender des
Promotionsausschusses: Prof. Dr.-Ing. H. Baumgärtner
1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Hansch

Tag der Einreichung: 15.06.2009
Tag der Prüfung: 23.11.2009

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

München, 1. Dezember 2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: München, Univ. der Bundeswehr, Diss., 2009

978-3-86955-174-6

Der Druck dieser Arbeit wurde aus Haushaltsmitteln der Universität der Bundeswehr München gefördert.

Veröffentlichung der Dissertation
Universität der Bundeswehr München
Werner-Heisenberg-Weg 39
85579 Neubiberg

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-174-6

MEINER MUTTER

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung und Motivation	7
3	Wasserstoffsensoren: Prinzipien und Anforderungen	13
3.1	Detektionsprinzipien	13
3.2	Anforderungen	19
3.3	Bewertung der wichtigsten Sensorprinzipien	21
4	Theoretische Grundlagen	25
4.1	Das Sensorprinzip	25
4.2	Die Gasadsorption	26
4.2.1	Physisorption	27
4.2.2	Chemisorption	30
4.3	Die Austrittsarbeit von Festkörpern	33
4.3.1	Änderung der Austrittsarbeit durch Adsorption .	37
4.3.2	Gassensitive Systeme	39
5	Potentiometrische Transducer	41
5.1	Der Metal-Insulator-Semiconductor FET	43
5.2	Der Metal-Air-Insulator-Semiconductor FET	45
5.2.1	(Hybrid-)Suspended-Gate FET	45

5.2.2	Floating Gate FET	47
5.2.3	Das Problem freier Oberflächen	49
5.3	Stand der Technik: GasFETs für die Wasserstoffdetektion	52
6	Aufbau der Gasmessplätze	55
6.1	Die Gasversorgung	55
6.2	Die Kelvinsonde	56
7	Platin als sensitive Schicht für die Wasserstoffdetektion	59
7.1	Warum Platin ?	60
7.2	Messergebnisse	61
7.2.1	Platin bei Raumtemperatur	61
7.2.2	Platin oberhalb von 60 °C	63
7.3	Analyse der Reaktionsmechanismen	65
7.4	Quantitative Analyse der Oberflächenkinetik	70
7.4.1	Adsorption	71
7.4.2	Reaktion	74
7.4.3	Desorption	77
7.5	Numerische Simulation der Oberflächenkinetik	79
7.5.1	Die Oberflächenkinetik	79
7.5.2	Die Gasdiffusion	82
7.5.3	Die Finite-Differenzen-Methode	82
7.5.4	Kopplung von Kinetik und Diffusion	84
7.5.5	Die Reaktionswärme	86
7.5.6	Numerische Umsetzung der Kinetik	87
7.6	Ergebnisse - Die Ursache der Drift	89
8	Stabilisierung der Platinschicht	97
8.1	Platinvariationen	98
8.2	Mehrelementfilme	98
8.3	Legierungen: PtRh / PtRhO ₂	101

8.4	Heterogene Schichtsysteme	104
8.5	Strukturierte Oberflächen	106
9	Wasserstoffdetektion durch temperaturgesteuerte Phasenkontrolle	117
9.1	Heterogene Polymer-Platin Systeme	117
9.2	Temperaturunabhängige Austrittsarbeitsänderung	118
9.2.1	Messergebnisse	118
9.2.2	Analyse: Der Phasenübergang	120
9.3	Temperaturabhängigkeit des Phasenübergangs	125
9.3.1	Messergebnisse	125
9.3.2	Analyse: Die Phasensprungbedingung	127
9.4	Temperaturgesteuerte Phasenkontrolle (TPT-FET)	129
9.4.1	Der TPT-FET - Ein neues Sensorprinzip	129
9.4.2	Ansprechzeit	131
9.4.3	Abschließende Bewertung des TPT-FETs	135
10	Zusammenfassung und Ausblick	139
A	Externe Qualifikationsmessungen	141
B	Auswahl wichtiger benutzter Präparationsmethoden	145
C	Liste der Abkürzungen	149
D	Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff	153
	Publikationen	155
	Patente	157
	Abbildungsverzeichnis	158
	Tabellenverzeichnis	165

Literaturverzeichnis**166****Danksagung****177**

Kapitel 1

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines austrittsarbeitsbasierten Wasserstoffsensors für den Einsatz in zukünftigen Brennstoffzellen-Fahrzeugen.

Wasserstoff hat das Potential die heutigen fossilen Brennstoffe langfristig als Energieträger zu ersetzen und damit die verkehrsbedingten CO₂ – Emissionen nachhaltig zu senken (s. Kap. 2). Bei seiner Verbrennung entstehen ausschließlich Energie und reines Wasser. Entweicht Wasserstoff in die Umgebungsluft, besteht bei Konzentrationen ab vier Prozent¹ erhebliche Explosionsgefahr. Um Sicherheit gewährleisten zu können, ist daher eine zuverlässige Detektion des gefährlichen Gases bei allen Anwendungen unverzichtbar.

Die Fachliteratur listet unzählige Sensoreffekte für die Wasserstoffdetektion, aber nur wenige kommerzielle Sensoren. Die bedeutendsten Konzepte werden in Kapitel 3 vorgestellt und im Hinblick auf ein automobiles Einsatzszenario bewertet. Durch diesen Vergleich wird schnell deutlich wie enorm das Potential von Suspended Gate FETs (SG-FETs) ist. Diese Sensoren gehören zur Gruppe der chemischen Sensoren: Auf

¹Volumenprozent

einer chemisch sensitiven Oberfläche² adsorbieren die Moleküle eines bestimmten Gases. Kapitel 4 erklärt die Grundlagen der Adsorption und zeigt, wie die verschiedenen Adsorptionsprozesse die Austrittsarbeit einer sensitiven Oberfläche verändern. Die grundlegende Idee der SG-FETs ist es, die Änderung der Austrittsarbeit Φ mittels des Feld-Effekts zu messen. Prinzipiell ist ein SG-FET ein konventioneller Feld Effekt Transistor mit dem Unterschied, dass sich zwischen der Gateelektrode und dem Gateoxid ein nur wenige Mikrometer breiter Luftspalt befindet. Unterhalb der Gateelektrode ist ein chemisch sensitiver Film untergebracht, dessen Adsorptionskinetik die Gassensitivität des SG-FETs bestimmt. Um Wasserstoff zu detektieren, kann z.B. Platin zum Einsatz kommen. Kapitel 5 zeigt sowohl die verschiedenen Ausführungen der SG-FETs, als auch den eng verwandten Lundström-FET und erklärt die elektrischen und sensorischen Eigenschaften beider Bauelemente. Während dieser Arbeit kam der am weitesten entwickelte SG-FET zum Einsatz: Der Floating Gate FET (FG-FET). Dieser Transducer wird bereits kommerziell durch die Firma MICRONAS³ in konventioneller 0,5 Mikrometer CMOS Technologie gefertigt. Ausgestattet mit einer sensitiven Platinschicht ist der FG-FET in der Lage, Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0,1 % und 3 % zu messen. Redundant dazu ist auf demselben Chip auch ein Lundströmsensor untergebracht, der sehr verlässlich Wasserstoffkonzentrationen bis etwa 1,8 % messen kann. Damit liegt dieser „Dualsensor“ nur leicht unterhalb der von der Automobilindustrie geforderten Konzentrationsspezifikation von 4 % Wasserstoff. Weit schwerer zu erfüllen ist der geforderte Temperaturbereich: Für automobiler Anwendungen muss der Sensor zwischen -40 °C und +125 °C operieren können. Während der Lundström-FET diese Spezifikation leicht erfüllen kann, zeigt der Platin-FG-FET oberhalb von etwa 60 °C enorme Stabilitätsprobleme. Diese Instabilitäten

²Im Fall des Lundströmsensors auch an einer Grenzfläche

³MICRONAS GmbH, Hans-Bunte-Straße 19, 79108 Freiburg, Germany

sind so heftig, dass der FG-FET oberhalb von etwa 60 °C keine verlässlichen Informationen über Wasserstoffkonzentrationen liefern kann. Abbildung 1.1 (links) zeigt, wie weit dadurch die automobilen Vorgaben verletzt werden.

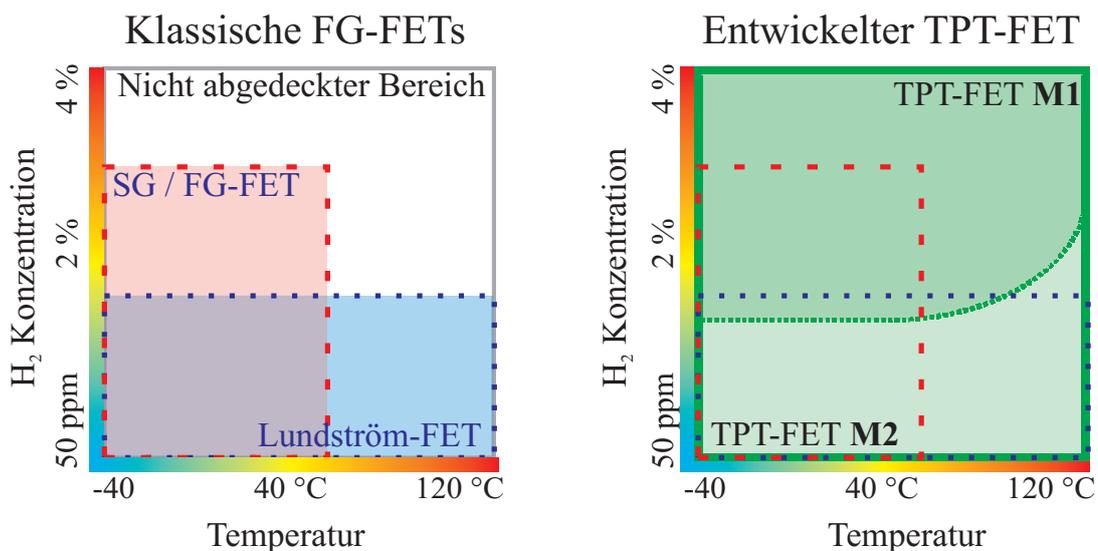


Abbildung 1.1: Operationsbedingungen FET-basierter Wasserstoffsensoren bezüglich Temperatur und maximal messbarer Wasserstoffkonzentration. Für den automobilen Einsatz muss der gesamte abgebildete Bereich abgedeckt werden.

Ziel dieser Arbeit war es, den Platin-FG-FET, genauer gesagt die sensitive Platinschicht innerhalb des FG-FETs so zu verändern, bzw. zu stabilisieren, dass verlässliche Wasserstoffmessungen oberhalb von 60 °C mit dem FG-FET möglich sind. Dafür wurden im Rahmen dieser Arbeit mehr als 400 verschiedene sensitive Schichten abgeschieden und, wie in Kapitel 6 beschrieben, mittels Kelvinsonde auf ihre wasserstoffsensitiven Eigenschaften hin untersucht. Durch ein detailliertes numerisches Modell der Reaktionskinetik konnte während dieser Versuche zum ersten Mal die Ursache für die Instabilitäten des Platin-FG-FET identifiziert werden. Es wurde gezeigt, dass oberhalb

von 60 °C die katalytische Wasserstoffoxidation auf der Platinoberfläche so schnell abläuft, dass der für die Detektion benötigte adsorbierte Wasserstoff einfach verbrannt wird. Soll das Sensorsignal stabilisiert werden, so muss die katalytische Reaktion gebremst werden, ohne dabei die Wasserstoffadsorption zu unterbinden. Um das zu erreichen, wurden dem Platin gezielt nicht-katalytisch aktive Fremdmaterialien hinzugefügt. Dabei kamen sowohl einfache Platinlegierungen, als auch komplexe heterogene photolithografisch hergestellte Mikrostrukturen zum Einsatz. Kapitel 8 beschreibt die Kinetik und die sensitiven Eigenschaften dieser Hybridschichten. Es zeigt sich, dass isolierte Mikrodots aus Kupfer oder Silber hervorragend geeignet sind, die Oberflächenkinetik zu kontrollieren und damit einen stabilen Sensorbetrieb bei Temperaturen von bis zu 125 °C zu gewährleisten.

Eine weitere Möglichkeit, die katalytische Oxidation des Wasserstoffes zu verlangsamen, ist die Begrenzung der Reaktanden durch den lokalen Einsatz von Diffusionsbarrieren. Dazu wurden dünne Schichten eines wasserstoff- und sauerstoffdurchlässigen Polymers als geschlossene Schicht auf der Platinoberfläche abgeschieden. Wie in Kapitel 9 zu lesen ist, zeigen diese Doppelschichtsysteme eine außergewöhnliche Reaktion bei Wasserstoffexposition. Ungeachtet eines weiten Bereichs an Wasserstoffkonzentrationen existieren nur zwei Adsorptionzustände. Bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen verbleibt die vergrabene Platinoberfläche zunächst sauerstoffdominiert. Bei einer bestimmten und genau definierten Grenzkonzentration H_{Krit} kommt es zu einem kinetischen Phasenübergang und die vergrabene Platinfläche geht in einen vollständig mit Wasserstoff bedeckten Zustand über. Insbesondere existiert kein Mischzustand und die Phasenübergänge weisen keine messbare Hysterese auf. Als Resultat zeigt die gemessene Austrittsarbeitsänderung ein quasi-digitales Verhalten. Auf Grund des hohen Austrittsarbeitsunterschieds zwischen den beiden Oberflächenphasen von etwa 0,5 eV kann ein FG-FET sehr leicht entscheiden, welche Phase vorliegt.

Durch den Einsatz von Polymeren, deren Sauerstoffpermeabilität von der Temperatur abhängt, wird auch die kritische Phasensprungkonzentration H_{Krit} temperaturabhängig. In der Folge kann eine eindeutige Phasensprungbedingung $Ph = Ph(H_2, T)$ für das System angegeben werden. Diese besondere Kinetik ermöglicht dem FG-FET eine völlig neue Methode, um präzise Wasserstoffkonzentrationen zu messen: Bei gegebener Wasserstoffkonzentration sucht der FG-FET durch einfache Temperaturvariation den genauen Phasensprungpunkt. Ist dieser gefunden, ist auch die exakte Wasserstoffkonzentration bekannt. Dieses neue Operationsprinzip liefert weitaus stabilere, schnellere, robustere und zuverlässigere Ergebnisse als alle herkömmlichen wasserstoffsensitiven Schichten⁴. Aufgrund dieses völlig neuen Detektionsmechanismus wurde dieser Sensor „Temperature Controlled Phase Transition FET“ (TPT-FET) getauft. Der neue Sensor kann Wasserstoffkonzentrationen von bis zu 4 %⁵ messen und ist bis 180 °C stabil. Damit ist der TPT-FET der erste Suspended Gate FET Wasserstoffsensoren, der die automobilen Anforderungen (s. Abb. 1.1) in Hinblick auf Temperatur und Wasserstoffkonzentration erfüllt.

⁴Im FG-FET

⁵Aufgrund der maximal erreichbaren PMMA-Temperatur von 180 °C sind theoretisch auch 6 % noch auflösbar. Aus Sicherheitsgründen wurde jedoch nur bis zu einer Konzentration von 4 % gemessen.

Kapitel 2

Einleitung und Motivation

„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“

JULES VERNE, „Die geheimnisvolle Insel“, 1875

Was Ende des 19. Jahrhunderts noch reine Fiktion war, ist heute in greifbare Nähe gerückt. Insbesondere als sauberer Treibstoff für Automobile könnte Wasserstoff die heute verwendeten fossilen Brennstoffe ablösen.

Der Name des chemischen Elementes Wasserstoff leitet sich aus dem lateinischen „hydrogenium“, zu Deutsch „Wassererzeuger“, ab. Dieses leichteste Element des Periodensystems mit der Ordnungszahl 1 ist das am häufigsten vorkommende chemische Element im Universum. Auf der Erde ist es Bestandteil fast aller organischen Verbindungen. Am bekanntesten ist es in seinem oxidierten Zustand: dem

Wasser (H_2O). Unter Standardbedingungen¹ liegt reiner Wasserstoff meist nicht atomar, sondern in molekularer Form (H_2) vor, als ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Wasserstoff bildet zusammen mit Sauerstoff ein hochexplosives Gemisch. Das Produkt dieser Reaktion ist reines Wasser:



Gleichung 2.1 beschreibt eine stark exotherme Reaktion, bei der 2,96 eV Reaktionsenergie pro erzeugtem Wassermolekül² frei werden. Die Reaktion selbst erfolgt in der Regel explosionsartig als so genannte *Knallgasreaktion*. Eine detaillierte Auflistung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs ist in Anhang D zu finden.

Bereits in der heutigen Zeit³ werden weltweit rund 500 Mrd. Standardkubikmeter⁴ Wasserstoff produziert und verbraucht [1]. Aus energetischer Sicht ist diese Menge vernachlässigbar. Der Hauptteil des Wasserstoffs wird dabei auch heute noch aus fossilen Rohstoffen gewonnen. Etwa ein Drittel davon wird für die Ammoniakproduktion verwendet. Der restliche Wasserstoff findet überwiegend in der chemischen Industrie und der Mineralölwirtschaft Verwendung. Als direkter Energieträger spielt Wasserstoff bis dato kaum eine Rolle.

Derzeit⁵ werden ca. 81 % des weltweiten Energiebedarfs [2] durch fossile Brennstoffe gedeckt. Sechs Prozent entfallen auf die Nuklearenergie und 13 % werden durch regenerative Energien und Müllverbrennungsanlagen gewonnen. Die fossilen Energiequellen dienen dabei, wenn auch in chemisch veränderter Form, selbst als Energieträger. Die besten Beispiele hierfür sind Benzin, Diesel oder auch Erdgas. Die Stoffbindung ist hierbei ein großer Vorteil für mobile Anwendungen,

¹T = 25 °C, P = 1 bar

²Das entspricht 571,6 kJ/mol.

³Daten aus dem Jahr 2002 [1]

⁴Standardkubikmeter: bei 0 °C und 1 bar

⁵Daten von 2006 [2]

da keine weiteren komplizierten Speichertechnologien eingesetzt werden müssen. Durch die weltweite Klimadiskussion, die Feinstaubproblematik und die drohende Erschöpfung der fossilen Rohstoffe wird sich dieser Energiemix in den nächsten Jahrzehnten jedoch deutlich zugunsten der regenerativen Energien verschieben [3]. Ein Großteil der regenerativen Energien, z.B. Windkraft, Wasserkraft oder Solarenergie, ist dabei jedoch nicht unmittelbar an einen natürlichen Stoff als Energieträger gebunden⁶. Dies ist insbesondere für die Energieversorgung von Kraftfahrzeugen, Flugzeugen oder auch Schiffen ein Problem, da deren Betrieb eine unabhängige und mobile Speicherung der Energie verlangt. Im Zuge des Energiewandels werden für den automobilen Bereich zwei Trägersysteme favorisiert [4]:

- 1. Wasserstoff in Verbindung mit einer Brennstoffzelle und**
- 2. Li-Ionen Batterien.**

Für den Wasserstoff spricht eine enorme Energiedichte von bis zu 2900 MJ/m^3 im gasförmigen⁷ und bis zu 7700 MJ/m^3 im flüssigen Zustand. Heutige Li-Ionen Batterien erreichen maximal 1500 MJ/m^3 . Der Gesamtwirkungsgrad der heutigen Brennstoffzellen ist mit maximal 40% ⁸ allerdings deutlich geringer als der moderner Li-Ionen Batterien, welche bis zu 95% ⁹ erreichen. Zum heutigen Zeitpunkt kann noch nicht vorausgesagt werden, welche Technologie sich für welche Anwendungsbereiche durchsetzen wird. Beide Systeme stehen noch vor enormen technischen und ökonomischen Herausforderungen.

Ein zentrales Problem der Wasserstofftechnologie ist die Sicherheit. Wie bereits zu Beginn dieses Abschnittes erläutert, kann Wasserstoff mit dem in der Umgebungsluft enthaltenen Sauerstoff ein explosives Gemisch bilden. Die untere Explosionsgrenze beträgt dabei nur vier Prozent Wasserstoff [5]. Wird diese Konzentration unter atmosphäri-

⁶Abgesehen von Biogas, Bioalkoholen und Ähnlichem

⁷Bei 200 bar

⁸Elektrolyse und Brennstoffzelle

⁹Lade- und Entladezyklus

schen Standardbedingungen erreicht, kann bereits ein einzelner Funke als Auslöser genügen, um das Gemisch zu entzünden. Folgerichtig muss bei jeder einzelnen Anwendung jederzeit sichergestellt sein, dass kein Wasserstoff in die Umgebung entweicht. Dort wo ein gelegentliches Entweichen nicht vermeidbar ist [4], muss sichergestellt werden, dass zu keinem Zeitpunkt und an keinem Ort soviel Wasserstoff entweicht, dass die untere Explosionsgrenze erreicht wird. Um diese Sicherheit gewährleisten zu können, werden verlässliche Wasserstoffsensoren benötigt. Diese Sensoren müssen in der Lage sein, Wasserstoffkonzentrationen zwischen null und vier Prozent präzise und schnell zu messen. Für die Umsetzung einer realen Wasserstoffkonzentration in Information, bzw. in elektrische Signale, sind die verschiedensten Sensoreffekte nutzbar. Eine kurze Übersicht dazu findet sich in Kapitel 3. Unter Laborbedingungen können Wasserstoffkonzentrationen dabei sehr genau und sehr zuverlässig gemessen werden. Es existiert jedoch bis dato kein Wasserstoffsensor, der den strengen Anforderungen des automobilen Massenmarktes genügt. Besonders problematische Punkte sind der Stückpreis, die Stabilität bei unterschiedlichen Umweltbedingungen und der maximal erlaubte Energieverbrauch, welcher von mobilen Anwendungsszenarien vorgegeben wird.

Ein viel versprechendes Konzept, durch das diese Anforderungen in Zukunft erfüllt werden könnten, ist die Wasserstoffdetektion auf der Basis von Austrittsarbeitsmessungen. Das sensitive Element dieser Gassensoren ist eine chemisch sensitive Ober- oder Grenzfläche. Die Moleküle des entsprechenden Zielgases akkumulieren an dem sensitiven Element und es kommt zu einer chemischen Reaktion. Ein Nettoeffekt dieses Vorgangs ist die Verschiebung der Austrittsarbeit des Festkörpers. Aufgrund der ihnen zugrunde liegenden Funktionsweise sind Feld-Effekt-Transistoren (FET¹⁰) die idealen Transducer, um diese Potentialverschiebungen zu messen. Ein großer Vorteil dieser Bauele-

¹⁰Engl. Field Effect Transistor

mente ist dabei ihr geringer Energiebedarf und ihre CMOS-kompatible Herstellung, welche zu vergleichsweise geringen Stückkosten führt. Damit sind bereits zwei Hauptforderungen der Automobilindustrie erfüllt. Als sensitive Schicht für die Detektion von Wasserstoff kamen in der Vergangenheit in erster Linie Platin und Palladium zum Einsatz. Im Hinblick auf ein automobiles Anwendungsszenario führt der Einsatz dieser Edelmetalle allerdings zu bis dato noch ungelösten Problemen. Die beiden wichtigsten sind eine zu geringe Sättigungskonzentration und eine unzureichende Stabilität bei Temperaturen oberhalb von 60 °C.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung der chemisch sensitiven Schichten. Das konkrete Ziel ist dabei, die von der Automobilindustrie geforderten Spezifikationen, vor allem in Hinblick auf die maximal messbare Konzentration und die Stabilität bei höheren Temperaturen, zu erfüllen.

Kapitel 3

Wasserstoffsensoren: Prinzipien und Anforderungen

3.1 Detektionsprinzipien

Grundsätzlich gibt es sehr viele unterschiedliche Sensorprinzipien, die eine Detektion von Wasserstoff ermöglichen. Dabei werden die besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls ausgenutzt. Beispiele hierfür sind die außergewöhnlich hohe Wärmeleitfähigkeit, der stark reduzierende Charakter und das außergewöhnliche katalytische Wechselspiel mit den Edelmetallen Platin und Palladium. Um Wasserstoff detektieren zu können, wird ein sensibles Element benötigt, welches eine oder mehrere dieser Eigenschaften ausnutzt, um mit bzw. auf Wasserstoffmoleküle reagieren zu können. Bei vielen Sensorprinzipien spielt Platin eine zentrale Rolle. Das Edelmetall hat die seltene Eigenschaft, das Wasserstoffmolekül bei direktem Kontakt zu dissoziieren. Der entstehende atomare Wasserstoff zeigt in den meisten Fällen sehr viel heftigere Wechselwirkungen mit seiner Umgebung und ist in der Folge leichter nachzuweisen. Abhän-

gig von dem eigentlichen Sensoreffekt wird ein geeigneter Transducer benötigt, der den Sensoreffekt oder auch eine direkte Folge dieses Effektes in ein messbares elektrisches Signal umsetzt. Auch dazu gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten wie z.B. Potentialmessungen, Strommessungen oder auch optische Verfahren.

Um die in dieser Arbeit behandelten Austrittsarbeits-basierten Wasserstoffsensoren besser einordnen zu können, gibt dieses Kapitel einen kurzen Überblick über ausgewählte Detektionsmechanismen. Einige davon existieren nur im Labor, andere haben bereits Serienreife erreicht. Tabelle 3.1 zeigt eine Zusammenfassung der verschiedenen Sensorprinzipien und einige zugehörige Beispiele.

Leitfähigkeitssensoren

Die **Schottkydiode** ist ein vergleichsweise einfaches Bauelement. Wird ein geeignetes Metall mit einem Halbleiter in Kontakt gebracht, entsteht eine Diode, d.h. ein gleichrichtendes Element. An der Metall-Halbleiter Grenzfläche bildet sich die so genannte Schottkybarriere. Deren Höhe Φ_{MS} wird hauptsächlich durch die Austrittsarbeiten der beteiligten Materialien bestimmt [30]. Die Wasserstoffempfindlichkeit eines solchen Bauelementes basiert auf der Grenzflächenadsorption von Wasserstoffatomen an der Metall-Halbleiter Grenzfläche. Um dorthin zu gelangen, müssen die Wasserstoffmoleküle zunächst an der Metalloberfläche dissoziieren und anschließend durch das Metall diffundieren. Die so akkumulierten Wasserstoffatome bilden eine Dipolschicht an dem Interface aus, welche die Höhe der Schottkybarriere verändert. Dies verschiebt wiederum den Diodenstrom bzw. die Diodenkennlinie [31].

Auch die **Metalloxidsensoren** gehören zur Gruppe der Leitfähigkeitssensoren. Diese Sensoren messen die Leitfähigkeit bzw. den elektrischen Widerstand eines Metalloxidfilms. Sie sind in der Lage, oxidierende und reduzierende Gase zu detektieren. Reduzierende Gase ver-

SENSORPRINZIP	BEISPIELE	QUELLE
Leitfähigkeit	Schottkydioden	[6]
	Metalloxidsensoren	[7, 8, 9, 10]
	Varistoren	[11]
Optisch	Optische Glasfasersensoren	[12, 13, 14]
	Oberflächen-Plasmonen-Resonatoren	[15]
	Elektrochromatische Sensoren	[16]
Potential	Ionenleitende Sensoren	[17]
	Elektrochemische Sensoren	[18]
	Austrittsarbeitssensoren	[19, 20, 21]
Thermisch	Pelistor	[22, 23]
	Wärmeleitfähigkeitssensor	[24, 25, 26]
Chemisch	Dräger-Röhrchen	[27]
Mechanisch	Sorption Switch Sensor	[28, 29]

Tabelle 3.1: Übersicht über die wichtigsten Sensorprinzipien für die Wasserstoffdetektion

ringern die Menge des auf der Oberfläche gebundenen Sauerstoffes. Dies führt zu einer erhöhten Leitfähigkeit, d.h. der elektrische Widerstand sinkt. Analog dazu steigt der Widerstand durch Exposition eines oxidierenden Gases. Durch genaue Temperaturkontrolle oder Hinzugabe von Dotierstoffen ist es möglich, die Selektivität dieser Sensoren für ein bestimmtes Gas besonders zu erhöhen bzw. Querempfindlichkeiten (teilweise) zu unterdrücken. Häufig eingesetzt werden Zinnoxid, Titanoxid oder Galliumoxid. Da solche reduzierenden bzw. oxi-

dierenden Reaktionen bei Raumtemperatur nur äußerst langsam ablaufen, müssen Metalloxidsensoren meist bei erhöhten Temperaturen betrieben werden.

Varistoren messen den Einfluss von Wasserstoff auf die Durchbruchspannung einer Widerstandsstrecke. Dazu wird eine Spannung von null bis zur Durchbruchspannung durchgeföhren. Ein typisches Material für solch eine Widerstandsstrecke ist z.B. Zinnoxid. Ähnlich wie Metalloxidsensoren werden auch Varistoren üblicherweise bei mehreren hundert Grad betrieben, um die Reaktion auf den Wasserstoff zu beschleunigen.

Optische Sensoren

Die hier aufgeführten optischen Sensoren könnten auch als chemische Sensoren klassifiziert werden. Im Gegensatz zu rein optischen Systemen (z.B. Absorptionsspektrometern oder Lumineszenzdetektoren) dient das Licht hierbei nur zum Auslesen eines chemischen Effektes.

Glasfasersensoren bestehen aus einer Glasfaser, welche von einem speziellen sensitiven Film umschlossen ist. Um Wasserstoff zu detektieren, kommt beispielsweise Platin-dotiertes Wolframoxid zum Einsatz. Zunächst wird Licht einer geeigneten Quelle (z.B. LED) in die Faser eingekoppelt. Unter Wasserstoffexposition wird das evaneszente Feld der Totalreflexion am Faserrand verändert. Dies hat Einfluss auf das Absorptions- und Reflexionsverhalten an der Grenzfläche und moduliert letztendlich die optische Leistung am Ende der Glasfaser. Ausgelesen wird diese z.B. durch einen Photodetektor.

Oberflächenplasmonen-Resonatoren nutzen Palladium als sensitive Schicht. Wird monochromatisches Licht auf eine Palladiumoberfläche gestrahlt, so werden Oberflächenplasmonen angeregt. Unter Wasserstoffexposition wird dieser Vorgang gestört und die Intensität des reflektierten Lichtes verändert sich.

Der **elektrochromatische Sensor** basiert auf einer wasserstoffindu-

zierten Farbveränderung. Wolframoxid beispielsweise verändert seine Farbe durch Wasserstoffadsorption. Das Auslesen dieser Veränderung geschieht rein optisch, d.h. ein Photodetektor misst die Veränderungen eines reflektierten Lichtstrahls.

Potentiometrische Sensoren

Elektrochemische Sensoren bestimmen die Potentialverschiebung in einem flüssigen oder gelartigen Elektrolyten, welche durch die elektrochemische Umsetzung des Wasserstoffes an einer Elektrode entsteht. Es gibt zwei Möglichkeiten, diese Verschiebung zu messen: Entweder potentiometrisch (stromlose Spannungsmessung) oder amperometrisch (direkte Strommessung).

Ionenleitende Sensoren gehören ebenfalls zu den elektrochemischen Zellen. Als Elektrolyt kommt ein Festkörper zum Einsatz. Das hat den Vorteil, dass diese Elemente meist selektiver sind, als herkömmliche elektrochemische Zellen, da das Gitter des Festkörpers nur für bestimmte Ionen durchlässig ist. Um genügend Ionenbeweglichkeit zu erreichen, müssen solche Zellen oft bei mehreren hundert Grad betrieben werden.

Austrittsarbeitsbasierte Sensoren nutzen den Effekt, dass durch Wasserstoffadsorption auf einer geeigneten Oberfläche, die Austrittsarbeit des Festkörpers verschoben wird. Feld-Effekt-Transistoren (FET) sind ideale Transducer, um diesen Effekt zu messen und damit die verursachende Wasserstoffkonzentration zu bestimmen. In der Literatur werden diese Sensoren deshalb auch als GasFET bezeichnet. Grundsätzlich gibt es zwei Hauptvarianten dieser Sensoren: „Metal-Insulator-Semiconductor FETs“ (MIS-FETs¹) messen die Wasserstoffakkumulation an einer Grenzfläche und „Metal-Airgap-Insulator-Semiconductor FETs“ (MAIS-FETs²) können eine Wasserstoffadsorp-

¹Dt.: Metall-Isolator-Halbleiter Feld-Effekt-Transistor

²Dt.: Metall-Luftspalt-Isolator-Halbleiter Feld-Effekt-Transistor

tion auf einer Oberfläche nachweisen. In der Summe reagieren beide Bauelemente mit einer Stromänderung I_{DS} zwischen Source und Drain auf die Anwesenheit von Wasserstoff.

Thermische Sensoren

Pelistoren sind kalorimetrische Sensoren. Das Zielgas Wasserstoff wird dabei an einer katalytischen Oberfläche (meist Platin) verbrannt. Die dabei frei werdende Reaktionswärme wird gemessen und mit einer Referenztemperatur verglichen. Auch diese Sensoren benötigen meist höhere Arbeitstemperaturen, da der katalytische Reaktionsumsatz stark von der Temperatur abhängig ist.

Eine andere Form der thermischen Sensoren sind **Wärmeleitfähigkeitssensoren**. Diese Bauelemente messen die Wärmeleitfähigkeit der umgebenden Atmosphäre. Dabei wird ausgenutzt, dass Wasserstoff auf Grund seiner geringen Molekülmasse eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Die einzige direkte Querempfindlichkeit dieser Sensoren ist wegen der ebenfalls sehr geringen Molekülmasse das Helium. Allerdings haben diese Sensoren Probleme bei wechselnden Temperaturen und reagieren auch auf Feuchtwechsel sehr empfindlich.

Chemische Sensoren

Das **Dräger-Röhrchen** ist ein einfacher chemischer Sensor. In einem Glasröhrchen befindend sich eine Substanz, die durch eine Wasserstoffexposition ihre Farbe selektiv verändert. Die Länge der Farbveränderung kann auf einer Skala abgelesen und in eine Konzentration umgerechnet werden.

Mechanische Sensoren

Bringt man Palladium in Kontakt mit Wasserstoff, so saugt sich das Edelmetall mit Wasserstoff voll und dehnt sich dabei merklich aus.

Dieser Effekt wird von den so genannten **Sorption Switch Sensoren** ausgenutzt. Dabei wird eine Abstandsänderung zweier benachbarter Palladiumstrukturen gemessen.

3.2 Anforderungen

Wie für jeden anderen Sensor leiten sich die speziellen Anforderungen aus den Einsatzszenarien ab. Unabhängig davon lassen sich die Bedingungen für Gassensoren in vier allgemeine „Hoch-“ und drei „Gering“-Kriterien zusammenfassen:

- Hohe Sensitivität
- Hohe Selektivität
- Hohe Stabilität
- Hohes Signal/Rausch Verhältnis
- Geringe Leistungsaufnahme
- Geringes Gewicht
- Geringer Stückpreis

Tabelle 3.2: Allgemeine Sensoranforderungen

Diese Arbeit beschäftigt sich speziell mit der Entwicklung eines Wasserstoff-Sicherheits-Sensors für den Einsatz in zukünftigen Brennstoffzellenautos. Dieses Einsatzszenario stellt sowohl hohe technische, als auch ökonomische Anforderungen an einen Wasserstoffsensoren. Dabei lassen sich die oben aufgeführten abstrakten Kriterien in Anforderungen aus drei Kategorien unterteilen und präzisieren: sensorische Eigenschaften, Operationsbedingungen und ökonomische Anforderungen:

1. Sensorische Eigenschaften

- (a) Messbereich: 0 % bis 4 % Wasserstoff
- (b) Genauigkeit: $\pm 0,2$ %
- (c) Ansprechzeit: $T_{90} < 3$ s

2. Operationsbedingungen

- (a) Umgebungstemperatur: -40 °C bis 120 °C
- (b) Relative Luftfeuchtigkeit: 0 % bis 100 %
- (c) Querempfindlichkeiten: möglichst keine!

3. Ökonomische Anforderungen

- (a) Energiesparend
- (b) Günstig
- (c) Kompakt / hochgradig integrierbar
- (d) Haltbarkeit / Zuverlässigkeit

Die sensorischen Anforderungen leiten sich unmittelbar aus dem Anwendungsszenario als Sicherheitssensor her. Die untere Explosionsgrenze von Wasserstoff liegt bei 4 % [5]. Daraus ergibt sich ein zu messender Konzentrationsbereich von 0 % bis 4 %. Als Genauigkeit genügt hier ein Wert von $\pm 0,2$ %. Die Ansprechzeit eines Sicherheitssensors sollte ganz allgemein so kurz wie möglich sein. Für einen chemischen Sensor stellen die hier geforderten drei Sekunden unter normalen Umständen jedoch bereits eine sehr hohe Anforderung dar [32].

Auch die Operationsbedingungen, d.h. die Umweltbedingungen, unter denen der Sensor einwandfrei funktionieren muss, leiten sich direkt aus Standardanforderungen für automobiler Anwendungen ab. Der Wasserstoffsensor muss in allen Situationen, in denen das Auto funktionieren muss, verlässlich arbeiten. Insbesondere muss der Sensor in weiten Feuchte- und Temperaturbereichen operieren können.

Weiterhin sollte der Sensor möglichst keine Querempfindlichkeiten haben, da diese zu Fehlalarmen führen können.

Die ökonomischen Anforderungen an automobiler Wasserstoffsensoren können sehr allgemein formuliert werden. Der Sensor soll so wenig Energie wie möglich benötigen. Insbesondere in den Ruhephasen des Automobils, wenn der Sensor allein aus der Boardbatterie gespeist werden muss, ist eine geringe Energieaufnahme unverzichtbar. Als ungefähre Grenzwert können etwa 10 mW angenommen werden. Ein weiteres Kriterium sind die physikalischen Abmessungen und der elektronische Aufwand für den Betrieb. Das letzte, aber auch gleichzeitig entscheidende Kriterium ist der Preis. Hierbei sind die Kriterien äußerst dynamisch und ergeben sich aus dem direkten Konkurrenzdruck auf dem Markt.

3.3 Bewertung der wichtigsten Sensorprinzipien

Setzt man die im letzten Abschnitt aufgeführten technischen und ökonomischen Maßstäbe auf die in Tabelle 3.1 aufgeführten Sensorprinzipien an, so erfüllt keiner der Sensoren alle Anforderungen auf einmal. Eine Auswahl der wichtigsten kommerziell bereits erhältlichen Wasserstoffsensoren wurde 2003 auf ihre Eignung für den automobilen Einsatz getestet [32]. Tabelle 3.3 fasst die Ergebnisse kurz zusammen und bewertet die Sensorkonzepte nach den wichtigsten Anforderungsmerkmalen.

Jedes Sensorprinzip besitzt seine eigenen Vor- und Nachteile⁴. Keines der aufgeführten Sensorenprinzipien, auch nicht die GasFETs, qua-

³Platin oder Palladium basiert im FG-Aufbau

⁴Die hohe Temperaturempfindlichkeit der Wärmeleitfähigkeitssensoren ist ein systematisches Problem des verwendeten Messprinzips. Theoretisch kann diese durch einen Referenzaufbau beseitigt werden.

SENSOR	Sensitivität	Ansprechzeit	Feuchteempfindlichkeit	Temperaturempfindlichkeit	Querempfindlichkeit	Energiebedarf	Stabilität	Preis
Pelistor	+	o	o	-	+	-	+	-
Ionenleitfähigkeitssensor	+	+	+	+	-	-	+	-
Elektrochemische Zelle	o	o	+	o	o	+	+	-
Wärmeleitfähigkeitssensor	+	o	-	o	+	o	+	o
GasFET ³	+	+	o	-	-	o	o	+

Tabelle 3.3: Kurzbewertung der kommerziell relevanten Sensortypen nach [32]. Bewertung: „-“ mangelhaft, „o“ befriedigend, „+“ sehr gut

lifiziert sich eindeutig für den automobilen Einsatz. Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, zeigen die GasFETs vor allem bei höheren Temperaturen große Stabilitätsprobleme. Die GasFETs besitzen jedoch gegenüber den anderen Konzepten zwei einzigartige Vorteile:

1. Wie die nächsten beiden Kapitel zeigen, können diese Sensoren ohne Änderungen am eigentlichen Transducer für die Detektion von vielen verschiedenen Gasen angepasst werden.
2. Sie können in herkömmlicher CMOS-Technologie hergestellt werden. Dadurch ist es möglich, eine hohe Stückzahl vorausgesetzt,

diese Sensoren sehr günstig und ohne größere Neuinvestitionen herzustellen.

Vor allem letztere Eigenschaft ist es, die die GasFETs so interessant für den Einsatz in zukünftigen wasserstoffbetriebenen Automobilen macht und weitere Entwicklungsarbeit rechtfertigt.

Kapitel 4

Theoretische Grundlagen

4.1 Das Sensorprinzip

Das Wort Sensor leitet sich aus dem Lateinischen *sentire*, zu Deutsch „fühlen“ oder „empfinden“ ab. Aus technischer Sicht ist ein Sensor ein „Umsetzer“. Seine Aufgabe besteht darin, eine physikalische oder chemische Größe in ein elektrisches Signal, d.h. in Information umzusetzen. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, existieren viele verschiedene Detektionskonzepte, die auf den unterschiedlichsten physikalischen Effekten beruhen. Im Fall des GasFETs soll die physikalisch vorhandene Konzentration eines bestimmten Gases in Information übersetzt werden. Abbildung 4.1 illustriert die prinzipielle Funktionsweise eines GasFETs.

Die betreffenden Gasmoleküle adsorbieren in Abhängigkeit ihrer Konzentration auf einer dafür geeigneten Oberfläche. Der eigentliche Sensoreffekt besteht nun darin, dass diese Adsorption die Austrittsarbeit des Adsorbents, d.h. des Festkörpers, ändert. Diese Potentialverschiebung wird von den GasFETs gemessen und in ein belastbares elektrisches Signal umgesetzt. Dieses Kapitel gibt einen Überblick

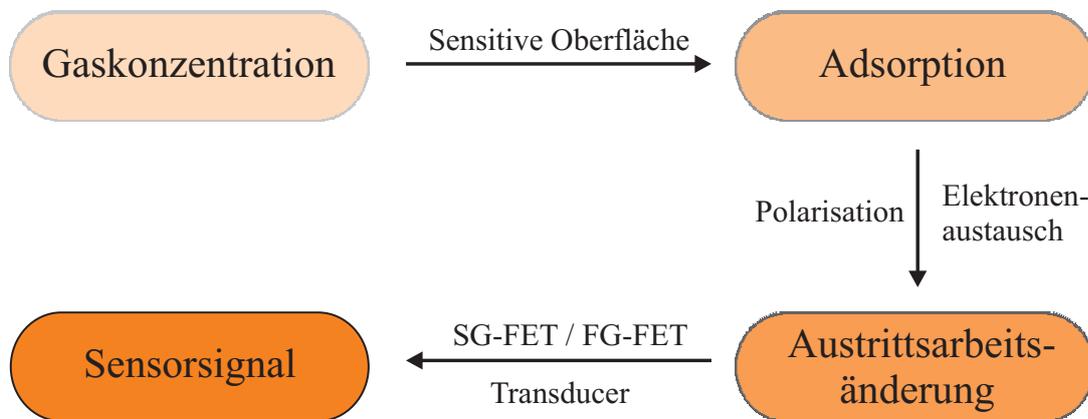


Abbildung 4.1: Illustration des zugrunde liegenden Sensorprinzips

über die physikalischen Prinzipien dieser Art der Gasdetektion. Zunächst werden die grundlegenden Aspekte der Adsorption des Zielgases auf einer sensitiven Oberfläche diskutiert. Anschließend wird ein physikalischer Zusammenhang zwischen den verschiedenen Arten der Adsorption und der Austrittsarbeit hergestellt. Die verfügbaren Transducerkonzepte werden aufgrund ihrer großen Vielfalt in Kapitel 5 gesondert vorgestellt und miteinander verglichen.

4.2 Die Gasadsorption

Adsorption ist definiert als die Anlagerung von Stoffen, insbesondere von Gasen an Oberflächen eines Festkörpers. Grundsätzlich wird zwischen zwei Arten der Adsorption unterschieden. Ist ein Adsorbat nur durch Van-der-Waals Kräfte an der Oberfläche gebunden, so spricht man von Physisorption. Tritt hingegen eine chemische Bindung zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche auf, handelt es sich um Chemisorption.

4.2.1 Physisorption

Die für die Bindung verantwortlichen Van-der-Waals Kräfte sind elektrostatischer Natur. Sie beschreiben die Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen (Keesom), zwischen einem permanenten Dipol und einem induzierten Dipol (Debye) und zwischen zwei induzierten Dipolen (London-Kräfte). Ein neutrales Atom oder Molekül wird durch diese Wechselwirkung mit der Oberfläche teilweise polarisiert, d.h. das Adsorbat bildet eine Dipolschicht. Aus dem dipolartigen Charakter dieser Bindung ergibt sich eine sehr kurze Reichweite dieser Kräfte. Das Potential fällt mit der sechsten Potenz des Abstandes ab. Neben den anziehenden Van-der-Waals-Kräften treten auch abstoßende Kräfte zwischen einem Adsorbat und einer Festkörperoberfläche auf. Diese Wechselwirkungen werden durch die quantenmechanische Austauschwechselwirkung [33] hervorgerufen. Klassisch resultiert diese Wechselwirkung aus der abstoßenden Kraft zweier sich durchdringenden Elektronenhüllen. Ein empirischer Ansatz für das zugehörige Potential ist ein Zentralfeld, welches mit der 12. Potenz [34] vom Abstand abfällt. In diesem einfachen Modell erfährt ein Teilchen nahe der Oberfläche demnach folgendes Gesamtpotential:

$$V_{LS}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

Das durch Gleichung 4.1 beschriebene Potential wird auch „Lennard-Jones“ Potential genannt. Ein exemplarischer Plot eines solchen Potentials ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Durch die Überlagerung von attraktiven und repulsiven Kräften entsteht ein Potentialtopf der Tiefe $E_{Bin} = \epsilon$, in dem das Adsorbatteilchen über der Festkörperoberfläche im Abstand $r_0 = \sqrt[6]{2} \cdot \sigma$ festgehalten wird.

Will ein physisorbiertes Teilchen die Oberfläche wieder verlassen, muss es die Energie E_{Bin} aufbringen. Diese Energie wird auch als Desorptionsenergie bezeichnet. Aufgrund der vergleichsweise schwa-

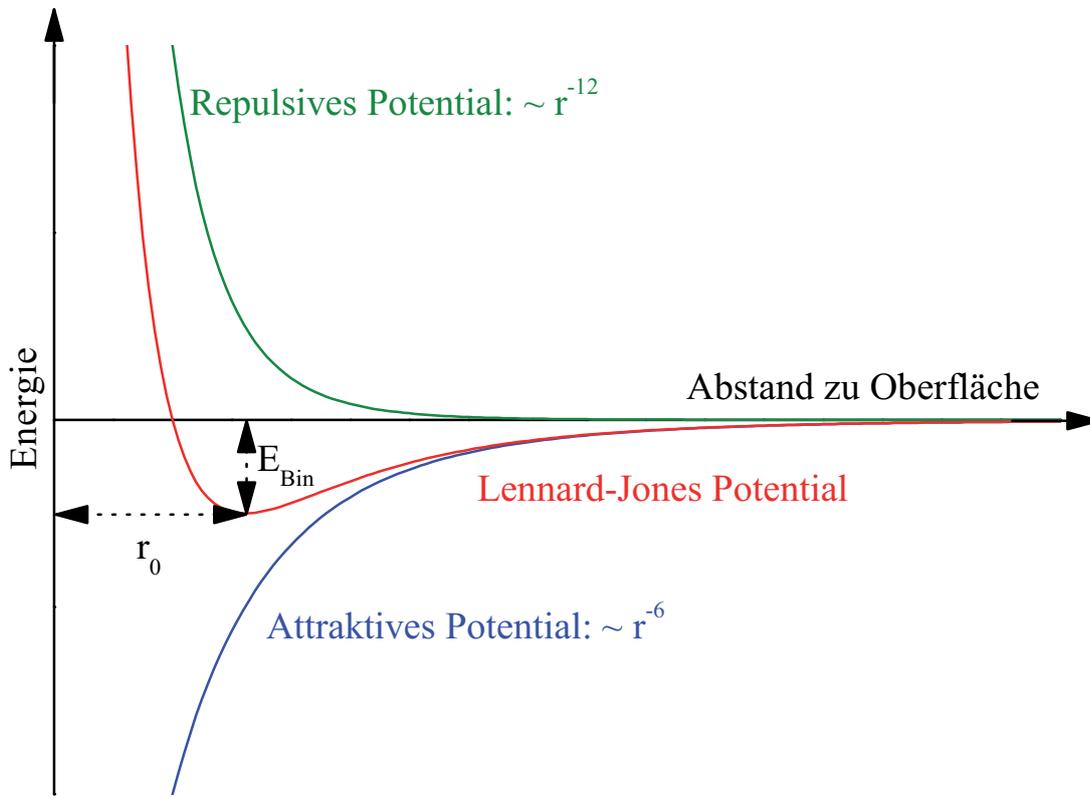


Abbildung 4.2: Graphische Darstellung eines Lennard-Jones-Potentials

chen Van-der-Waals Kräfte beträgt diese meist nur wenige zehn Millielectronenvolt [34]. Deshalb desorbieren physisorbierte Atome und Moleküle oft schon bei Raumtemperatur sehr schnell. Insbesondere ist Physisorption ein vollständig reversibler Vorgang, da für die Desorption nur eine einfache Energiebarriere überwunden werden muss.

Die genaue Anzahl der adsorbierten Teilchen auf einer Festkörperoberfläche ergibt sich aus dem Verhältnis von Adsorptionsrate und Desorptionsrate (siehe Abb. 4.3). Addiert ergeben diese die totale Änderung der Oberflächenbedeckung $d\Theta_A/dt$, welche in ihrer einfachsten Form in Gleichung 4.2 dargestellt ist:

$$\frac{d\Theta_A}{dt} = P_A k_a (1 - \Theta_A) - k_d \Theta_A \quad (4.2)$$

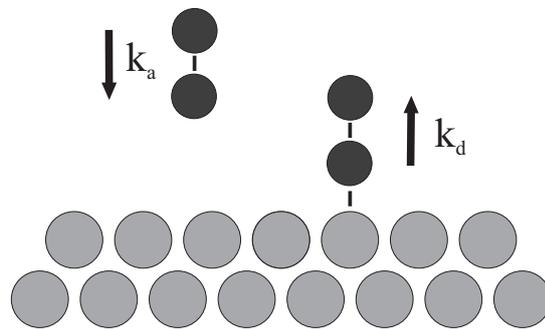


Abbildung 4.3: Physisorption

Hierbei ist P_A der Partialdruck des adsorbierenden Gases und k_a bzw. k_d sind die Adsorptions- bzw. Desorptionskonstanten. Im Gleichgewichtsfall ($d\Theta_A/dt = 0$) gilt für die Bedeckung:

$$\Theta_A = \frac{P_A \cdot k_a / k_d}{1 + P_A \cdot k_a / k_d} \quad (4.3)$$

Eine Gleichung dieser Form wird auch als Langmuir Isotherme bezeichnet. k_a ist gegeben durch [35]:

$$k_a = S_0 \cdot \frac{A}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (4.4)$$

S_0 ist die Haftungswahrscheinlichkeit und k_B ist die Boltzmannkonstante. Der gesamte rechte Term leitet sich aus der Impulserhaltung für ein an der Oberfläche reflektiertes Gasteilchen ab und ist ein Ausdruck für die Anzahl der auftreffenden Gasteilchen der Masse m auf der Fläche eines einzelnen Adsorptionsplatzes A bei der Temperatur T . Die Desorptionskonstante k_d kann als Arrhenius-Gleichung geschrieben werden [36]:

$$k_d = \nu_d \cdot e^{\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right)} \quad (4.5)$$

Hierbei hat ν_d die Bedeutung einer Desorptionsfrequenz und E_d ist die Desorptionsenergie. Abbildung 4.4 zeigt einen Beispielpplot der

Langmuir-Isotherme für verschiedene Parameter in abstrakten Einheiten.

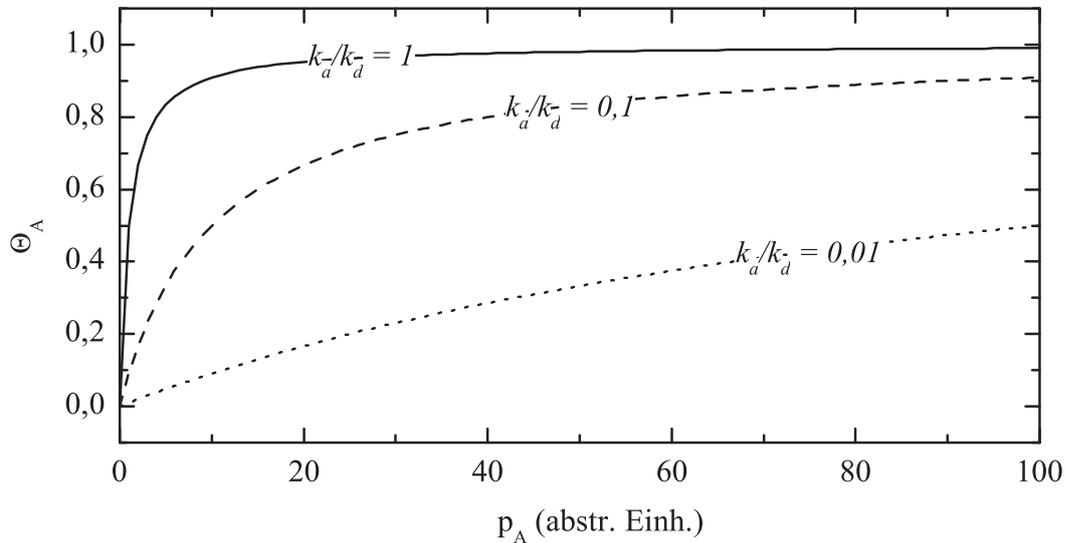


Abbildung 4.4: Graphische Darstellung einer Langmuir-Isotherme für verschiedene Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte im Fall der einfachen Physisorption

Bei konstanter Temperatur ist die Oberflächenbedeckung durch physisorbierte Gasteilchen eine monotone Funktion des Partialdruckes. Ein Vergleich von Gleichung 4.4 mit Gleichung 4.5 zeigt, dass die Desorption viel stärker von der Temperatur abhängt als die Adsorption. Insbesondere wird k_d schnell sehr groß bei zunehmenden Temperaturen und die Oberflächenbedeckung sinkt. In diesem Verhalten zeigt sich mathematisch, dass Physisorption ein reversibler Vorgang ist.

4.2.2 Chemisorption

Die zweite und deutlich kompliziertere Form der Adsorption ist die Chemisorption. Hierbei treten neben den physikalischen Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbat und der Festkörperoberfläche auch

chemische Wechselwirkungen auf. Das Adsorbat geht eine chemische Bindung mit den Atomen der Oberfläche ein. Die chemische Bindung führt zu einer drastischen Veränderung der elektronischen Struktur des adsorbierenden Atoms oder Moleküls aber auch des Substrates selbst. Meist geht der Chemisorption eine Physisorption voraus. Chemische Adsorption kann, muss aber nicht, reversibel sein. Der genaue Verlauf der Chemisorption hängt stark von den chemischen Eigenschaften der beteiligten Elemente oder Verbindungen ab.

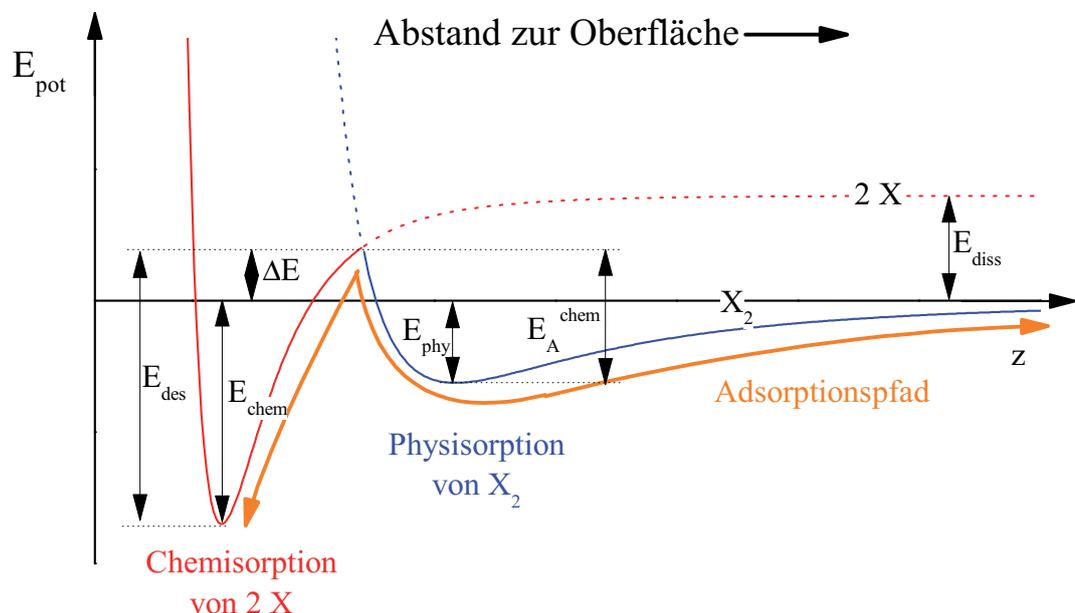


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Potentialtöpfe der Physisorption und der dissoziativen Chemisorption

Abbildung 4.5 verdeutlicht den Vorgang der Chemisorption. Nähert sich ein Molekül X_2 einer Festkörperoberfläche, so kommt es in vergleichsweise großem Abstand z über der Oberfläche zur Physisorption (siehe dazu Gleichung 4.1) des gesamten Moleküls. Der Potentialtopf der Physisorption verhindert, dass sich das Molekül in dieser Situation noch weiter der Oberfläche nähert. Der Schnittpunkt der beiden Potentialverläufe liegt um ΔE höher als die Energie eines ruhen-

den Teilchens X_2 in großer Entfernung zur Oberfläche. Diese Energie muss nun noch zusätzlich aufgebracht werden, um das Teilchen chemisch zu binden. Um ein solches Teilchen direkt aus der Gasphase zu chemisorbieren, muss diese Aktivierungsenergie ΔE überwunden werden. Ist die thermisch verfügbare Energie $k_B T$ kleiner als ΔE , kommt es in der Regel nicht zu einer Chemisorption, auch wenn die Adsorptionsenergie E_{chem} deutlich größer ist als der Energiegewinn im Falle der Physisorption E_{phy} . Chemisorption tritt daher im Gegensatz zur Physisorption erst ab einer kritischen Temperatur auf. Liegt hingegen das Molekül X_2 bereits in der Gasphase in dissoziiertem Zustand vor, so kommt es im Allgemeinen direkt zu einer Chemisorption.

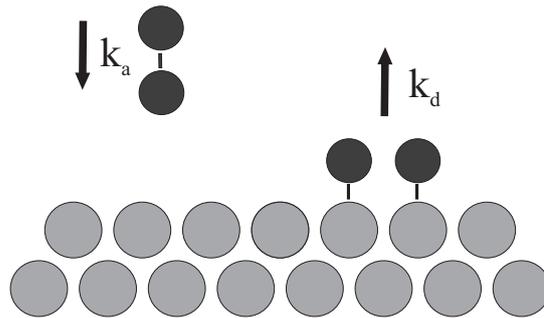


Abbildung 4.6: Dissoziative Adsorption

Dieses Modell hat insbesondere Gültigkeit für die Systeme Platin-Wasserstoff [37] und Platin-Sauerstoff [38]. Für diese Arbeit ist vor allem das System Platin - Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ interessant. In diesem Bereich adsorbiert Wasserstoff dissoziativ auf der Platinoberfläche, d.h. das Wasserstoffmolekül wird beim Auftreffen auf die Oberfläche dissoziiert (siehe Abbildung 4.6) und in Form von einzelnen Wasserstoffatomen chemisch an der Oberfläche gebunden. Analog zur Physisorption (Gleichung 4.2) lässt sich auch für diesen Fall eine allgemeine Ratengleichung für Adsorption und Desorption aufstellen:

$$\frac{d\Theta_B}{dt} = 2p_B k_a (1 - \Theta_B)^2 - 2k_d \Theta_B^2 \quad (4.6)$$

Diese Gleichung hat eine ähnliche Form wie Gleichung 4.2. Ein auftreffendes Molekül benötigt in diesem Fall zwei freie Plätze und umgekehrt müssen sich zwei adsorbierte Wasserstoffatome erst wieder vereinigen bevor sie die Oberfläche verlassen können. Aus diesem Grund geht der Bedeckungsgrad Θ_B sowohl bei der Adsorption, als auch im Fall der Desorption quadratisch in Gleichung 4.6 ein¹. Die Adsorptions- und Desorptionskonstanten können in gleicher Weise wie im Fall der Physisorption (siehe Gl. 4.4 und 4.5) dargestellt werden. Auch hier ist die Gleichgewichtsbedeckung durch Gleichung 4.6 und die Forderung $d\Theta_B/dt = 0$ gegeben:

$$\Theta_B = \frac{\sqrt{p_B \cdot k_a / k_d}}{1 + \sqrt{p_B \cdot k_a / k_d}} \quad (4.7)$$

Eine graphische Auswertung (Abbildung 4.7) von Gleichung 4.7 zeigt eine etwas schwächere Abhängigkeit des Bedeckungsgrades wie im Falle der einfachen Physisorption (Abb. 4.4).

Durch Chemisorption hervorgerufene Bedeckungen neigen daher eher zu einem Sättigungsverhalten als durch physisorbierte Adsorbate verursachte.

4.3 Die Austrittsarbeit von Festkörpern

Die zentrale physikalische Messgröße der Suspended Gate FETs ist die Austrittsarbeit. Sie ist definiert als die kleinste Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem Festkörper herauszulösen. Mit Hilfe

¹An dieser Stelle wird die „Mean-Field-Näherung“ stillschweigend vorausgesetzt. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in Kapitel 7.4

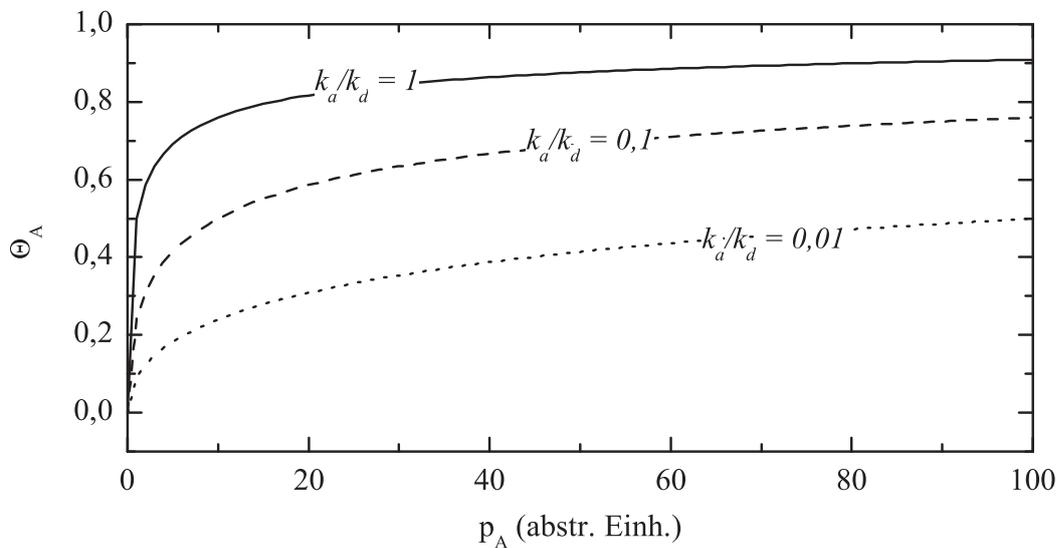


Abbildung 4.7: Langmuir-Isothermen für verschiedene Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte im Fall der dissoziativen Chemisorption

des Sommerfeldschen Potentialtopfmodells [39] ergibt sich ganz allgemein:

$$\Phi = E_{Vac} - E_F \quad (4.8)$$

Wobei E_{Vac} die Vakuumenergie des Elektrons bezeichnet, d.h. die Energie, welche ein ruhendes Elektron in unendlich großem Abstand zur zugehörigen Festkörperoberfläche besitzt. E_F ist die Fermienergie des Festkörpers, d.h. der energetisch höchste von Elektronen besetzte Zustand im Festkörper². Abbildung 4.8 zeigt diesen Zusammenhang graphisch.

Die Austrittsarbeit Φ hat die Dimension einer Energie und wird meist in Elektronenvolt angegeben. In vielen Literaturquellen wird anstatt der Austrittsarbeit Φ das Austrittspotential Φ_A in Volt verwendet oder sogar mit Φ gleichgesetzt. Diese Begriffe sind jedoch sauber voneinander zu trennen:

²Vereinfacht, im Fall von Metallen; $T = 0$ K

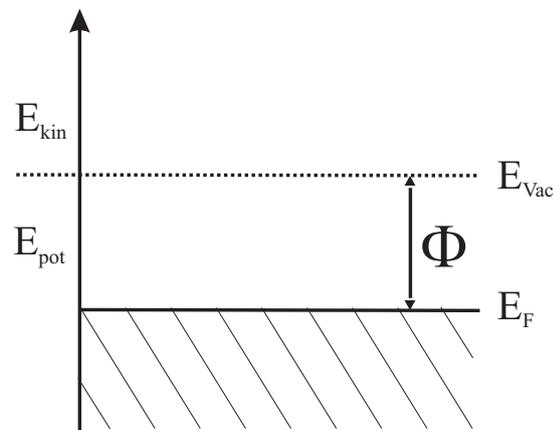


Abbildung 4.8: Einfache Definition der Austrittsarbeit im Fall eines Metalls

$$\Phi = e\Phi_A \quad (4.9)$$

Wobei e die einfache Elementarladung ist. Die Höhe der Austrittsarbeit ist stark vom Material abhängig [33]. Aber auch Oberflächeneigenschaften wie Textur oder Orientierung haben einen großen Einfluss. Um diese Energie analytisch abschätzen zu können, müsste die individuelle elektronische Bandstruktur der betreffenden Metalle herangezogen werden. Eine allgemeinere Abschätzung von Φ kann mit Hilfe des Bildladungsmodells gegeben werden. Darin wird das Modell eines idealen Metalls verwendet, dessen höherenergetische Elektronen ein frei bewegliches Elektronengas bilden.

Befindet sich ein Elektron im Abstand z über der Oberfläche dieses idealisierten Metalls, so verschieben sich die freien Ladungsträger im Volumen derart, dass eine positive, symmetrische Bildladung im Abstand r unter der Oberfläche entsteht. Wie in Abbildung 4.9 skizziert, kommt es zu einer dipolartigen Wechselwirkung zwischen der realen Ladung (dem Elektron) und der induzierten Bildladung im Metall. Um das Elektron weiter von der Oberfläche zu entfernen ist eine Kraft

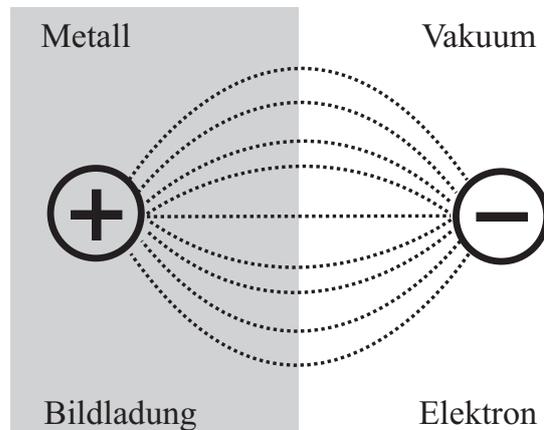


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Spiegelladungsmodells

$F = e^2 / (16\pi\epsilon_0 r^2)$, die so genannte Bildkraft, aufzuwenden. Durch elementare Integration nach r ergibt sich die maximale potentielle Energie des Elektrons:

$$\Phi = \int_{r=0}^{r=\infty} \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 r^2} dr \quad (4.10)$$

Diese Arbeit muss aufgewendet werden, um das Elektron von der Oberfläche ($r = 0$) bis zu Abstand $r = \infty$ zu befördern. Da Gleichung 4.10 bei $r = 0$ divergiert, ist anschaulich klar, dass das Modell der Bildladung nicht für beliebig kleine Abstände gelten kann. In der Literatur [33] wird davon ausgegangen, dass in diesem Modell die potentielle Energie bei atomaren Abständen von $r \leq 0,1 \text{ nm}$ als konstant angenommen werden kann. Aufintegriert ergibt Gleichung 4.10 damit eine Austrittsarbeit von etwa 3,6 eV. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der typischen Austrittsarbeit von Metallen, die experimentell zwischen 2 eV und 5 eV bestimmt wurden [33].

4.3.1 Änderung der Austrittsarbeit durch Gasadsorption

Neben der elektronischen Struktur des Festkörpers hat vor allem dessen Oberflächenstruktur einen Einfluss auf die Austrittsarbeit. So können z.B. verschiedene Oberflächenorientierungen desselben Materials verschiedene Austrittsarbeiten zeigen. Insbesondere kann die Austrittsarbeit aber auch durch Adsorption beeinflusst werden.

Ein physisorbiertes Teilchen liegt im Allgemeinen in der Form eines gerichteten Dipols auf der Oberfläche vor [40]. Handelt es sich bei dem Adsorbat um ein Molekül mit permanentem Dipol (z.B. H_2O oder CO), so wird dieser durch die bindenden Van-der-Waals Kräfte ausgerichtet. Im Fall eines im freien Zustand unpolaren Atoms oder Moleküls (N_2 oder Ar) wird dieses durch die elektrostatischen Van-der-Waals Kräfte bei der physikalischen Adsorption zumindest teilweise polarisiert und folgerichtig auch ausgerichtet. Die Dipole induzieren einen Potentialsprung an der Oberfläche [41], welcher wiederum die Austrittsarbeit beeinflusst. Ist der Potentialsprung positiv, verringert sich die Austrittsarbeit im Allgemeinen. Umgekehrt führt ein negativer Potentialsprung zu einer erhöhten Austrittsarbeit. Für diese Arbeit ist die Änderung der Austrittsarbeit durch die Chemisorption, insbesondere an Metalloberflächen von zentralem Interesse. Auch hier könnte der Mechanismus über die Ausbildung von Dipolen auf dem Substrat erklärt werden. Allerdings bietet sich im Fall der Chemisorption eine deutlich präzisere Interpretation über die Bandstruktur des Festkörpers an.

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, geht ein Atom oder Molekül im Fall der Chemisorption eine chemische Bindung mit der Festkörperoberfläche ein. Diese Bindung ist durchaus vergleichbar mit der kovalenten oder ionischen Bindung, wie sie innerhalb von Molekülen vorkommen [42]. Dadurch kommt es ganz analog zu einem partiellen oder auch vollständigen Elektronentransfer zwischen dem

Adsorbat und dem Festkörper. In dieser Terminologie muss zwischen zwei verschiedenen Arten der Chemisorption unterschieden werden. Entweder das Adsorbat ist oxidierend, d.h. es entzieht dem Metall (teilweise) Elektronen oder das Adsorbat ist reduzierend, d.h. es gibt Elektronen (teilweise) an das Metall ab.

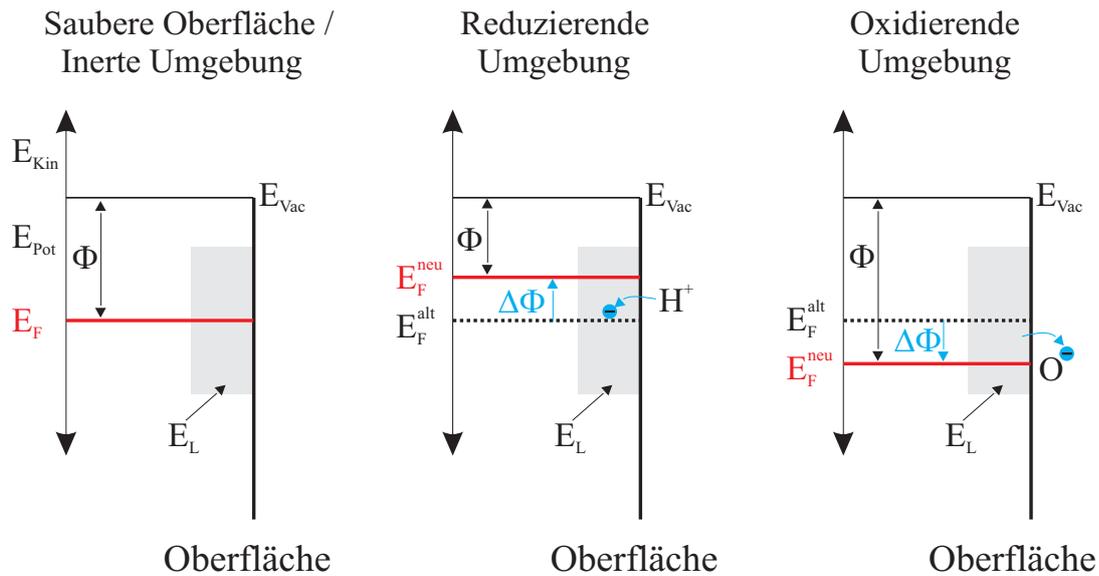


Abbildung 4.10: Zusammenhang zwischen Austrittsarbeitsänderung einer sauberen Metalloberfläche (links) und Gasadsorption eines reduzierenden (mitte) und eines oxidierenden (rechts) Gases auf der Metalloberfläche

Wie stark ein solcher Elektronenaustausch ist, hängt von der chemischen Beziehung zwischen Adsorbat und Substrat ab. Wird dem Festkörper ein Elektron entzogen, werden elektronische Zustände direkt unterhalb des Fermi-niveaus entvölkert (siehe Abbildung 4.10). Da das Fermi-niveau im Metall per Definition das Energieniveau ist, bis zu dem alle elektronischen Zustände besetzt sind³, verringert sich dieses. Die Austrittsarbeit, welche als Differenz zwischen dem konstanten Vakuumniveau und dem nun verringerten Fermi-niveau definiert ist, erhöht sich in Folge dessen um den Betrag $\Delta\Phi$.

Im Falle eines reduzierenden Gases (z.B. Wasserstoff) werden dem Metall zusätzliche Elektronen vom Adsorbat zur Verfügung gestellt. Diese Elektronen besetzen die im Metall immer vorhandenen unbesetzten elektronischen Zustände direkt oberhalb des Fermi-niveaus. Dieses wird dadurch erhöht und folgerichtig sinkt die Austrittsarbeit um einen Betrag $\Delta\Phi$. Der genaue Betrag dieser Energieänderung ist zum einen davon abhängig, wie stark der Transfer der einzelnen Elektronen zwischen dem Festkörper und dem Adsorbat ausgeprägt ist und wird somit von der chemischen Bindung zwischen Adsorbat und Festkörper bestimmt. Zum anderen spiegelt $\Delta\Phi$ auch die Flächendichte der adsorbierten Teilchen wieder. Die Flächendichte selbst steigt sowohl für physisorbierte (Gl. 4.3) als auch für chemisorbierte (Gl. 4.7) Teilchen mit dem vorherrschenden Partialdruck des betreffenden Gases. Letzteres ist das zentrale Funktionsprinzip der FG-FETs. Diese Bauelemente messen eine Austrittsarbeitsänderung einer definierten Oberfläche. Der gemessene Wert lässt sich dann als Gaskonzentration interpretieren.

4.3.2 Gassensitive Systeme

Um ein bestimmtes Gas über eine Austrittsarbeitsänderung detektieren zu können, muss zunächst unabhängig vom Transducer eine ge-

³Bei $T = 0 \text{ K}$

eignete sensitive Schicht gefunden werden. Während der letzten Jahre wurden viele verschiedene Materialien auf ihre gassensitiven Eigenschaften hin untersucht. Tabelle 4.1 listet die wichtigsten bekannten Paare von sensibler Schicht und zugehörigem Zielgas.

SENSITIVER FILM	ZIELGAS	LITERATURQUELLE
Platin	H ₂	[43]
Palladium	H ₂	[44]
Gold	Cl ₂	[45]
Titannitrid	NH ₃	[46]
Zinnoxid (optional Pt-dotiert)	CO, NO ₂ , O ₃	[47]
Kupfer-phthalocyanine	NO, NO ₂ ,	[48]
Bariumtitanate	CO ₂	[49]
Cobaltoxid	NO ₂ , NH ₃	[50]
Germanium	C ₂ H ₅ OH	[47]
Silberoxid	H ₂ S	[51]
Chromtitanoxid	H ₂ , NH ₃ , Cl ₂	[50]
Kaliumjodid	O ₃ ,	[52]

Tabelle 4.1: Bekannte sensitive Schichten

Kapitel 5

Potentiometrische Transducer

Die im vorherigen Kapitel beschriebene gasinduzierte Austrittsleistungsänderung ist nicht auf Oberflächen beschränkt, sondern kann auch an einer Festkörpergrenzfläche stattfinden [31]. Die Position der Austrittsleistungsänderung hat einen Einfluss auf die sensitiven Eigenschaften, unabhängig vom eingesetzten Transducer. Beide Positionen haben Vor- und Nachteile. Um eine Austrittsleistungsänderung an einer Grenzfläche zu bewirken, müssen die Gasteilchen durch einen Festkörper diffundieren. Einerseits ist diese Tatsache eine starke Einschränkung für die Anzahl der detektierbaren Gase. Andererseits sind Grenzflächen auf natürliche Weise gegen störende Umwelteinflüsse abgeschirmt. Im Gegensatz dazu sind Oberflächen frei zugänglich für jede Gasspezies. Das ist ein Vorteil für Sensitivität und Vielseitigkeit aber ein Nachteil für Selektivität und Stabilität.

Beide Sensoreffekte können von Halbleiterbauelementen ausgelesen werden (s. Abb. 5.1).

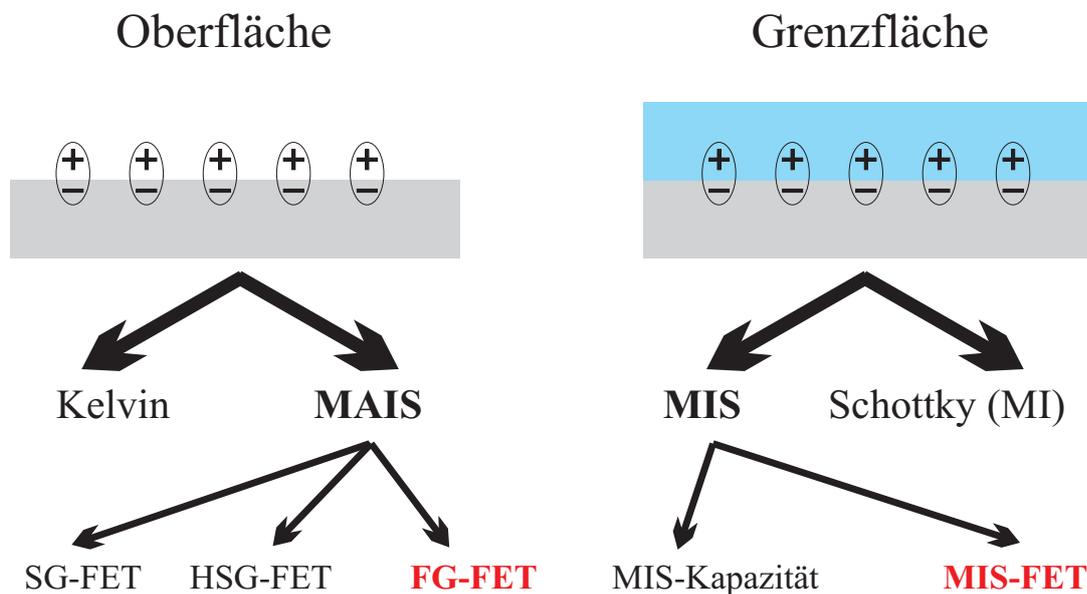


Abbildung 5.1: Transducer zum Auslesen von Ober- und Grenzflächenaustrittsarbeitsänderungen

Für das Auslesen von Oberflächenpotentialen bzw. deren Verschiebungen eignet sich besonders der Floating Gate FET (FG-FET). Metal-Insulator-Semiconductor FETs (MIS-FETs)¹ sind hingegen prädestiniert zum Auslesen von Austrittsarbeitsänderungen an Grenzflächen.

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die verschiedenen Transducerkonzepte² der Feldeffekt-basierten Sensoren und ihrer historischen Entwicklung. Der erste vorgestellte Sensor ist der Lundström-FET, welcher der MIS-FET Struktur entspricht. Darauf aufbauend wird die Entwicklung und die Funktionsweise der verschiedenen Suspended Gate FETs erläutert. Diese Bauelemente besitzen einen zusätzlichen Luftspalt zwischen der Gateelektrode und dem Gateoxid, sind also Metal-Air-Insulator-Semiconductor (MAIS) Strukturen. Als aktuelle Entwicklung auf diesem Gebiet wird der FG-FET vorgestellt.

¹Auch bekannt als Lundström-FET

²Ein nähere Erläuterung der Kelvinmethode ist in Kapitel 6.2 zu finden.

5.1 Der Metal-Insulator-Semiconductor FET

Der Erste auf konventioneller FET Technologie basierende Gassensor war eine Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) Struktur. Dieser Sensor wurde 1975 von Lundström et al. entwickelt [19]. Es handelt sich dabei um einen einfachen MOS-FET mit einer Palladium Gateelektrode über dem SiO_2 Gateoxid. Abbildung 5.2 zeigt eine schematische Illustration (links) und das Funktionsprinzip (rechts) dieses Sensors.

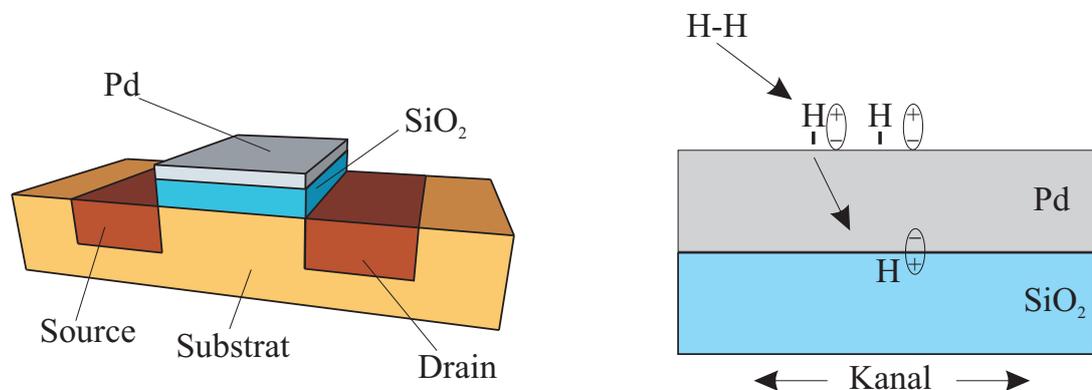


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Lundström-FETs (links) und die Wasserstoffadsorption am Interface (rechts)

Neben nur wenigen anderen Gasen [53] ist der Lundström-FET hauptsächlich für die Detektion von Wasserstoff geeignet. Wird dieser Sensor einer Wasserstoffkonzentration ausgesetzt, adsorbiert der Wasserstoff zunächst auf der offenen Palladiumoberfläche. Diese Adsorption ist, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, dissoziativ, d.h. der Wasserstoff wird atomar auf der Oberfläche gebunden. Diese Wasserstoffspezies kann leicht in und durch das Palladium diffundieren [54, 19, 31] und freie Adsorptionsplätze am Interface zwischen dem Metall und dem Siliziumoxid besetzen. Dadurch entsteht eine polarisierte Dipolschicht an der Grenzfläche. Die Dipole wirken wie eine zusätzliche Gatespannung auf den FET. Als Nettoeffekt ändert sich der Transistorstrom I_{DS}

zwischen Source und Drain. Vereinfacht ist I_{DS} gegeben durch [30]:

$$I_{DS} = \mu \frac{W_{eff}}{L_{eff}} C_I \left(V_G + \frac{\Delta\Phi}{e} - V_T \right) \cdot V_{DS} \quad (5.1)$$

W_{eff} und L_{eff} sind die effektiven Kanalabmessungen, e ist die Elementarladung, V_G und V_{DS} sind die angelegten Gate- und Source-Drain Spannungen, μ ist die Beweglichkeit im Kanal und C_I ist die Flächenkapazität des Gateoxides.

Der Lundström Sensor kann wie ein normaler MOS-FET betrieben werden. Bei bekannter I-V- und Adsorptionscharakteristik kann die Wasserstoffkonzentration direkt an der verursachten Stromänderung abgelesen werden. Alternativ kann auch der Source-Drain Strom während der Wasserstoffexposition durch Anlegen einer Gegenspannung am Gate konstant gehalten werden. In diesem Modus entspricht die Gegenspannung genau dem vom Wasserstoff erzeugten Potential³ an der Siliziumoxid-Palladium Grenzfläche. Der eigentliche Sensoreffekt findet beim Lundström-FET an einer vergrabenen und deshalb vergleichsweise gut definierten und geschützten Grenzfläche statt. Einerseits führt dies zu einer sehr stabilen Basislinie und verhindert unerwünschte Fremdeinflüsse. Auf der anderen Seite limitiert dieses Design den Sensor auf die Detektion von Wasserstoff oder wasserstoffhaltenden Spezies. Für die meisten anderen Gasmoleküle steht kein geeignetes durchlässiges Gatematerial zur Verfügung. Ein weiterer, nicht unerheblicher Nachteil ist die vergleichsweise geringe Sättigungskonzentration von ca. 1,8 %, welche deutlich kleiner ist als die untere Explosionsgrenze von 4 %.

Insgesamt hat sich der Lundström-FET als zuverlässiger Wasserstoffsensoren für kleine Konzentrationen erwiesen. Kommerziell wird er von der Firma MICRONAS⁴ gefertigt.

³Mit negativem Vorzeichen

⁴Micronas GmbH, Freiburg, Germany

5.2 Metal-Air-Insulator-Semiconductor FET

5.2.1 Suspended- und Hybrid-Suspended-Gate FET

Die MAIS-Struktur wird durch Suspended Gate Feld Effekt Transistoren (SG-FETs) realisiert. Im Unterschied zu MIS Strukturen ist das sensitive Element kein Interface, sondern eine offene Oberfläche. Der Vorteil dieses Aufbaus ist, dass die Gasteilchen bzw. deren Ionen nicht erst durch einen Festkörper diffundieren müssen, sondern direkt auf der Oberfläche adsorbieren können. Dies eröffnet ein erheblich breiteres Spektrum an Zielgasen. Das erste technisch realisierte Bauelement war monolithisch [55]. Durch das selektive Ätzen einer Opferschicht zwischen einer Platin-Gateelektrode und dem Gateoxid wird dabei eine brückenartige Struktur gefertigt. Abbildung 5.3 zeigt einen schematischen Querschnitt (links) und eine REM-Aufnahme der Platinbrücke (rechts) des monolithischen SG-FETs.

Bereits die Platinbrücke an sich kann als sensibles Material benutzt werden, z.B. für die Wasserstoffdetektion. Aufgrund des monolithischen Aufbaus ist es vergleichsweise schwierig, andere geeignete sensitive Schichten unter die Gateelektrode zu bringen. Entweder kann ein Material elektrochemisch abgeschieden werden [57], oder die Abscheidung muss direkt im Herstellungsprozess, d.h. bereits vor dem Ätzen der Brückenstruktur erfolgen[56].

Dieser Nachteil wurde 1992 von Eisele et al. [20] durch die Entwicklung des hybriden SG-FETs, dem sogenannten HSG-FET überwunden. Dabei werden der Transducer und die sensitive Schicht separat gefertigt und später per Flip-Chip-Bonden miteinander verbunden. Abbildung 5.4 zeigt den schematischen Aufbau (links) und das elektrische Ersatzschaltbild des HSG-FETs (rechts).

Durch den hybriden Aufbau kann nun auf die verschiedensten Abscheidetechniken zurückgegriffen werden. Dazu gehören Sputtern, Aufdampfen, Siebdruck, Sol-Gel, Spincoating, usw. Aus rein elektro-

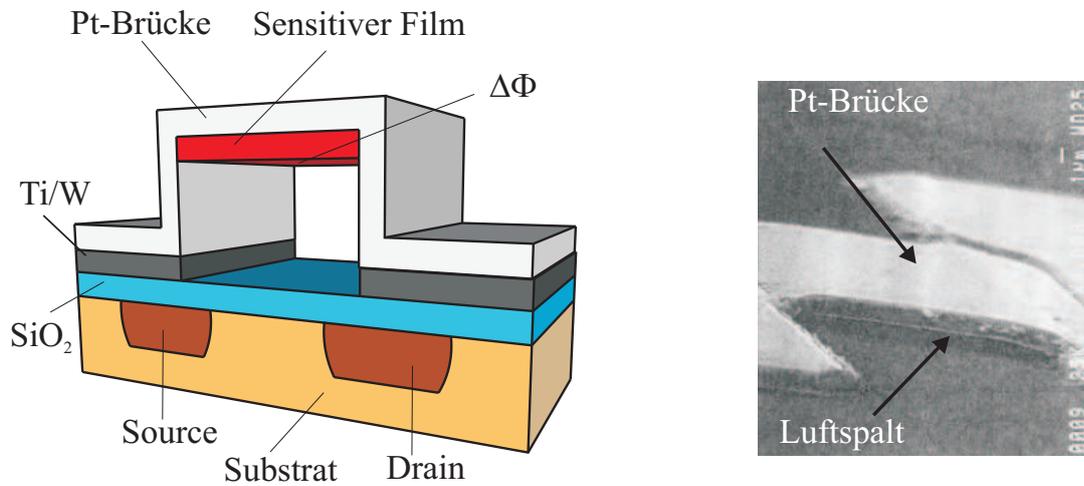


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des monolithischen SG-FETs (links) und eine REM-Aufnahme der Platinbrücke [56] (rechts)

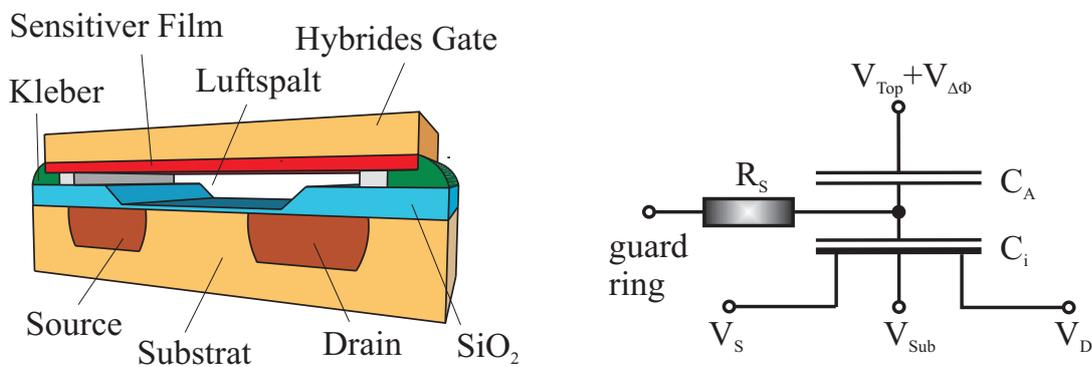


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des HSG-FETs (links) und sein elektrisches Ersatzschaltbild (rechts)

nischer Sicht sind monolithischer SG-FET und hybrider SG-FET identisch. Das gezeigte Ersatzschaltbild gilt daher auch für die monolithische Version. Im Wesentlichen besteht es aus den in Reihe geschalteten Kapazitäten des Luftspaltes C_A und des Gateoxides C_I des Auslesetransistors. V_{Top} , V_S und V_D sind die angelegten Versorgungsspannungen. Moleküle einer Zielgasspezies diffundieren zunächst durch den Luftspalt und adsorbieren an der chemisch sensitiven Schicht unter der Gateelektrode. Die resultierende Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ wirkt wie eine zusätzliche Gatespannung $V_{\Delta\Phi} = \Delta\Phi/e$, welche zu einer Änderung des Source-Drain-Stroms I_{DS} führt (siehe Kapitel 4.3.1). Vereinfacht ist I_{DS} gegeben durch:

$$I_{DS} = \mu \frac{W_{eff}}{L_{eff}} C_{eff} \left(V_G + \frac{\Delta\Phi}{e} - V_T \right) \cdot V_{DS} \quad \text{mit} \quad C_{eff} = \frac{C_I C_A}{C_I + C_A} \quad (5.2)$$

Um die Gasdiffusion durch den Luftspalt nicht zu sehr zu behindern, sollte dieser mindestens eine Höhe von einem Mikrometer besitzen. Dadurch ist seine Kapazität C_A sehr klein gegen C_I und nach Gleichung 5.2 gilt: $C_{eff} \approx C_A$. Diese Tatsache führt zu enorm hohen Einsatzspannungen V_T ⁵ von bis zu 100 V [58] des Auslesetransistors. In der Praxis sind solche Spannungen auf Grund von Isolationsproblemen und Problemen bei der Spannungsversorgung nicht praktikabel. Um den (H)SG-FET nahe 0 V betreiben zu können, muss der Transistor als „normally-ON“ hergestellt werden. Dieser Transistortyp hat jedoch auf Grund der sehr niedrigen Dotierstoffkonzentrationen nur eine sehr geringe Verstärkung und damit hat der gesamte Sensor eine geringe Sensitivität gegenüber einer Gasadsorption auf der sensitiven Schicht. Dies ist der größte Nachteil des (H)SG-Prinzips.

5.2.2 Floating Gate FET

Um die Sensitivität bezüglich $\Delta\Phi$ merklich zu steigern, ist es notwendig, noch eine weitere Separation durchzuführen: Der Auslesetransi-

⁵Anzulegen an der Topelektrode

stor muss von der kleinen Kapazität des Luftspaltes abgekoppelt werden. Realisiert wurde diese Idee zuerst von Schipanski et al. [59, 60] als „Capacitive Coupled FET“ (CC-FET). Dieses Bauelement vereint die Vielseitigkeit des HSG-FETs mit konventioneller MOS-FET Technologie. Darauf basierend entwickelten Burgmair et al. [21] den voll integrierten „Floating Gate Field Effect Transistor“ (FG-FET). Bis zum Zeitpunkt dieser Arbeit repräsentiert der FG-FET die höchste Entwicklungsstufe der kommerziell verfügbaren⁶ SG-FETs. Abbildung 5.5 zeigt den schematischen Aufbau (links) des FG-FETs.

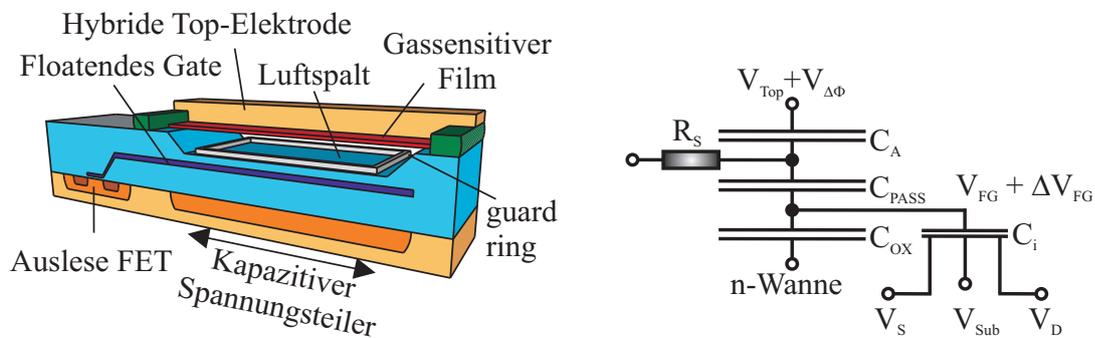


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des FG-FETs (links) und sein elektrisches Ersatzschaltbild (rechts)

Der FG-FET besteht aus zwei Teilen: Einem **kapazitiven Spannungsteiler**, der die chemisch sensitive Schicht enthält und einem **separaten Auslesetransistor** in konventioneller $0,5 \mu m$ CMOS Technologie. Beide Teile sind voll integriert auf einem einzelnen Chip. Der kapazitive Spannungsteiler besteht aus der Reihenschaltung von drei Kapazitäten: der Kapazität des Luftspaltes C_A , der Kapazität der Passivierung C_{PASS} zwischen mittlerer Elektrode und Luftspalt und der Kapazität zwischen der mittleren Elektrode und der implantierten n-Wanne C_{OX} (untere Elektrode). Die mittlere Elektrode ist nach außen lediglich kapazitiv kontaktiert, d.h. es handelt sich um eine floatende

⁶Micronas GmbH, Freiburg, Germany

Elektrode. Sie ist elektrisch mit dem Poly-Silizium-Gate des Auslese-transistors verbunden. Ein äquivalentes Schaltbild ist in Abbildung 5.5 (rechts) dargestellt. Das elektrische Potential der floatenden Elektrode wird durch die angelegten Spannungen V_{Top} (Top-Elektrode) und V_{Cap} (n-Wanne) bestimmt. Ein zusätzlicher Guardring schirmt das empfindliche Oberflächenpotential der Passivierung, d.h. C_{Pass} gegen äußere Einflüsse ab. In diesem Zusammenhang repräsentiert R_S die parasitäre Oberflächenleitfähigkeit⁷ zwischen dem Guardring und C_{Pass} . Die chemisch sensitive Schicht befindet sich direkt an der Unterseite der Topelektrode, d.h. in der oberen Kapazität C_A . Durch den voll hybriden Aufbau können auch hier alle gängigen Abscheidemethoden zum Aufbringen der sensitiven Schicht benutzt werden. Eine Verschiebung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ durch eine Gasadsorption ist äquivalent zum Laden der oberen Kapazität C_A im Ersatzschaltbild. Durch den Spannungsteiler verändert sich dadurch das Potential der floatenden Mittelelektrode gemäß Gleichung 5.3:

$$\Delta V_G = C' \cdot \frac{\Delta\Phi}{e} \quad \text{mit} \quad C' = \frac{C_A C_{Pass}}{C_A C_{Pass} + C_A C_{Ox} + C_{Ox} C_{Pass}} \quad (5.3)$$

Damit folgt für den Source-Drain-Strom I_{DS} :

$$I_{DS} = \mu \frac{W_{eff}}{L_{eff}} C_I \left(\left(V_{Top} + \frac{\Delta\Phi}{e} \right) \cdot C' - V_T \right) V_{DS} \quad (5.4)$$

Zusätzlich kann der Potentialbereich und damit der Arbeitspunkt des Auslesetransistors über die äußeren Spannungen der Topelektrode V_{Top} und der n – Wanne V_{Wanne} frei eingestellt werden.

5.2.3 Das Problem freier Oberflächen

Um das elektrische Verhalten des FG-FETs besser zu verdeutlichen, wurde das in Abbildung 5.5 gezeigte Ersatzschaltbild mit Hilfe ei-

⁷Genauer gesagt dessen Widerstand

nes Spicesimulators⁸ genauer analysiert. Aus Rücksichtnahme auf den Hersteller⁹ besitzen die gezeigten Daten nur qualitative Gültigkeit. Abbildung 5.6 zeigt den Potentialverlauf der floatenden Elektrode bei einem Spannungspuls an der Topelektrode (Suspended Gate) von einem Volt.

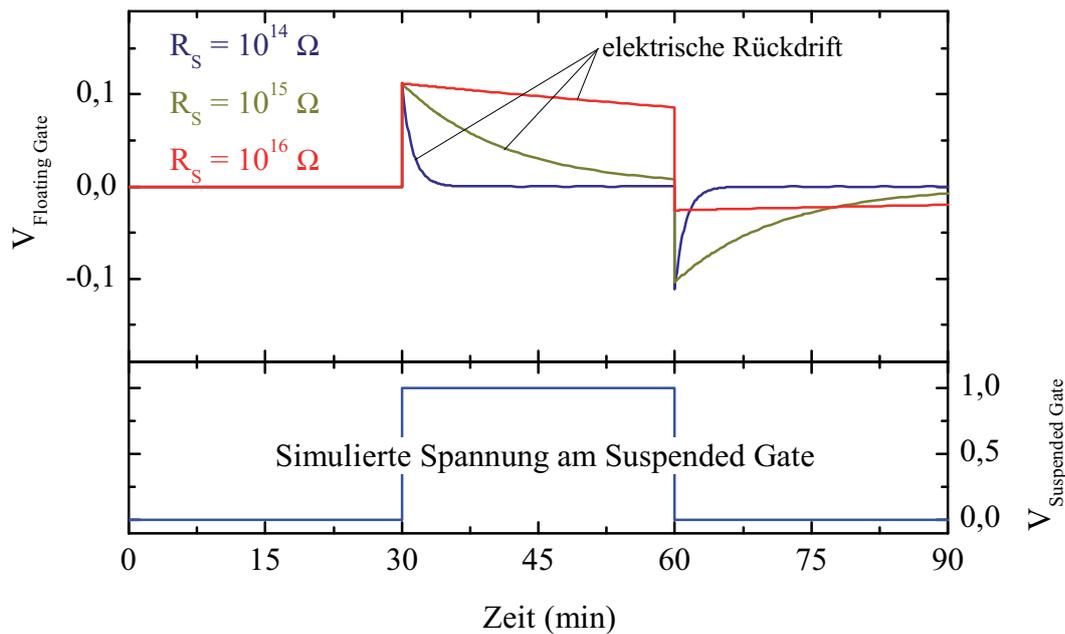


Abbildung 5.6: Potentialverlauf der floatenden Elektrode V_{FG} bei einem simulierten Spannungspuls $V_{\Delta\Phi} = 1 \text{ V}$

Die Simulation wurde für drei verschiedene Oberflächenwiderstände R_S durchgeführt. In allen drei Fällen steigt das Potential sprunghaft mit dem Start des Spannungspulses an. Der genaue Wert ergibt sich durch den kapazitiven Spannungsteiler gemäß Gleichung 5.3. Direkt nach dem Potentialsprung beginnt das Potential langsam wieder zu fallen. Der Grund hierfür ist der endliche Widerstand R_S . Im Ersatzschaltbild bedeutet das, dass die Kapazität C_{pass} über R_S entladen wird. Die physikalische Ursache dafür ist die nicht verschwindende

⁸LT Spice IV, Linear Technologies, 1630 McCarthy Blvd. Milpitas, CA 95035-7417, USA

⁹Micronas GmbH, Freiburg, Germany

Oberflächenleitfähigkeit der Passivierungsschicht gegenüber der Topielektrode. Immer wenn das Oberflächenpotential von dem Potential des Guardrings, d.h. Masse abweicht, fließt ein Strom, der diesen Potentialunterschied auszugleichen versucht. Jedes mögliche Gassignal ist also nur eine endliche Zeit lang stabil. Wie den einzelnen Ersatzschaltbildern zu entnehmen ist, handelt es sich dabei um einen konstruktionsbedingten Effekt, der grundsätzlich nicht vermeidbar ist. Gleiches gilt für den SG-FET und den HSG-FET. Abbildung 5.6 zeigt, wie die Zeitkonstante dieses Rückdrifts über den Widerstand R_S eingestellt werden kann. In der Praxis wird R_S durch eine geeignete Oberflächenstrukturierung oder Passivierungsschichten eingestellt. Das Potential der floatenden Elektrode und damit das Gassignal kann so über mehrere Wochen stabilisiert werden. Diese Zeitperiode ist für sehr viele Anwendungen völlig ausreichend.

Ein weiterer Ansatz, diese Drift zu unterdrücken, ist die so genannte Wannensteuerung [52]. Dabei werden die äußeren Potentiale V_{Top} und V_{Wanne} durch Anlegen einer Gegenspannung aktiv geregelt, so dass C_{Pass} möglichst ungeladen ist. Da durch solch eine Regelung V_{FG} auch nahe Masse ist, muss $V_{\Delta\Phi}$, d.h. das Gassignal aus den angelegten Gegenspannungen bestimmt werden. Auch das elektrische Nachführen des Guardrings wäre denkbar. Dies würde die elektrische Rückdrift zumindest verlangsamen. In allen in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurde auf eine solchen Wannensteuerung verzichtet und die Austrittsarbeitsänderungen wurden direkt aus ΔV_{FG} bzw. der resultierenden Stromänderung des Auslesetransistors ΔI_{DS} bestimmt.

Vergleich des FG-FET mit dem SG-/HSG-FET

Nach Gleichung 5.3 ist ΔV_G immer kleiner als die ursprüngliche Spannungsänderung $\Delta\Phi/e$. Dieser Nachteil wird durch die nun „normal große“ Gatekapazität C_I des Auslesetransistors überkompensiert. Insgesamt ist die Sensitivität des FG-FETs bezüglich $\Delta\Phi$ und damit

auch gegenüber einer bestimmten zu detektierenden Gaskonzentration deutlich größer als die des normalen SG- oder HSG-FETs. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in der Literatur [58].

5.3 Stand der Technik: GasFETs für die Wasserstoffdetektion

Sowohl MIS-FET, als auch MAIS-FET wurden in der Vergangenheit benutzt, um Wasserstoff zu detektieren. Dieser Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die Vor- und Nachteile beider Konzepte speziell im Hinblick auf automobiler Anforderungen.

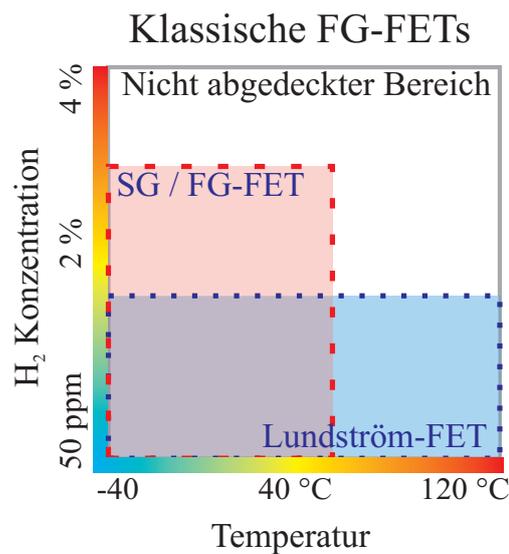


Abbildung 5.7: Anforderungen für automobiler Anwendungen und bisheriger Operationsbereiche von GasFETs

Im Vergleich zu den anderen vorgestellten Sensoren besitzt der Platin-FG-FET eine sehr große Sensitivität für Wasserstoff und zeigt mit einer T_{90} -Zeit von nur 5 Sekunden auch eine ausgezeichnete Reaktionszeit. Die Schwächen dieses GasFETs liegen in seiner geringen

Stabilität. Besonders bei Temperaturen oberhalb von 60 °C zeigt die Baseline eine hohe Instabilität, die so stark ausgeprägt sein kann, dass der Sensor nicht mehr einsetzbar ist. Dieses Phänomen wird in Kapitel 7.2.2 ausführlich beschrieben. Dem gegenüber zeigen die MIS-FETs ein sehr stabiles Verhalten auch bei erhöhten Temperaturen. Ihre Nachteile gegenüber den MAIS-Strukturen liegen in der etwas längeren Ansprechzeit und einer geringeren Sättigungskonzentration.

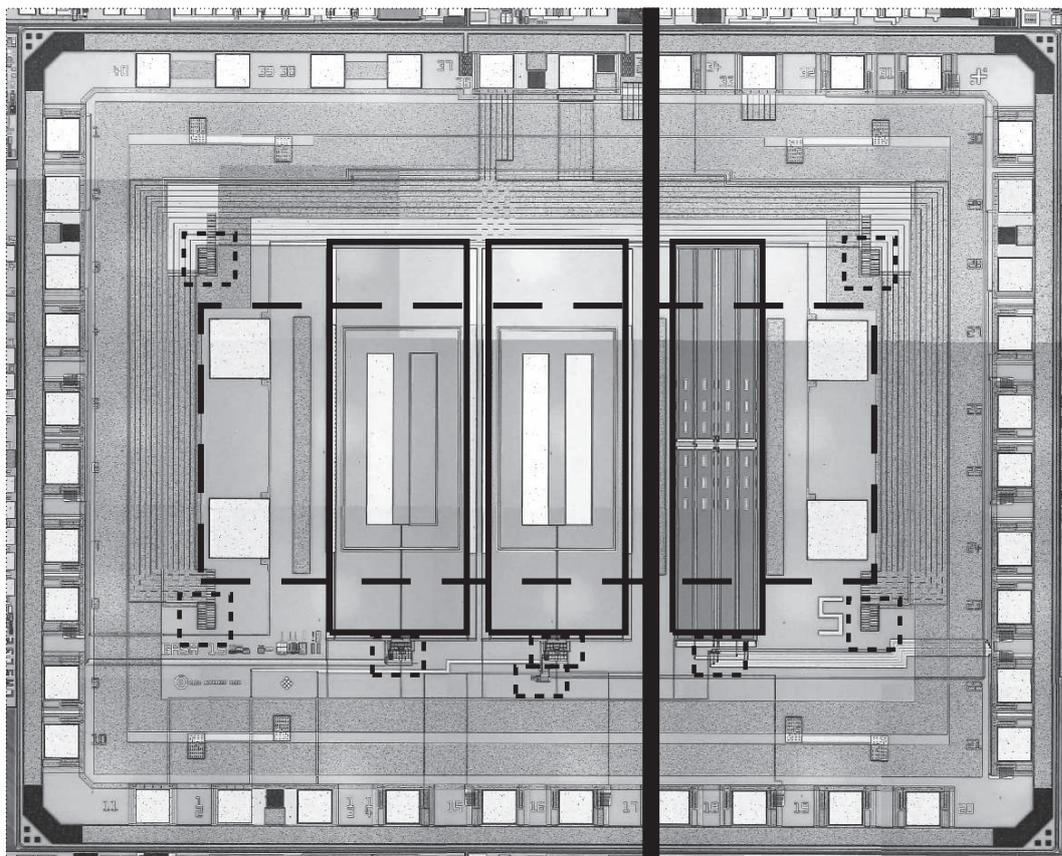
Wie zu Beginn dieser Arbeit beschrieben, erfordert der automobiler Einsatz stabile Sensoroperationen in einem weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich. Um die Vorteile und Fähigkeiten beider Sensoren nutzen zu können, wurden durch die Firma MICRONAS¹⁰ beide Sensoren auf einem einzelnen Sensorchip kombiniert [53].

Abbildung 5.8 eine lichtmikroskopische Aufnahme dieses Sensorchips in 0,5 μm Technologie. Durch den gleichzeitigen Einsatz beider Sensoren deckt der H₂-Dualsensor einen größeren Operationsbereich ab als es die einzelnen Sensoren können. Abbildung 5.7 zeigt in einem zweidimensionalen Diagramm, in welchen Temperatur- bzw. Konzentrationsbereichen mit diesem dualen Sensorchip gearbeitet werden kann.

Der Lundström-FET deckt dabei den gesamten Temperaturbereich ab, ist jedoch nutzlos bei höheren Konzentrationen. Der FG-FET hingegen kann Konzentrationen von bis zu 3 % messen, versagt aber bei Temperaturen oberhalb von 60 °C. So deckt selbst die Kombination dieser beiden Halbleitersensoren nicht den gesamten von der Automobilindustrie geforderten bzw. benötigten Operationsbereich ab.

In den folgenden Kapiteln wird die Weiterentwicklung des FG-FETs beschreiben, durch die es möglich wurde, den gesamten Temperatur- bzw. Konzentrationsbereich durch den in Abbildung 5.8 Dualsensor abzudecken.

¹⁰Micronas GmbH, Freiburg, Germany



2 FG-FETs / Referenz | 2x Lundström

Abbildung 5.8: Lichtmikroskopische Aufnahme des Micronas Sensorchips¹¹
[53]

¹¹Reprinted from: Sensors and Actuators A, Vol. 123-124, Ch. Wilbertz and H.-P. Frerichs and I. Freund and M. Lehmann, „Suspended-Gate- and Lundström-FET integrated on a CMOS-chip“, page 2–6, Copyright (2005), with permission from Elsevier.

Kapitel 6

Aufbau der Gasmessplätze

Dieses Kapitel beschreibt die beiden wichtigsten Elemente der Gasmessplätze: 1. der Gasversorgung und 2. der Kelvinsonde (bzw. dem Sensor selbst im FET-Aufbau). Eine detaillierte Beschreibung der Messplätze ist in [61] zu finden.

6.1 Die Gasversorgung

Die Aufgabe des Gasversorgungssystems ist es, eine genau definierte Konzentration des Testgases Wasserstoff in der Messkammer zu gewährleisten. Abbildung 6.1 zeigt eine schematische Darstellung der Funktionsweise.

Als Ausgangsgas steht ein genau definiertes Testgasgemisch aus 97 % synthetischer Luft¹ und 3 % Wasserstoff zur Verfügung. Um auch geringere Konzentrationen zu realisieren, kann dieses Gemisch durch das Beimischen von aufgereinigter² Laborluft über zwei unabhängig programmierbare Massenflussregler (MFC³) verdünnt werden. Weiter-

¹80% Stickstoff, 20% Sauerstoff

²Getrocknet, kohlenwasserstofffrei

³Engl.: Mass Flow Controller

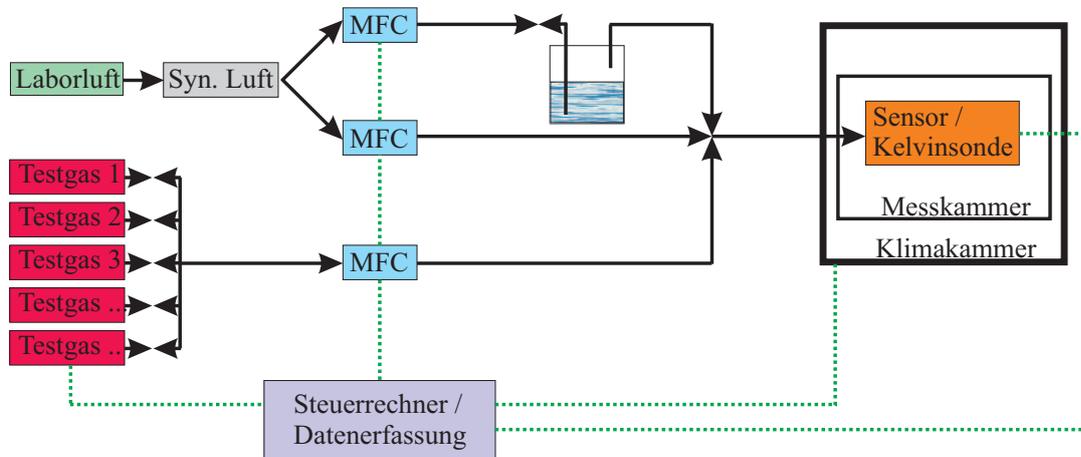


Abbildung 6.1: Blockdiagramm des Messaufbaus

hin besteht die Möglichkeit durch einen dritten MFC, welcher einen Teil der aufgereinigten Luft durch einen Bubbler führt, die Feuchte des Gasgemisches zu variieren. Alle drei Massenflussregler werden von einem zentralen Steuerrechner programmiert.

Das finale Gasgemisch durchströmt die Messkammer kontinuierlich. In der Messkammer befindet sich je nach Bedarf entweder eine Kelvinsonde oder ein fertig aufgebauter Sensor. Die Messkammer selbst ist in einer separaten Klimakammer untergebracht. Dadurch sind Umgebungstemperaturen zwischen -35 °C und 180 °C realisierbar. Zusätzlich dazu sind sowohl die Probe im Kelvinaufbau, als auch der fertige Sensor separat heizbar. Soweit nicht anders erwähnt, beziehen sich die Temperaturangaben in später präsentierten Messungen auf die Temperatur der sensitiven Schicht oder des Sensors. Die Umgebungstemperatur liegt, soweit nicht anders vermerkt, bei 25 °C .

6.2 Die Kelvinsonde

Die Austrittsarbeitsänderungen der verschiedenen sensitiven Schichten unter Wasserstoffeinfluss wurden zunächst mit Hilfe einer

Kelvinsonde[62, 63, 64] der Firma Besocke Delta Phi⁴ vermessen. Die Kelvinsonde eignet sich aufgrund des vergleichsweise geringen experimentellen Aufwands besonders gut für schnelle Tests. Ihre Funktionsweise ist im nächsten Abschnitt kurz beschrieben.

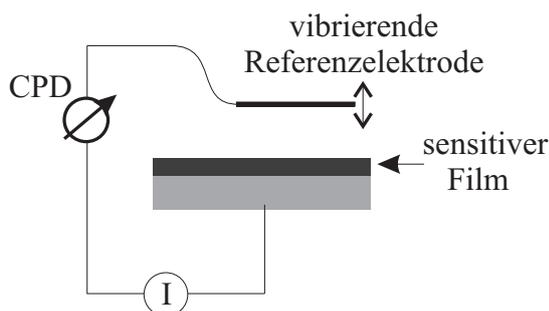


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung einer Kelvinsonde zum einfachen Messen von Austrittsarbeitsänderungen

Beim Kelvinaufbau bildet die zu untersuchende Probe mit einer Referenzelektrode einen Plattenkondensator. Der Plattenabstand wird manuell auf etwa 5 mm eingestellt. Die Referenzelektrode besteht aus einem vergoldeten Stahlgeflecht. Da Probe und Referenzelektrode aus verschiedenen Materialien bestehen und somit verschiedene Austrittsarbeiten W besitzen, herrscht zwischen ihnen die Kontakt-Spannungsdifferenz (CPD ⁵) nach Gleichung 6.1:

$$\Phi_{CPD} = \frac{W_{Probe} - W_{Referenz}}{e} \quad (6.1)$$

Wird durch Gasadsorption die Austrittsarbeit W_{Probe} (siehe Kapitel 4.3.1) verändert, so verschiebt sich auch Φ_{CPD} . Um die Kontakt-Spannungsdifferenz auslesen zu können, wird die Referenzelektrode über einen piezoelektrischen Schwingquarz mit einer Frequenz von 133 Hz zum Schwingen angeregt (siehe Abbildung 6.2). Dadurch än-

⁴Besocke Delta Phi GmbH, Tuchbleiche 8, D-52428 Jülich

⁵Engl.: Contact Potential Difference

dert sich die Kapazität zwischen Probe und Referenzelektrode periodisch. Der resultierende Verschiebestrom I_{CPD} ergibt sich zu:

$$I_{CPD} = \frac{dQ}{dt} = \frac{dC}{dt} \cdot \Phi_{CPD} \quad (6.2)$$

I_{CPD} wird durch die Elektronik der Kelvinsonde gemessen. Um den genauen Wert der Kontakt-Spannungs-Differenz zu ermitteln, wird eine Gegenspannung angelegt, welche Φ_{Phi} und somit auch I_{Phi} minimiert. Die Höhe der Gegenspannung ist proportional zu $(W_{Probe} - W_{Referenz})/e$ und dient daher als Messsignal. Durch dieses Verfahren wird allerdings nur die Austrittsarbeitdifferenz von Probe und Referenz gemessen und nicht die absolute Austrittsarbeit der Probe. Am Messsignal kann also insbesondere nicht unterschieden werden, ob eine Änderung der Austrittsarbeit an der Probe, an der Referenzelektrode oder sogar an beiden Elektroden stattfindet. Um die Einflüsse der Referenzelektrode so gering wie möglich zu halten, ist ihre Oberfläche mit Gold bedeckt, da die Goldoberfläche mit den meisten Gasen nur eine sehr schwache Wechselwirkung zeigt. Dies ist insbesondere gültig für Wasserstoff. In dieser Arbeit wird deshalb eine mögliche Austrittsarbeitänderung der Referenzelektrode vernachlässigt. Durch Messungen mit verschiedenen Probenmaterialien (Edelstahl, Kupfer, Silizium, Aluminium), bei denen keine signifikanten Änderungen der Kontakt-Spannungs-Differenz unter Wasserstoffexposition beobachtet werden konnten, wird diese Näherung auch experimentell gerechtfertigt.

Zunächst wurden alle neu entwickelten Schichten mit Hilfe der Kelvinsonde charakterisiert. Erst wenn sich eine Schicht dort als aussichtsreich erwies, kam sie im eigentlichen Sensor zum Einsatz.

Kapitel 7

Platin als sensitive Schicht für die Wasserstoffdetektion

FG-FET Sensoren können zumindest prinzipiell für die Detektion vieler verschiedener Gase angepasst werden. Das entscheidende Kriterium ist die Verfügbarkeit einer geeigneten sensitiven Schicht. Die Detektion von Wasserstoff war von Beginn an - und ist bis zum jetzigen Zeitpunkt - ein zentraler Punkt bei der Entwicklung dieser Sensoren. Die ersten Generationen der SG-FETs verfügten bauartbedingt nur über eine sehr geringe Verstärkung eines Gassignals. Dank der außergewöhnlich großen Austrittsarbeitsänderung von Platin [65, 43] bei Kontakt mit Wasserstoff konnte dieses Gas bereits mit frühen Versionen der SG-FETs unter Laborbedingungen sehr einfach detektiert werden. Wegen der zunehmenden Bedeutung als Energieträger rückt die Detektion von Wasserstoff mittels SG-FETs erneut in den Mittelpunkt.

Um Wasserstoff bei Raumtemperatur detektieren zu können, kann ein FG-FET mit **Platin** oder **Palladium** als sensitiver Schicht ausgestattet werden. Durch einen ausgeprägten katalytischen Charakter dieser Edelmetalle dissoziiert der Wasserstoff beim Auftreffen und chemisorbiert. Das Resultat ist eine sehr große Austrittsarbeitsänderung.

7.1 Warum Platin ?

Im Bezug auf Wasserstoff unterscheiden sich Palladium und Platin in einem wichtigen Punkt: Während es im Fall von Platin vor allem die Oberfläche ist, die mit Wasserstoff interagiert, ist bei Palladium auch das Volumen selbst betroffen[54]. Genau wie das Platin dissoziiert auch das Palladium den Wasserstoff zunächst an seiner Oberfläche. Der atomare Wasserstoff verbleibt jedoch nicht auf der Oberfläche, sondern akkumuliert im Volumen. Daher gilt Palladium auch als ausgezeichneter Wasserstoffspeicher, und nur aus diesem Grund funktioniert der Lundström-FET. Auf der anderen Seite bringt dieser Speichereffekt für den Einsatz im FG-FET einige Nachteile mit sich: Wie in Kapitel 5 beschrieben, liegt die Höhe des Luftspaltes im FG-FET im Mikrometerbereich. Wird hier Palladium als sensitive Schicht verwendet, dehnt sich diese unter Wasserstoffexposition aus und zieht sich nach der Exposition wieder zusammen. In diesem Zusammenhang kommt es auf der Oberfläche zur Ausbildung von Blasen und Spitzen. Diese Strukturen können leicht die Höhe des Luftspaltes übersteigen und seine Kapazität kurzschließen. Dieser Effekt wird als „Blistering“ bezeichnet und wurde bereits ausführlich beschrieben [66].

Das Edelmetall Platin besitzt keinen nennenswerten Wasserstoff-Volumeneffekt. Seine katalytischen Eigenschaften in Bezug auf Wasserstoff sind jedoch durchaus mit denen des Palladiums vergleichbar. Platin erscheint daher als idealer Kandidat für die wasserstoffsensitive Schicht im FG-FET. Wie in den folgenden Abschnitten zu lesen sein wird, bringt aber auch der Einsatz von Platin sensorische Probleme mit sich. Die Reaktion verschiedener Platinoberflächen auf Wasserstoff wurde in der Vergangenheit bereits mehrfach untersucht. Dabei wurden Experimente sowohl unter UHV-Bedingungen [67, 68, 69], als auch in normaler Atmosphäre durchgeführt [70, 71]. Übereinstimmend wird berichtet, dass eine Wasserstoffexposition im Allgemeinen zu einer deutlichen Verringerung der Austrittsarbeit führt. Der genaue Wert

der Änderung jedoch unterscheidet sich je nach Präparationsmethode und Umgebungsbedingungen. Um eine Referenz für diese Arbeit zu schaffen, wurde zunächst eine einfache polykristalline Platinschicht präpariert.

Herstellung

Als Substrat diente hoch p(Bor)-dotiertes (100) Silizium. Um eine gute Haftung auf der Halbleiteroberfläche zu gewährleisten, wurde zunächst eine etwa 10 nm dicke Titanschicht durch DC-Sputtern aufgebracht. Danach erfolgte die Abscheidung von 50 nm Platin in derselben Sputteranlage (insitu). Eine detailliertere Beschreibung der verwendeten Abscheidetechniken findet sich in Anhang B.

Abbildung 7.1 zeigt die Oberfläche einer so hergestellten Platinschicht, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Die Platinschicht ist polykristallin mit Korngrößen von etwa 15 nm.

7.2 Messergebnisse

7.2.1 Platin bei Raumtemperatur

Abbildung 7.2 zeigt die Reaktion der so präparierten Oberfläche, wenn diese unter atmosphärischen Standardbedingungen¹ und bei Raumtemperatur Wasserstoffkonzentrationen von bis zu zwei Prozent ausgesetzt wurde. Die resultierende Austrittsarbeit wurde mittels Kelvinsonde (siehe Kapitel 6.2) aufgenommen.

Bereits bei sehr kleinen Wasserstoffkonzentrationen von 0,25 % ist eine starke Verminderung der Austrittsarbeit Φ messbar. Bei weiter steigenden Wasserstoffkonzentrationen zeigt sich eine nahezu logarithmische Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration. Dieser

¹Synthetische Luft: 21 % Sauerstoff, Rest Stickstoff, 30 % relative Feuchte, Druck: ≈ 1 bar

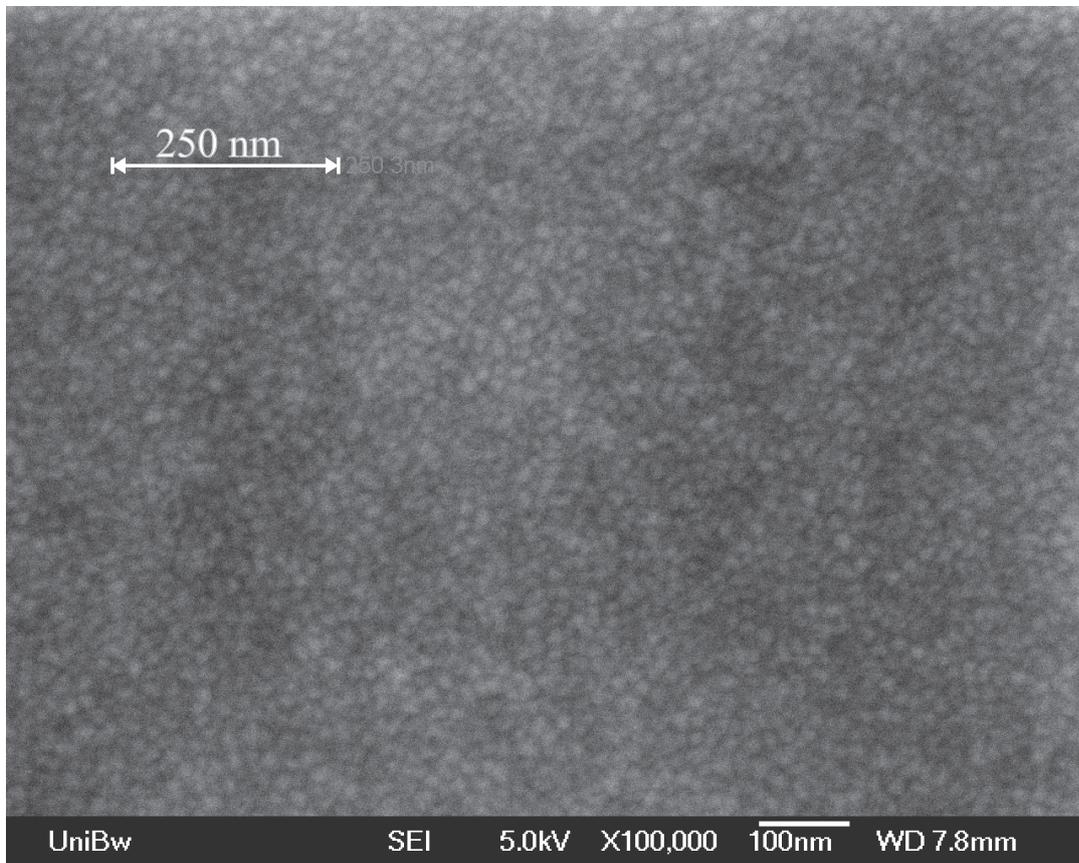


Abbildung 7.1: REM-Aufnahme einer gesputterten polykristallinen Platinoberfläche

Zusammenhang wird sowohl von vorangegangenen Arbeiten [66], als auch von anderen Literaturquellen [37] bestätigt.

Bewertung

Insgesamt ist die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ unter diesen Bedingungen eine eindeutige Funktion der getesteten Wasserstoffkonzentration. Durch die logarithmische Abhängigkeit können, zumindest unter Laborbedingungen, kleinere Wasserstoffkonzentrationen durch Austrittsarbeitsmessungen gut detektiert werden. Bei höheren Konzentra-

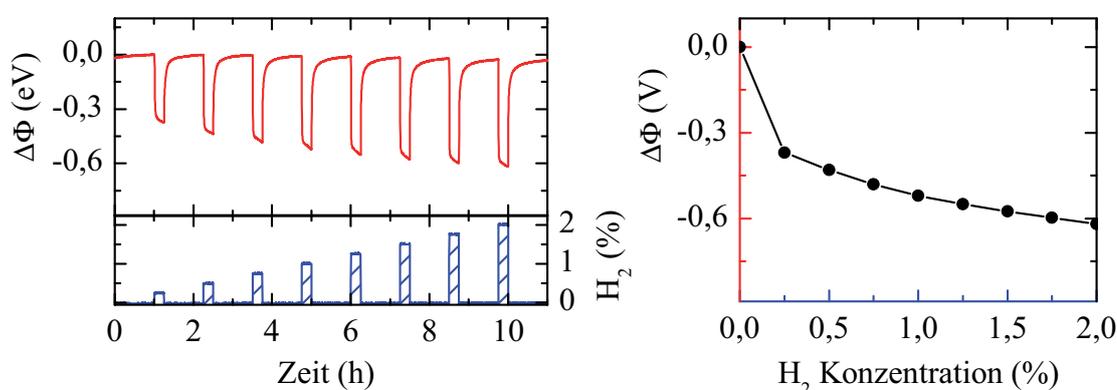


Abbildung 7.2: Austrittsarbeitsänderung einer polykristallinen Platinoberfläche bei Raumtemperatur unter Wasserstoffexposition

tionen nimmt die Genauigkeit aufgrund der kleiner werdenden relativen Änderung von $\Delta\Phi$ spürbar ab. Bei etwa drei Prozent wird ein Sättigungswert² erreicht.

7.2.2 Platin oberhalb von 60 °C

Im nächsten Schritt wurde die Temperaturabhängigkeit des Messsignals untersucht. Dazu wurde die Platinprobe bei verschiedenen Temperaturen einer Wasserstoffkonzentration von zwei Prozent ausgesetzt. Abbildung 7.3 (links) zeigt die mittels Kelvinsonde aufgenommenen Austrittsarbeitsänderungen.

Das Messsignal ist bis zu einer Temperatur von etwa 60 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur wird ein starkes Driftverhalten beobachtet. Abbildung 7.3 (rechts) zeigt diesen Driftprozess bei 75 °C in einer höheren zeitlichen Auflösung. Die Reaktion der Platinoberfläche mit Wasserstoff setzt sich aus vier Teilschritten zusammen: Beim Einsetzen des Wasserstoffpulses verringert sich die Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ innerhalb weniger Sekunden um etwa 300 meV **(a)**. Unmittelbar danach setzt eine Rückdrift **(b)** ein. Je nach Temperatur und Wasserstoffkonzentration

²Abhängig von Druck, Temperatur und Feuchte $\approx -0,6$ eV

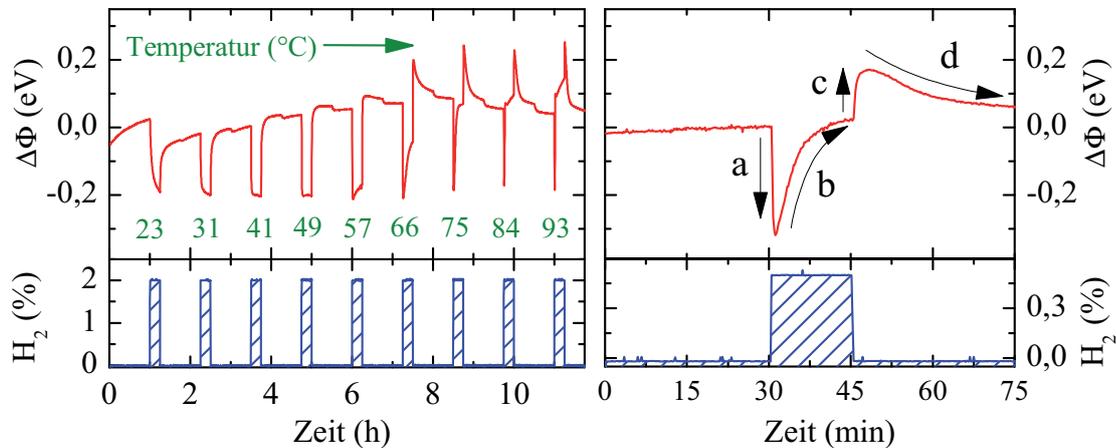


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeitsänderung einer polykristallinen Platinoberfläche unter 2 % Wasserstoff in synthetischer Luft (links) und der Driftprozess in höherer zeitlicher Auflösung (rechts)

kann dieser Prozess in wenigen Sekunden abgeschlossen sein oder sich über mehrere Minuten ausdehnen. Höhere Temperaturen und Konzentrationen führen im Allgemeinen zu einer Beschleunigung dieses Effektes. Mit dem Verschwinden des Wasserstoffpulses setzt Reaktionsabschnitt (c) ein, bei dem $\Delta\Phi$ rasch um bis zu 200 meV zunimmt. Dieser Anstieg ist jedoch nur von kurzer Dauer. Innerhalb weniger Minuten durchläuft $\Delta\Phi$ ein Maximum und beginnt anschließend wieder langsam zu sinken (d).

Phase (a) und (c) werden hierbei direkt durch den ansteigenden bzw. abklingenden Wasserstoffpuls ausgelöst, während das Einsetzen der Reaktionsschritte (b) und (d) durch die Reaktion selbst bestimmt wird.

Bewertung

Das sensorische Problem dieses Verhaltens ist, dass $\Delta\Phi$ keine eindeutige Funktion der Wasserstoffkonzentration ist, d.h. mehrere verschiedene Konzentrationen könnten einem Messsignal $\Delta\Phi$ zugeordnet

werden. In Folge dessen ist die Wasserstoffkonzentration anhand der Austrittsarbeit bei Temperaturen oberhalb von etwa 60 °C nicht mehr eindeutig bestimmbar. Um bei höheren Temperaturen noch einen funktionierenden Sensorbetrieb gewährleisten zu können, muss ein Weg gefunden werden, diese Drift zu unterdrücken. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Modifikationen des sensitiven Platinfilms hergestellt und mittels Kelvinsonde auf ihre wasserstoffsensitiven Eigenschaften hin untersucht. Eine Übersicht über die wichtigsten Schichtsysteme wird in Kapitel 8 gegeben. Zunächst sollen jedoch die Ursachen für das Driftverhalten einer reinen, polykristallinen Platinschicht geklärt werden.

7.3 Analyse der Reaktionsmechanismen

Um das im letzten Abschnitt diskutierte Driftproblem einer Platinoberfläche bei Temperaturen oberhalb von 60 °C zu klären, müssen zunächst die Abhängigkeiten der Zielgröße $\Delta\Phi$ dargestellt werden. Die Austrittsarbeit Φ ist ein materialabhängiger Parameter. Zusätzlich wird Φ aber auch durch die speziellen Oberflächenparameter wie lokale Topologie, Textur und Oberflächenorientierung bestimmt. Für die hier verwendeten polykristallinen Platinoberflächen ohne Adsorbat im UHV³ wird in der Literatur eine Austrittsarbeit von 5,36 eV [33] angegeben.

Durch Adsorption verschiedener Gase, und in diesem Fall insbesondere durch die Adsorption von Wasserstoff, ändert sich die Austrittsarbeit um den Betrag $\Delta\Phi$. Der genaue Wert von $\Delta\Phi$ ist vor allem von der Menge der adsorbierten Teilchen abhängig. Um solche Abhängigkeiten genau zu quantifizieren, eignen sich am besten Adsorptions- und Desorptionsexperimente im Ultrahochvakuum. Dabei wurde die

³Ultrahochvakuum

Oberflächenbedeckung beispielsweise durch XPS⁴ [72] oder TD⁵ [65] bestimmt. Die zugehörigen Austrittsarbeitsänderungen wurden mittels Kelvinsonden [64], Photoelektronenspektrometer [72] oder Feld-Emissionsexperimenten [73] gemessen. Für die Adsorption von Wasserstoff auf einer Platin (111)-Oberfläche wurde beispielsweise durch Experimente im UHV [37] folgende Abhängigkeit der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ (in Elektronenvolt) bestimmt:

$$\Delta\Phi(H_{Ads}) = -0,23 \cdot \left(\frac{H_{Ads}}{H_{Max}} \right)^{4/3} \quad (7.1)$$

Dabei entspricht H_{Ads} der absoluten Bedeckung und H_{Max} der Sättigungsbedeckung mit Wasserstoff. Als Sättigungsbedeckung wird dort eine Monolage Wasserstoff angegeben, d.h. nach Gleichung 7.1 eine maximale Verringerung der Austrittsarbeit um $\Delta\Phi = -230 \text{ meV}$. Für die Adsorption auf polykristallinem Platin kann die Austrittsarbeit, durch veränderte Adsorptionsenergien, sogar um bis zu $\Delta\Phi = -300 \text{ meV}$ verringert werden. Die für diese Arbeit präparierten Proben können in guter Näherung als polykristallin betrachtet werden (siehe dazu Abbildung 7.1). Leider findet sich in der Literatur keine Beschreibung der genauen Abhängigkeit $\Delta\Phi(H_{Ads})$ der Austrittsarbeit für polykristalline Platinoberflächen. Aus diesem Grund wird in den folgenden Betrachtungen auf das bekannte Verhalten von Platin (111) zurückgegriffen, mit der Einschränkung, dass die maximale Änderung nicht -230 meV , sondern -300 meV beträgt.

Unter atmosphärischen Bedingungen wurden in dieser Arbeit auch Austrittsarbeitsänderungen von mehr als $\Delta\Phi = -600 \text{ meV}$ beobachtet (vgl. Abbildung 7.2), wenn Platin Wasserstoff ausgesetzt wurde. Diese Abweichung kann erklärt werden, wenn neben der Adsorption von Wasserstoff auch die Adsorption von atmosphärischem Sauerstoff berücksichtigt wird, welcher in den UHV Experimenten kei-

⁴X-ray Photoelectron Spectroscopy

⁵Thermal Desorption

ne Rolle spielt. Bei Raumtemperatur adsorbiert Sauerstoff auf Pt(111) dissoziativ [74] bis zu einer Sättigungsbelegung von 0,25 Monolagen [75, 76]. Dies führt zu einer Verschiebung der Austrittsarbeit von etwa $\Delta\Phi = 450 \text{ meV}$ [75] gegenüber der sauberen Platinoberfläche. In weiteren UHV Experimenten [65] wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Sauerstoffbedeckung und der induzierten Austrittsarbeitänderung ermittelt. Es ergibt sich demnach für die ideale Pt(111) Oberfläche:

$$\Delta\Phi(O_{Ads}) = +0,45 \cdot \left(\frac{O_{Ads}}{O_{Max}} \right) \quad (7.2)$$

Wobei O_{Ads} die auf die Sättigungsbedeckung O_{Max} normierte Sauerstoffbedeckung ist. Leider finden sich in der Literatur keine genauen Angaben über die Abhängigkeit der Austrittsarbeit einer polykristallinen Platinoberfläche von der Sauerstoffbedeckung, so dass bei den folgenden Überlegungen, wie im Fall der Wasserstoffadsorption, auf das Verhalten einer Platin(111) Oberfläche zurückgegriffen werden muss. Die Austrittsarbeitänderung einer Platinoberfläche in Abhängigkeit ihrer Wasserstoff- und Sauerstoffbedeckung kann demnach beschrieben werden durch:

$$\Delta\Phi(H_{Ads}, O_{Ads}) = -0,3 \cdot \left(\frac{H_{Ads}}{H_{Max}} \right)^{4/3} + 0,45 \cdot \left(\frac{O_{Ads}}{O_{Max}} \right) \quad (7.3)$$

Unter atmosphärischen Bedingungen ist auf der Platinoberfläche immer Sauerstoff adsorbiert. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass der atmosphärische Sauerstoffpartialdruck von etwa 200 *mbar* zu einer Sättigung der Sauerstoffbedeckung [75, 76] bei ungefähr einer viertel Monolage führt. Zusammen mit Gleichung 7.3 folgt daher eine permanente Verschiebung der Austrittsarbeit Φ um etwa $+450 \text{ meV}$ gegenüber einer unbedeckten Platinoberfläche im Ultrahochvakuum.

Um die beobachteten Austrittsarbeitsänderungen von -600 meV bei Wasserstoffexposition (siehe Abb. 7.3) zu erklären, muss nach Gleichung 7.3 die natürliche Sauerstoffbedeckung der Platinoberfläche durch den Wasserstoff verringert werden. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurde die Austrittsarbeitsänderung bei Wasserstoffexposition⁶ einerseits in synthetischer Luft, andererseits unter Argonatmosphäre aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.4 gegen die Zeit aufgetragen.

Zu Beginn befindet sich das Platin in synthetischer Luft. Dieser Bereich ist durch die blaue Einfärbung gekennzeichnet. Die Oberfläche ist zu diesem Zeitpunkt durch etwa eine Viertel Monolage Sauerstoff bedeckt. Nach etwa 45 Minuten wurde die Luft durch hochreines Argon ersetzt. Unmittelbar danach setzt eine allmähliche Verringerung der Austrittsarbeit (**a**) ein. Diese wird durch die kleiner werdende Sauerstoffbedeckung der Oberfläche verursacht, welche sich langsam an den neuen Sauerstoffpartialdruck ($\approx 0\text{ bar}$) anpasst. In diesem Zustand ist die Oberfläche durch eine verringerte Menge von Sauerstoffatomen bedeckt. Im nächsten Schritt wird eine Wasserstoffkonzentration von 2 % dazugegeben (gelbe Bereiche). Dadurch verringert sich Φ innerhalb weniger Sekunden deutlich (**b**). Ursache hierfür ist die schnelle Adsorption von Wasserstoff. Die Wasserstoffadsorption reicht allerdings nicht aus, um die große Änderung von $\Delta\Phi \approx -500\text{ meV}$ zu erklären (Vgl. Gleichung 7.3). Somit muss sich in dieser Situation auch die Sauerstoffbedeckung weiter verringern. Die Oberfläche ist in dieser Situation vollständig mit Wasserstoff bedeckt und der gesamte adsorbierte Sauerstoff wurde entfernt. Im Vergleich zum Ausgangszustand ($\Delta\Phi = 0\text{ eV}$) wurde die Austrittsarbeit dadurch um fast 800 meV verringert. Im nächsten Schritt wurde die Wasserstoffexposition beendet, und die Platinprobe verblieb unter Argonatmosphäre. Aufgrund der Desorption von Wasserstoff (**c**) vergrößert sich die Austrittsarbeit

⁶Bei Raumtemperatur, mittels Kelvinsonde

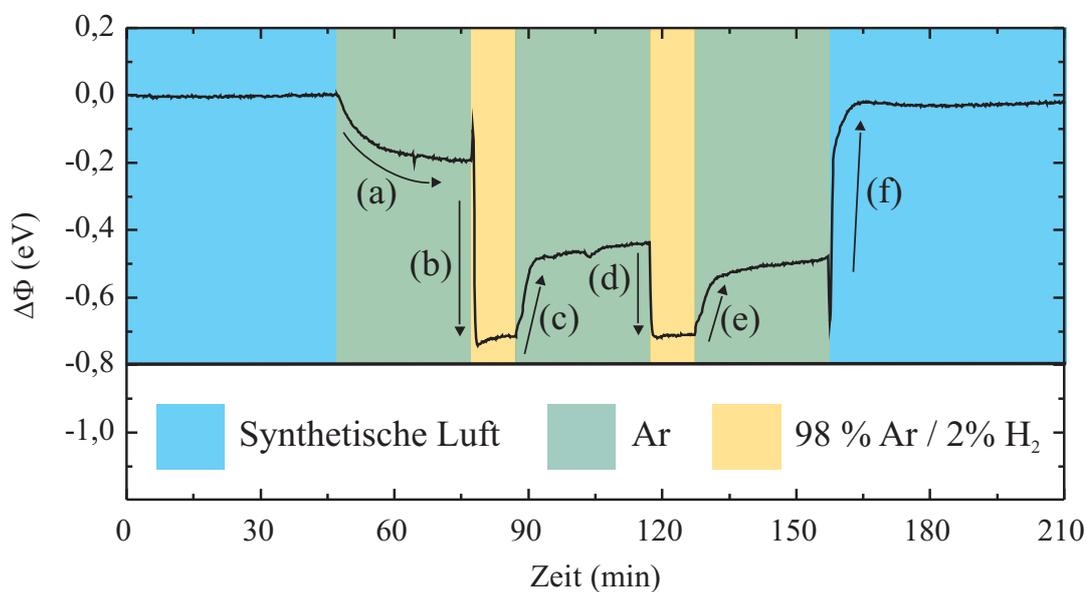


Abbildung 7.4: Austrittsarbeitsänderung von Platin bei Wasserstoffexposition in Argon

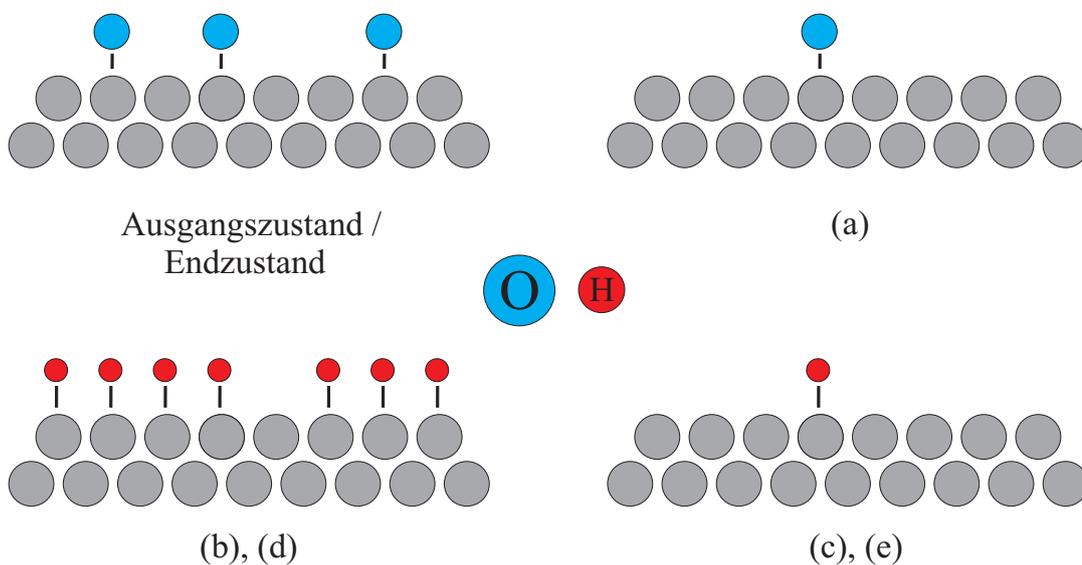


Abbildung 7.5: Schematische Illustration der Oberflächenbedeckung von Platin mit Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) in den verschiedenen Expositionsphasen nach Abbildung 7.4

wieder um etwa 280 meV und verharrt dann, aufgrund der im Vergleich zum Ausgangszustand fehlenden Sauerstoffbedeckung, bei etwa -400 meV . Zu diesem Zeitpunkt ist die Oberfläche vermutlich weitestgehend frei von Wasserstoff- und Sauerstoffadsorbaten. Eventuell bleibt eine kleine Restbedeckung Wasserstoff zurück. Durch erneute Wasserstoffexposition wird wieder ein Niveau von -800 meV erreicht. Hierbei fällt die relative Änderung (**d**) deutlich kleiner aus als bei der vorangegangenen Exposition (**b**), da nun keine zusätzliche Sauerstoffbedeckung abgebaut werden kann. Als Ursache kann nur die Adsorption von Wasserstoff herangezogen werden. Die relative Änderung von $\Delta\Phi \approx 280 \text{ meV}$ deckt sich dabei mit den Literaturangaben (vgl. Gl. 7.1). Durch das Beenden der Wasserstoffexposition desorbiert dieser dann wieder (**e**). Das Ausgangsniveau von $\Delta\Phi = 0 \text{ eV}$ wird jedoch erst durch die Exposition von synthetischer Luft erreicht. Hierdurch reoxidiert die Oberfläche, d.h. die ursprüngliche Sauerstoffbedeckung wird wieder hergestellt. Abbildung 7.5 zeigt schematisch die Oberflächenbedeckung während der verschiedenen Expositionsschritte.

Die Oberflächenbedeckung und damit nach Gleichung 7.3 auch die Austrittsarbeit der Platinoberfläche wird somit nicht nur von den reinen Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichten der einzelnen Spezies Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt, sondern auch von deren gegenseitiger Wechselwirkung. Dies wird insbesondere durch den Vergleich der Reaktionsschritte (b) und (d) der Abbildung 7.4 deutlich. Um dies genauer zu klären, werden im folgenden Abschnitt die dabei auftretenden chemischen Reaktionen näher erläutert.

7.4 Quantitative Analyse der Oberflächenkinetik

Die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff auf der Platinoberfläche kann im Rahmen des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismuses [36] be-

schrieben werden. Hierbei handelt es sich um eine spezielle Form der heterogenen Katalyse. Die Reaktion kann in drei Phasen unterteilt werden: Adsorption, Reaktion und Desorption.

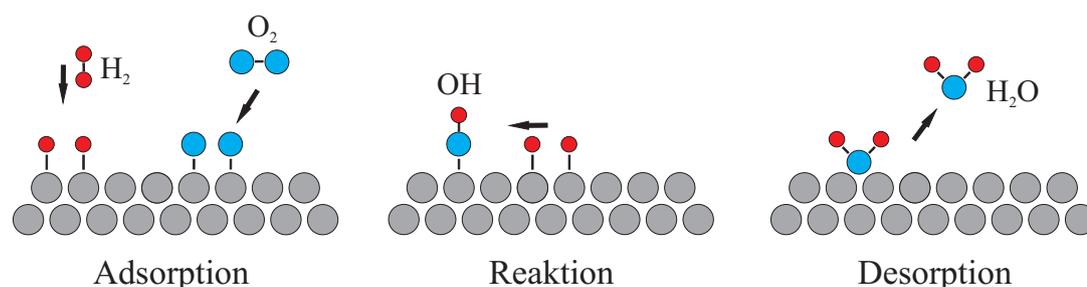


Abbildung 7.6: Illustration der katalytischen Wasserstoffoxidation im Modell des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismusses in drei Schritten: Adsorption (links), Reaktion (mitte) und Desorption (rechts)

7.4.1 Adsorption

Die grundlegenden Mechanismen der Adsorption wurden bereits in Kapitel 4.2 detailliert beschrieben. Es wurde zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. In dem für die automobilen Wasserstoffdetektion interessanten Temperaturbereich von etwa -40 °C bis 120 °C adsorbieren sowohl Wasserstoff [37] als auch Sauerstoff [74] dissoziativ auf einer Platinoberfläche. Die einzelnen Moleküle werden dabei in zwei Atome gespalten, welche sich einzeln an das Platin binden. Diese Art der Adsorption wird der Chemisorption zugerechnet. Gleichungen 7.4 und 7.5 sind die zugehörigen Reaktionsgleichungen.



Die Adsorptionsrate A_{X_2} für diese Prozesse ist gegeben durch:

$$A_{X_2} = S_{X_2} \cdot f_{X_2}^A \cdot \Gamma(\Theta) \quad (7.6)$$

X_2 steht für das konkrete Molekül (z.B. H_2 , O_2), S_{X_2} beschreibt dessen Haftungswahrscheinlichkeit beim Auftreffen, und $f_{X_2}^A$ gibt die Anzahl der pro Sekunde auftreffenden Teilchen an. $\Gamma(\Theta)$ ist ein bedeckungsabhängiger Korrekturfaktor, der die Adsorptionsrate bei steigender Bedeckung Θ begrenzt. Die Haftungswahrscheinlichkeit für das System Platin - Wasserstoff wird in der Literatur temperaturunabhängig mit Werten zwischen $S_{H_2} = 0,04$ und $S_{H_2} = 0,06$ angegeben [77, 78]. Für das System Platin - Sauerstoff ist die Haftungswahrscheinlichkeit temperaturabhängig [79] und gegeben durch:

$$S_{O_2} = 0,07 \cdot \frac{300K}{T} \quad (7.7)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein auftreffendes Sauerstoffmolekül auf der Platinoberfläche adsorbiert und nicht einfach reflektiert wird, nimmt demnach mit steigender Temperatur ab.

Die Trefferanzahl pro Sekunde eines Gasteilchens $f_{X_2}^A$ aus Gleichung 7.6 ergibt sich aus dem elementaren Kräftegleichgewicht der kinetischen Gastheorie:

$$f_{X_2}^A = \frac{P_{X_2}}{2p_{X_2}} \cdot \sigma \quad (7.8)$$

P_{X_2} ist dabei der X_2 -Partialdruck in Pascal, p_{X_2} beschreibt den klassischen Impuls dieses Teilchens in einer Raumrichtung und σ ist die Größe des betroffenen Bereiches in Quadratmetern. Damit ist die Größe $f_{X_2}^A$ ein Maß für die Anzahl der Impulsübertragungen auf die Platinoberfläche σ pro Zeiteinheit. Ihre Einheit ist [1/s]. Der Faktor 2 gilt für den Fall, dass ein auftreffendes Teilchen vollständig elastisch reflektiert wird. In diesem Fall ist der Impulsübertrag auf eine Oberfläche gleich $2 \cdot p_{X_2}$. Im Falle einer Absorption wird nur der einfache

Impuls p_{X_2} übertragen. Da die Haftungswahrscheinlichkeiten beider Spezies sehr gering sind, wird der durchschnittliche Impulsübertrag in den folgenden Betrachtungen durch $2 \cdot p_{X_2}$ angenähert. Der mittlere Impuls eines freien Gasteilchens ist gegeben durch $p_{X_2} = m\bar{v}$, wobei \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit ist. Um \bar{v} zu ermitteln, wird das Energiegleichgewicht benötigt:

$$E_{kin} = \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{k_B T}{2} = E_{therm} \quad (7.9)$$

Gleichung 7.9 liefert zunächst nur die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit \bar{v}^2 . Wegen der Maxwell-Boltzmann Verteilung gilt:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{3\pi} \bar{v}^2} \quad (7.10)$$

Eingesetzt in Gleichung 7.8 ergibt sich die Anzahl der auftreffenden Moleküle X_2 mit der Masse m auf ein definiertes Flächenelement σ :

$$f_{X_2}^A = \frac{P_{X_2} \cdot \sigma \cdot \sqrt{3\pi}}{4\sqrt{2}k_B \cdot T \cdot m} \quad (7.11)$$

f_{X_2} hat die Dimension einer Frequenz. Mit zunehmender Bedeckung Θ_X oder Bedeckung durch eine andere Spezies sinkt die Anzahl der freien Adsorptionsplätze auf der Oberfläche. Empirisch kann diese Funktion durch Gleichung 7.12 ausgedrückt werden:

$$\Gamma(\Theta) = (1 - \Theta)^z \quad (7.12)$$

Der Exponent z ist ein Fitparameter und ein Maß dafür, wie stark die Adsorptionsrate von der bereits vorhandenen Oberflächenbedeckung abhängt. Für das Wasserstoff - Platin System beträgt z etwa eins, d.h. die vorhandene Bedeckung behindert eine weitere Adsorption auf den freien Plätzen nicht zusätzlich. Im Fall der Sauerstoffadsorption kann z je nach Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit Werte zwischen eins und drei annehmen.

Durch Einsetzen der Gleichungen 7.11 und 7.12 in 7.6 erhält man die vollständige Adsorptionsrate:

$$\begin{aligned}
 A_{X_2} &= S_{X_2} \cdot \frac{P_{X_2} \cdot \sigma \cdot \sqrt{3\pi}}{4\sqrt{2k_B \cdot T \cdot m}} \cdot (1 - \Theta)^z & (7.13) \\
 &= S_{X_2} \cdot \underbrace{\frac{(1 - \Theta)^z \cdot \sigma}{4\sqrt{2k_B \cdot T \cdot m}}}_{a_{X_2}^P(\Theta)} \cdot P_{X_2} \\
 &= a_{X_2}^P(\Theta) \cdot P_{X_2}
 \end{aligned}$$

$a_{X_2}^P$ repräsentiert den partialdruckunabhängigen Teil der Adsorptionsrate. In dieser Weise lassen sich die Adsorptionsraten für Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle berechnen. Im Falle der Sauerstoffadsorption muss allerdings noch die Temperaturabhängigkeit aus Gleichung 7.7 berücksichtigt werden.

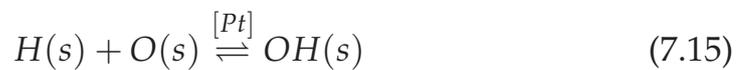
7.4.2 Reaktion

Die zweite Phase des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ist die chemische Reaktion zwischen adsorbierten Teilchen, hier speziell die Reaktion zwischen dem adsorbierten Sauerstoff und dem adsorbierten Wasserstoff. In der Gasphase ist diese Reaktion als Knallgasreaktion bekannt:

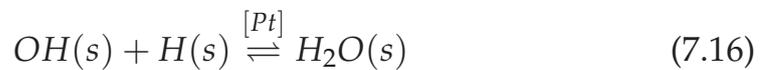


Voraussetzung ist eine Wasserstoffkonzentration zwischen 4 % und 75 % in der Umgebungsluft [5] und eine minimale Zündtemperatur von 560 °C. Auf einer Platinoberfläche kann die Wasserstoffoxidation bereits bei Raumtemperatur sehr effizient ablaufen. Die katalytische Eigenschaft von Platin besteht darin, die Reaktion bereits bei sehr

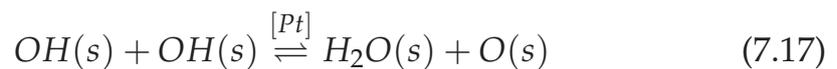
niedrigen Temperaturen zu ermöglichen. Dies ist der Fall, weil beide Spezies nicht als gebundene Moleküle, sondern als einzelne Atome auf der Platinoberfläche vorliegen. In diesem Zustand sind beide Spezies sehr reaktiv, so dass eine Reaktion bereits bei einer Temperatur von 120 K [80] beobachtet werden kann. Auf der Platinoberfläche läuft Reaktion 7.14 in mehreren Reaktionsschritten ab. Zuerst reagieren je ein adsorbiertes Wasserstoffatom und ein adsorbiertes Sauerstoffatom zu einem Hydroxylmolekül:



Das so entstandene OH-Molekül verbleibt aufgrund seiner sehr hohen Bindungsenergie zum Platin im Mittel sehr lange auf der Oberfläche. Es kann nun entweder mit einem weiteren Wasserstoffatom reagieren:



oder sich mit einem weiteren OH-Molekül verbinden:



Das Endprodukt ist in beiden Fällen Wasser. Im Normalfall läuft Reaktionspfad 7.16 aufgrund seiner deutlich geringeren Aktivierungsenergie E_a bevorzugt ab. Ist jedoch im Vergleich zu den OH-Gruppen nur wenig Wasserstoff auf der Oberfläche gebunden, kann sich das Gleichgewicht zugunsten des Reaktionspfads 7.17 verschieben. In diesem Fall wird zusätzlicher Sauerstoff an der Oberfläche frei.

Die Wahrscheinlichkeit r_X , dass diese Reaktionen tatsächlich ablaufen, wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$r_X = f_X^R \cdot \exp(-E_X/k_bT) \quad (7.18)$$

X steht wieder stellvertretend für eine spezielle Reaktion bzw. deren Reaktionsprodukt (z.B. OH). f_X^R ist ein zusätzlicher Frequenzfaktor. Um eine quantitative Reaktionsrate zu erhalten, muss r_X mit der Anzahl der auf der Oberfläche verfügbaren Reaktanden multipliziert werden. Die Gleichung 7.19 beschreibt die absolute Reaktionsrate am Beispiel der OH-Bildung (siehe dazu Gleichung 7.15).

$$\begin{aligned} R_{OH} &= r_{OH} \cdot \Theta_H \cdot \Theta_O & (7.19) \\ &= f_{OH}^R \cdot \exp\left(-E_a^{OH}/k_b T\right) \cdot \Theta_H \cdot \Theta_O \end{aligned}$$

Θ_H und Θ_O repräsentieren die Oberflächenbedeckung durch Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatome im Rahmen der Mean-Field-Näherung (Abbildung 7.7), sind also nur mittlere Bedeckungen. Die wichtigste Annahme dieser Näherung ist die rein zufällige bzw. rein statistische Verteilung der adsorbierten Teilchen. Die individuelle Position eines einzelnen Teilchens wird vernachlässigt. Jedem adsorbierten Wasserstoffatom wird damit durch Gleichung 7.19 unterstellt, dass es mit jedem beliebigen adsorbierten Sauerstoffatom reagieren kann. Es ist unmittelbar einsichtig, dass dadurch die Reaktionsrate im Allgemeinen zu hoch abgeschätzt wird, da weit entfernte Teilchen in der Praxis nicht miteinander reagieren können. Insbesondere eine Inselbildung durch Ansammlungen einer einzelnen Spezies bleibt dadurch unberücksichtigt.

Auch für die noch verbleibenden möglichen Oberflächenreaktionen (Gl. 7.16 und 7.17) kann in gleicher Weise eine mittlere Reaktionsrate angegeben werden:

$$R_{H_2O}^\alpha = f_{H_2O}^{R\alpha} \cdot \exp\left(-E_{H_2O}^{R\alpha}/k_b T\right) \cdot \Theta_{OH} \cdot \Theta_H \quad (7.20)$$

$$R_{H_2O}^\beta = f_{H_2O}^{R\beta} \cdot \exp\left(-E_{H_2O}^{R\beta}/k_b T\right) \cdot \Theta_{OH} \cdot \Theta_{OH} \quad (7.21)$$

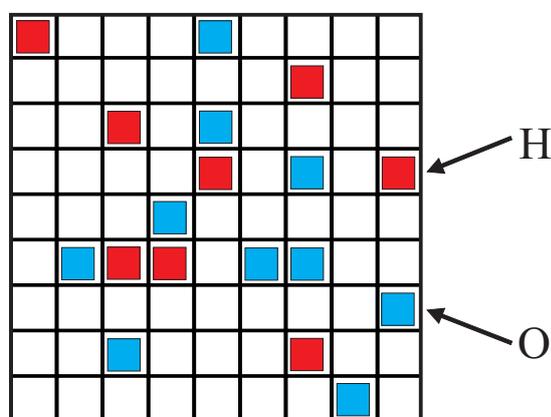


Abbildung 7.7: Illustration der Mean-Field Näherung

Gleichung 7.20 und 7.21 beschreiben die zwei verschiedenen Reaktionspfade der Wasserbildung.

7.4.3 Desorption

Der dritte und letzte Schritt des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismusses ist die Desorption des Reaktionsproduktes:



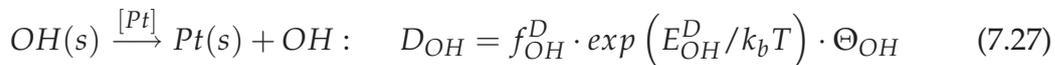
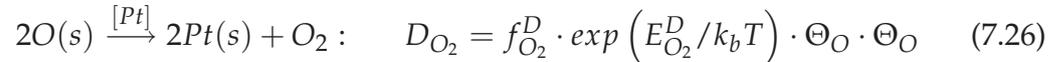
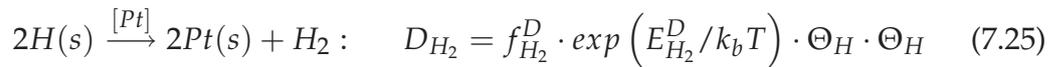
Ähnlich wie im Fall der Reaktion kann auch die Desorptionswahrscheinlichkeit durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden.

$$d_X = f_X^D \cdot \exp(-E_X^D/k_b T) \quad (7.23)$$

f_X^D ist die Desorptionsfrequenz und E_X^D ist die Desorptionsenergie eines Teilchens. Analog zu den Reaktionsgleichungen im vorhergehenden Abschnitt muss d_X noch mit der Oberflächenbedeckung Θ_X multipliziert werden, um die totale Desorptionsrate zu erhalten. Für das finale Reaktionsprodukt Wasser kann man demnach die Desorptionsrate schreiben als:

$$\begin{aligned}
 D_{H_2O} &= d_{H_2O} \cdot \Theta_{H_2O} \\
 &= f_{H_2O}^D \cdot \exp\left(-E_{H_2O}^D/k_bT\right) \cdot \Theta_{H_2O}
 \end{aligned}
 \tag{7.24}$$

Neben dem Reaktionsprodukt können aber sowohl die adsorbierten Ausgangsstoffe Wasserstoff und Sauerstoff, als auch das Zwischenprodukt OH von der Oberfläche desorbieren. Eine Auflistung der kinetischen Parameter findet sich in Tabelle 7.1. Gleichungen 7.25 bis 7.27 beschreiben die Desorptionsrate für die übrigen vorkommenden Spezies.



Da die Desorptionsenergien E^D zum Teil deutlich größer sind, als die Aktivierungsenergien der Reaktionen E^R , werden Wasserstoff, Sauerstoff und OH meist über die Reaktionspfade abgebaut. Die Desorption dieser Teilchen tritt erst in den Vordergrund, wenn die Reaktion aufgrund eines fehlenden Reaktanden behindert wird. Diese Situation kann zum Beispiel in Abbildung 7.4 beobachtet werden. In den Reaktionsschritten (c) und (e) kann der adsorbierte Wasserstoff nicht durch eine Reaktion mit Sauerstoff, sondern nur durch Desorption abgebaut werden.

REAKTION		A[1/s]	E _a [eV]	S[%]
H ₂ + 2 Pt(s)	→			4,6
2 H(s)	→	1·10 ¹⁰	0,74 - 0,07·Θ	
O ₂ + 2 Pt(s)	→			7
2 O(s)	→	1·10 ¹⁰	2,3 - 0,65·Θ	
OH + Pt(s)	→			100
OH(s)	→	3,7·10 ¹⁸	2,1	
H ₂ O + Pt(s)	→			75
OH(s)	→	3,7·10 ¹⁸	0,42	
H(s) + O(s)	⇌	3,7·10 ¹⁸	0,13	
H(s) + OH(s)	⇌	3,7·10 ¹⁸	0,18	
2 OH(s)	⇌	3,7·10 ¹⁸	0,5	

Tabelle 7.1: Verwendete kinetischen Parameter der Platin-unterstützten katalytischen Wasserstoffoxidation aus [79], mit eigener Anpassung der Werte an experimentelle Beobachtungen.

7.5 Numerische Simulation der Oberflächenkinetik

7.5.1 Die Oberflächenkinetik

Im letzten Abschnitt wurden die relevanten Ratengleichungen für die Adsorption, die Reaktion und die Desorption im Rahmen des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismusses behandelt. Um eine bestimmte Oberflächenbedeckung zu einem bestimmten Zeitpunkt beschreiben zu können, müssen diese drei kinetischen Raten summiert werden.

Dadurch ergibt sich die Gesamtänderung der Bedeckung $d\Theta_X/dt$ durch die Spezies X nach Gleichung 7.28:

$$\frac{d\Theta_X}{dt} = A_X(\Theta_X) \pm R_X(\Theta_X) - D_X(\Theta_X) \quad (7.28)$$

X steht wieder stellvertretend für alle vorkommenden Spezies: H , O , OH und H_2O . Die Adsorptionsrate A_X liefert einen positiven Beitrag, d.h. die Bedeckung durch X steigt. Der Reaktionsbeitrag R_X kann sowohl positiv als auch negativ sein - je nachdem, ob eine Spezies erzeugt oder verbraucht wird. Die Desorptionsrate liefert einen negativen Beitrag, d.h. die Bedeckung Θ_X wird verringert. Die einzelnen Raten A_X , R_X und D_X sind jeweils abhängig von der absoluten Bedeckung Θ_X . Damit hat Gleichung 7.28 die Form einer gewöhnlichen Differentialgleichung. Durch Einsetzen der jeweiligen Gleichungen für Adsorption, Reaktion und Desorption ergibt sich ein System aus vier gekoppelten Differentialgleichungen⁷:

$$\frac{d\Theta_H}{dt} = a_{H_2}(\Theta)P_{H_2} - r_{OH}\Theta_H\Theta_O - r_{H_2O}^\alpha\Theta_H\Theta_{OH} - d_{H_2}\Theta_H^2 \quad (7.29)$$

$$\frac{d\Theta_O}{dt} = a_{O_2}(\Theta)P_{O_2} - r_{OH}\Theta_H\Theta_O + r_{H_2O}^\beta\Theta_{OH}^2 - d_{O_2}\Theta_O^2 \quad (7.30)$$

$$\frac{d\Theta_{OH}}{dt} = r_{OH}\Theta_H\Theta_O - r_{H_2O}^\beta\Theta_{OH}^2 - r_{H_2O}^\alpha\Theta_H\Theta_{OH} - d_{OH}\Theta_{OH} \quad (7.31)$$

$$\frac{d\Theta_{H_2O}}{dt} = a_{H_2O}(\Theta)P_{H_2O} + r_{H_2O}^\alpha\Theta_H\Theta_{OH} + r_{H_2O}^\beta\Theta_{OH}^2 - d_{H_2O}\Theta_{H_2O} \quad (7.32)$$

Die grünen Terme beschreiben die Adsorption, die blauen Terme die Desorption. Die unterschiedlichen Reaktionen werden von den roten Termen beschrieben. Durch diese Reaktionsterme sind die vier Gleichungen untereinander gekoppelt. Daher können sie nicht isoliert betrachtet werden, sondern nur noch gemeinsam gelöst werden. Das Gleichungssystem 7.29 - 7.32 beschreibt die reine Oberflächenkinetik

⁷ α und β bezeichnen die beiden möglichen Reaktionspfade der Wasserbildung

der Wasserstoffoxidation auf der Platin (111) Oberfläche. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass dieses Modell auch für die hier verwendeten polykristallinen Oberflächen eine hinreichende Gültigkeit besitzt. Obwohl die einzelnen Gleichungen durch die exponentiellen Arrheniusanteile hochgradig nichtlinear sind, könnten sie zumindest prinzipiell durch numerisches Aufintegrieren über die Zeit bei gegebenem Anfangswertproblem gelöst werden.

Nicht berücksichtigt ist die Kinetik der Gasphase direkt über der katalytischen Oberfläche. Wenn die Oberflächenreaktionen hinreichend langsam verlaufen, ist dies auch durchaus zulässig, da die Konzentrationen der beteiligten Stoffe in der Gasphase kaum beeinflusst werden. In diesem Fall wird die Gesamtreaktion als kinetisch gehemmt bezeichnet. Sehr schnell ablaufende Reaktionen, die einen hohen Konsum der Reaktanden und eine schnelle Abgabe der Reaktionsprodukte aufweisen, beeinflussen die Stoffkonzentrationen in der Gasphase jedoch so stark, dass diese sich im Verlauf der Reaktion ändern. In diesem Fall muss die Kinetik der Gasphase berücksichtigt werden. Im Grenzfall ist die Reaktion auf der Oberfläche so schnell, dass alle in der Gasphase zur Verfügung stehenden Reaktanden, die auf der Oberfläche adsorbieren, sofort konsumiert werden. Die Versorgung mit weiterem „Brennstoff“ erfolgt ab jetzt durch Diffusion. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nun nicht mehr begrenzt durch die Kinetik der Oberfläche, sondern vom endlichen Massentransport zur Oberfläche. Eine solche Reaktion wird als diffusionsbegrenzt bezeichnet. Um auch diesen Fall modellieren zu können, wird das bestehende Reaktionsmodell der Wasserstoffoxidation im nächsten Abschnitt noch erweitert.

7.5.2 Die Gasdiffusion

Teilchendiffusion durch das 2. Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right) \quad (7.33)$$

$c = c(x,t)$ ist die zeit- und ortsabhängige Stoffkonzentration und D ist der Diffusionskoeffizient. Da D im weiteren Verlauf als konstant⁸ angenommen wird, vereinfacht sich Gleichung 7.33 zu:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x,t) \quad (7.34)$$

Gleichung 7.34 ist eine partielle Differentialgleichung. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Differentialgleichungen besitzen die partiellen kein generelles numerisches Lösungsverfahren. Dies führt dazu, dass diese Art von Gleichungen im Allgemeinen nicht durch einfaches Aufintegrieren gelöst werden können, da nicht einfach über zwei Variablen gleichzeitig integriert werden kann. Die am weitesten verbreitete Methode, diese Gleichungen dennoch numerisch zu lösen, ist die „Finite-Elemente-Methode“ (FEM). Im hier vorliegenden eindimensionalen Fall wird diese Methode auch als „Finite-Differenzen-Methode“ bezeichnet.

7.5.3 Die Finite-Differenzen-Methode

Die grundlegende mathematische Idee der FE-Methoden ist die Reduktion der partiellen Differentialgleichung auf ein Gleichungssystem von n gewöhnlichen Differentialgleichungen. Für das Lösen der Diffusionsgleichung 7.34 bedeutet das die Eliminierung der expliziten Ortsabhängigkeit $\partial^2 c / \partial x^2$ durch Diskretisierung. Zunächst wird der kon-

⁸Aufgrund der geringen Wasserstoffkonzentration kann der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffes als konstant, d.h. konzentrationsunabhängig angenommen werden.

tinuierliche Definitionsbereich der Konzentration $c(x, t)$ in n diskrete Knoten (Teilbereiche) $c_n(t)$ zerlegt.

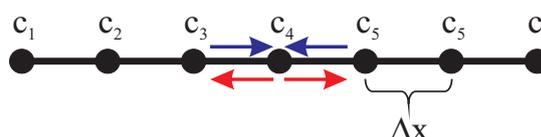


Abbildung 7.8: Illustration der Finite-Elemente-Methode (FEM) in einer Dimension

In jedem einzelnen Knoten wird $\partial^2 c / \partial x^2$ durch den zentralen Differenzenquotienten 2. Ordnung ersetzt. Für die Konzentration $c(t)$ in jedem Knoten n der Länge Δx gilt demnach:

$$\frac{\partial^2 c_n}{\partial x^2} = \frac{c_{n-1} - 2c_n + c_{n+1}}{(\Delta x)^2} \quad (7.35)$$

Gleichung 7.35 gilt für alle Knoten n_i aus Abbildung 7.8. Die blauen Elemente beschreiben hier den Zufluss an Konzentration aus den jeweils benachbarten Knoten. Auf der anderen Seite fließt aus jedem Knoten selbst auch Konzentration in die jeweils benachbarten Bereiche ab. Dieser Abfluss ist rot dargestellt. Eingesetzt in die Diffusionsgleichung (7.34) ergibt sich ein Gleichungssystem aus n linearen, gewöhnlichen Differentialgleichungen. Gleichung 7.36 zeigt dies am Beispiel von fünf Knoten.

$$\begin{pmatrix} \partial c_1 / \partial t \\ \partial c_2 / \partial t \\ \partial c_3 / \partial t \\ \partial c_4 / \partial t \\ \partial c_5 / \partial t \end{pmatrix} = \frac{D}{(\Delta x)^2} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix} \quad (7.36)$$

Auch hier beschreiben die blauen Matrixelemente den Zufluss aus den Nachbarbereichen, während der Abfluss eines Knotens rot dargestellt ist. Gleichung 7.35 gilt für alle Knoten n . Daher ist der innere Bereich der Kopplungsmatrix symmetrisch. Die erste und die letzte Zeile bilden jedoch eine Ausnahme. Aus Ihren Elementen berechnen sich die Konzentrationen für den ersten Knoten $c_1(t)$ und den letzten Knoten $c_n(t)$. Hier müssen praxisgerechte Randbedingungen eingesetzt werden.

7.5.4 Kopplung von Kinetik und Diffusion

Dirichlet Randbedingungen

Gleichungssystem 7.36 soll die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffkonzentrationen der Gasphase direkt über der Platinoberfläche beschreiben. Um das zu erreichen, müssen zunächst geeignete Randbedingungen gewählt werden. In hinreichend großer Entfernung zur Platinoberfläche wird die Gaskonzentration $c_1(t)$ nicht mehr vom Konsum der Oberfläche beeinflusst. Hier muss c konstant gehalten werden. Mathematisch wird das durch Nullsetzen aller Matrixelemente in der ersten Zeile erreicht, da dann gilt:

$$\partial c_1 / \partial t = 0 \quad \forall t \quad (7.37)$$

Unter diesen Bedingungen bleibt jede beliebige Anfangskonzentration des Knotens $c_1(t_0 = 0)$ in der Zeit erhalten. Physikalisch entspricht das einem unerschöpflichen Reservoir an Konzentration. Diese Art der Randbedingungen werden Dirichlet Randbedingungen genannt.

Neumann Randbedingungen

Für den letzten Knoten $c_n(t)$, der die Konzentration direkt über der Platinoberfläche beschreiben soll, muss physikalische Teilchenerhaltung sichergestellt werden. Dies wird mathematisch durch Neumann

Randbedingungen erreicht. Dabei wird der Konzentrationsstrom von dem letzten Knoten n zum Knoten $n - 1$ gleich dem entgegengesetzten Konzentrationsstrom von $n - 1$ nach n gesetzt. Für Gleichung 7.36 bedeutet das:

$$\partial c_5 / \partial t = \frac{D}{(\Delta x)^2} \cdot (c_4(t) - c_5(t)) \quad (7.38)$$

Kopplung an die Gasphase

Das Gleichungssystem 7.29 - 7.32 beschreibt für sich genommen nur die Kinetik der Wasserstoffoxidation auf einer Platinoberfläche. Um den Massentransport in der Gasphase zu berücksichtigen, müssen die Gleichungen mit der Diffusionsmatrix 7.36 gekoppelt werden. Die Kopplung wird durch eine Modifikation von Gleichung 7.38, d.h. durch Modifikation der letzten Zeile in Gleichung 7.36 erreicht. $c_5(t)$ beschreibt die Konzentration direkt über der Oberfläche. Von hier werden adsorbierende Teilchen an die Oberfläche abgegeben und desorbierende Teilchen werden aufgenommen. Aus Gleichung 7.38 wird somit:

$$\partial c_5 / \partial t = \frac{D}{(\Delta x)^2} \cdot (c_4(t) - c_5(t)) - (A_X(\Theta_X) + D_X(\Theta_X)) \quad (7.39)$$

Eingesetzt in Gleichung 7.35 ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} \partial c_1 / \partial t \\ \partial c_2 / \partial t \\ \partial c_3 / \partial t \\ \partial c_4 / \partial t \\ \partial c_5 / \partial t \end{pmatrix} = \frac{D}{(\Delta x)^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ D_X - A_X \end{pmatrix} \quad (7.40)$$

Dieses Gleichungssystem beschreibt das „Diffusionsfeld“ über der Platinoberfläche. Auf der anderen Seite muss auch das Gleichungs-

system 7.29 - 7.32 modifiziert werden. Die konstanten Partialdrücke P_x müssen durch die in Gleichung 7.40 berechneten Partialdrücke $P_x[c_5(t)]$ ersetzt werden. Im Prinzip muss für jede an der Reaktion beteiligte Spezies X ein Diffusionsfeld 7.36 erstellt werden und entsprechend Gleichung 7.39 durch geeignete Modifikation der Randbedingungen mit den kinetischen Gleichungen 7.29 - 7.32 gekoppelt werden.

In dieser Arbeit werden Wasserstoffkonzentrationen von maximal 4 % in synthetischer Luft verwendet, d.h. auf ein Wasserstoffteilchen kommen mindestens fünf Sauerstoffteilchen. Hinzu kommt, dass Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis $H : O = 2 : 1$ verbraucht werden. Daher ändern selbst sehr hohe Reaktionsraten die Sauerstoffkonzentration über der Platinoberfläche nur unwesentlich, da der Wasserstoff weit im Voraus knapp zu werden beginnt und so die Reaktionsgeschwindigkeit drosselt. Aus diesem Grund darf der Sauerstoffgehalt in der Gasphase als konstant angenommen werden, d.h. nur für den Wasserstoff muss ein Diffusionsmodell erstellt werden.

7.5.5 Die Reaktionswärme

Die Wasserstoffoxidation ist insgesamt eine stark exotherme Reaktion, bei der 571,6 kJ/mol Energie frei werden. Bei einer sehr schnellen Reaktion auf der Platinoberfläche kann sich diese zumindest lokal stark erwärmen. Die Temperatur ist für die Kinetik der Reaktion ein kritischer Parameter, daher muss die frei werdende Reaktionswärme im Modell berücksichtigt werden. Die momentane Temperatur der Platinoberfläche während der katalytischen Wasserstoffoxidation bestimmt sich aus dem Gleichgewicht von erzeugter Reaktionswärme und dem Wärmeverlust an die Umgebung. Die Reaktionswärme ist abhängig von der Menge des umgesetzten Wasserstoffes. Der Wärmeverlust kann, wie der Massentransport in der Gasphase, durch das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben werden. Hierzu wird D in Gleichung 7.34 durch den Temperaturdiffusionskoeffizienten α ersetzt.

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \quad (7.41)$$

λ ist hier die Wärmeleitfähigkeit, c_p ist die spezifische Wärmekapazität und ρ ist die Dichte. Die weitere Berechnung erfolgt analog zum Massentransport. Lediglich die Kopplung an die kinetischen Gleichungen 7.29 bis 7.32 findet nicht direkt statt. Wie im nächsten Abschnitt zu lesen ist, wird das Wärmeproblem parallel zu der Oberflächenkinetik verarbeitet.

7.5.6 Numerische Umsetzung der Kinetik

Die beiden Gleichungssysteme 7.29 - 7.32 und 7.40 verschmelzen durch ihre Kopplung miteinander. Das resultierende System besteht aus $n + 4$ gekoppelten, nichtlinearen, aber gewöhnlichen Differentialgleichungen. Sie beschreiben die vollständige⁹ Reaktionskinetik der Wasserstoffoxidation auf einer Platin(111) Oberfläche, inkl. Massentransport, Adsorption und Desorption. Noch nicht berücksichtigt ist die Wärmebalance. n steht für Anzahl der Teilbereiche (Knoten), in die die Gasphase über der Oberfläche zerlegt wurde. Alle hier gezeigten Rechnungen wurden mit $n = 20$ durchgeführt. Insgesamt wurde eine Diffusionsstrecke von 5 mm simuliert, d.h. für einen einzelnen Knoten gilt: $\Delta x = 250 \mu\text{m}$.

Die noch fehlende Reaktionswärme und ihr Abtransport könnten theoretisch in gleicher Weise wie der Massentransport in dieses Gleichungssystem integriert werden. Das Lösung dieser T - abhängigen Gleichungen erwies sich jedoch als äußerst instabil, d.h. die Integration über die Zeit zeigte eine nur ungenügende Konvergenz. Ursache dafür ist die Variation des Parameters T selbst in den Reaktionsgleichungen.

⁹Im Rahmen der benutzten Näherungen

T geht dort, anders als der Partialdruck, exponentiell ein und kann bereits durch kleine Schwankungen die Arrheniusterme um Größenordnungen ändern. Um die Wärmeproblematik dennoch berücksichtigen zu können, wurde der Wärmetransport in einem gesonderten Differentialgleichungssystem analog zu den Gleichungen 7.36 beschrieben und parallel gelöst. Abbildung 7.9 verdeutlicht den Ablauf der Simulationen in einem Blockdiagramm. Simuliert wurde mit Matlab 2008a.

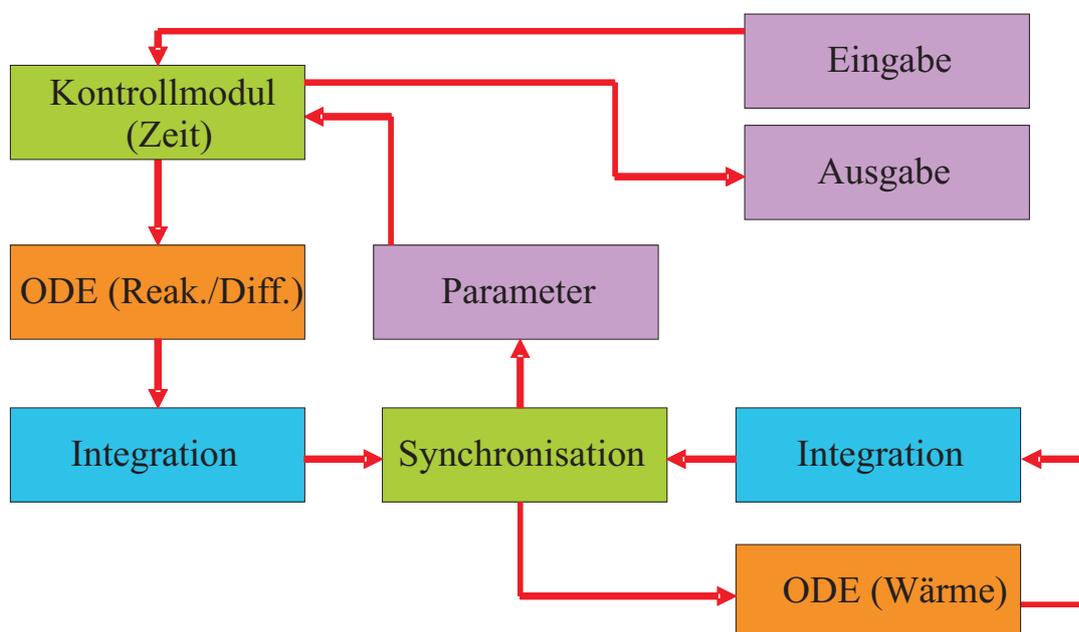


Abbildung 7.9: Blockschaltbild der Simulation in Matlab

Kern des Programms ist das Kontrollmodul. Dieses Modul nimmt die Simulationsparameter entgegen und parametrisiert damit das erste Differentialgleichungssystem (Reaktionskinetik). Dieses wird, gesteuert vom Kontrollmodul, durch eine Variation des BDF-Verfahrens¹⁰ mit variabler Schrittweite gelöst. Genauere Details zu diesem Verfahren finden sich in der Fachliteratur [81, 82]. Das Kontrollmodul hat die Möglichkeit, diesen Integrationsprozess zu jedem beliebigen Simula-

¹⁰Engl.: BDF, Backward Differentiation Formulas

tionszeitpunkt anzuhalten und die Simulationsumgebung zu ändern, indem es das Differentialgleichungssystem neu parametrisiert und erneut den Integrator startet. Die zeitliche Kontrolle ist wichtig, wenn reale experimentelle Abläufe simuliert werden sollen, z.B. wenn der Wasserstoffpuls startet oder sich einfach die Wasserstoffkonzentration ändert. Die Beschreibung des Wärmeproblems findet in einem gesonderten Gleichungssystem statt. Deswegen wird die Integration des ersten Gleichungssystems (Reaktionskinetik und Massentransport) periodisch durch ein Synchronisationsmodul unterbrochen. Dieses Modul nimmt eine gemittelte Reaktionsrate entgegen, berechnet daraus die Wärmeentwicklung und parametrisiert damit das zweite Differentialgleichungssystem (Reaktionswärme und Temperaturdiffusion) für die vergangene Simulationszeit. Dieses wird ebenfalls durch Aufintegrieren numerisch gelöst. Die neuen Temperaturwerte werden anschließend durch das Synchronisationsmodul verarbeitet und an das Kontrollmodul gesendet. Dieses parametrisiert das erste Gleichungssystem mit den neuen Temperaturwerten. Anschließend beginnt der nächste Simulationsschritt.

7.6 Ergebnisse - Die Ursache der Drift

Zuerst wurde das Verhalten der Platinoberfläche bei Raumtemperatur simuliert. Diese Simulation besteht aus drei Abschnitten. Zunächst wird eine Periode von 30 Minuten simuliert, in der die Platinoberfläche nur synthetischer Luft ausgesetzt ist. Im zweiten Abschnitt wird eine Wasserstoffkonzentration von 2 % modelliert (15 Minuten). Der dritte Abschnitt simuliert wieder ausschließlich die Exposition von synthetischer Luft. Die simulierte relative Luftfeuchte betrug 30 %. Abbildung 7.10 zeigt die simulierte Austrittsarbeitsänderung im direkten Vergleich mit experimentell ermittelten Daten¹¹.

¹¹Aufgenommen mittels Kelvinsonde bei 25 °C, 30 Prozent r.F.

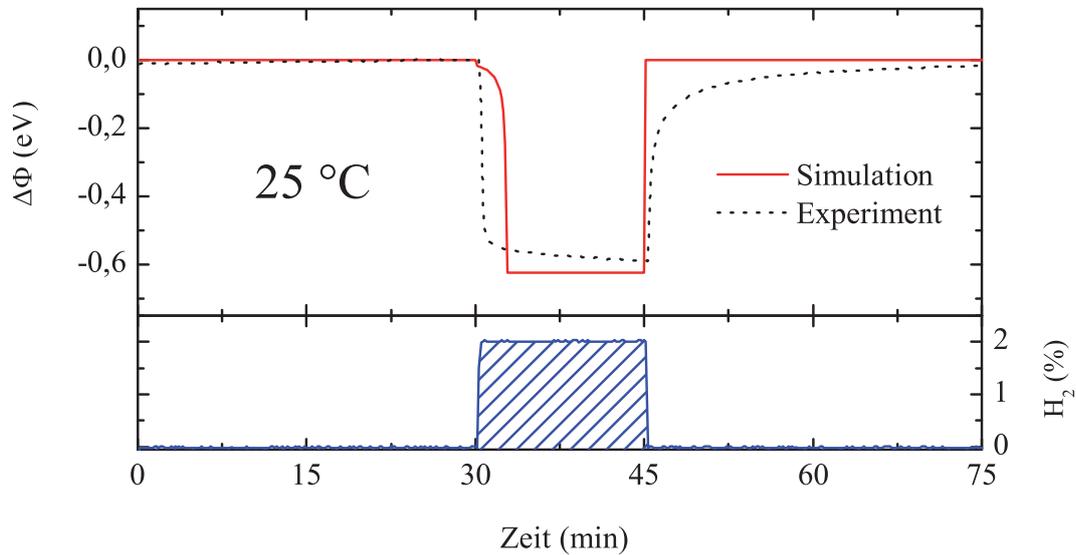


Abbildung 7.10: Austrittsarbeitsänderung von Platin bei Raumtemperatur: Vergleich der experimentellen Daten mit der kinetischen Simulation

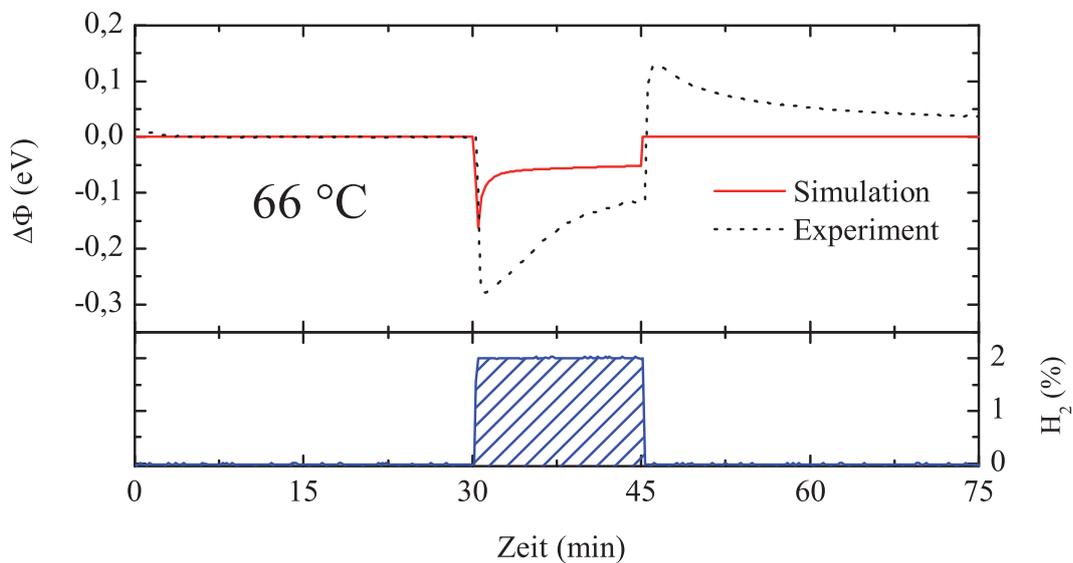


Abbildung 7.11: Austrittsarbeitsänderung von Platin bei 66 °C: Vergleich der experimentellen Daten mit der kinetischen Simulation

Die absolute Änderung der Austrittsarbeit wird mit ca. -600 meV sehr gut wiedergegeben. Das zeitliche Verhalten zeigt ebenfalls nur kleinere Abweichungen. Während die Austrittsarbeit sich in der Realität innerhalb weniger Sekunden verringert, errechnet die Simulation einen geringen zeitlichen Verzug zwischen dem Start der Wasserstoffexposition und einer signifikanten Änderung von Φ . Nach dem „Abschalten“ des Wasserstoffes ist das Verhalten genau umgekehrt. Hier kehrt die simulierte Austrittsarbeit sehr viel schneller wieder in den Ausgangszustand zurück, als es im Experiment beobachtet wird. Die genauen Ursachen werden im nächsten Abschnitt dargelegt. Zunächst soll jedoch ein Blick auf ein Simulationsergebnis bei einer Temperatur geworfen werden, bei der die Austrittsarbeit bereits eine Rückdrift zeigt.

Wie in Abbildung 7.11 dargestellt, wird auch die Rückdrift von der Simulation zumindest qualitativ sehr gut erfasst. Die Austrittsarbeitsänderung wird hier zu klein berechnet und auch das Überschwingen am Ende der Wasserstoffexposition wird nicht richtig wiedergegeben. Das benutzte Modell bestimmt $\Delta\Phi$ gemäß Gleichung 7.3 aus der Oberflächenbedeckung des Platins mit Wasser- und Sauerstoff. Diese sind für beide Temperaturen in Abbildung 7.12 gegenübergestellt.

T = 25 °C

Vor und nach dem Wasserstoffpuls ist die simulierte Platinoberfläche synthetischer Luft ausgesetzt. Hierbei wird stillschweigend vorausgesetzt, dass der Stickstoff keinerlei Wechselwirkung mit der Platinoberfläche zeigt. Die vorhandenen 21 % Sauerstoff hingegen sorgen für eine konstant hohe Bedeckung der Oberfläche mit atomarem Sauerstoff. Die Sauerstoffbedeckung (θ) ist in Abbildung 7.12 auf die zu erwartende maximale Bedeckung von 0,25 Monolagen [75, 76] normiert angegeben. Unmittelbar nach dem Einsetzen des Wasserstoffflusses, beginnt dieser auf der Oberfläche zu adsorbieren, da noch genügend freie Ad-

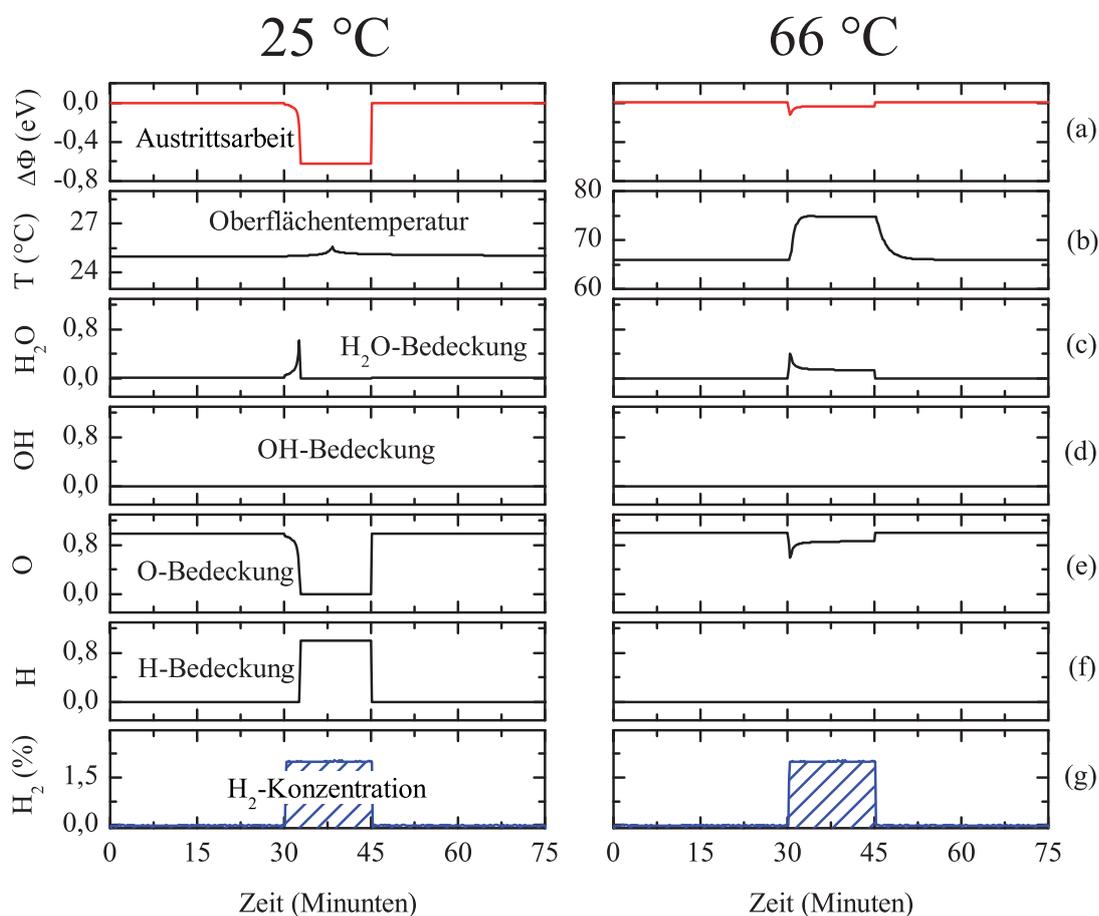


Abbildung 7.12: Vergleich der Simulationsergebnisse vor (links) und nach (rechts) der katalytischen Entzündung: (a) Austrittsarbeit, (b) Oberflächentemperatur, (c) Wasserbedeckung, (d) Hydroxylbedeckung, (e) Sauerstoffbedeckung, (f) Wasserstoffbedeckung und (g) verursachende Wasserstoffkonzentration

sorptionsplätze vorhanden sind. Zu diesem Zeitpunkt bildet sich noch keine Wasserstoffbedeckung (f) aus. Dem adsorbierenden Wasserstoff steht zunächst eine hohe Sauerstoffbedeckung gegenüber. Der Wasserstoff wird direkt nach der Adsorption durch die Reaktion mit den gebundenen Sauerstoffatomen und später auch mit OH-Molekülen wieder abgebaut. Durch diesen Prozess sinkt allmählich die Sauerstoff-

bedeckung und damit auch die Austrittsarbeit. Während dieser Phase kommt es zu einer temporären Bedeckung mit dem finalen Reaktionsprodukt Wasser.

Ist eine kritische Sauerstoffbedeckung unterschritten, kann sich der Wasserstoff dank seiner deutlich höheren Sättigungsbedeckung gegenüber dem Sauerstoff durchsetzen und die Platinoberfläche vollständig bedecken. Aufgrund der nun fehlenden freien Adsorptionsplätze kann kein weiterer Sauerstoff mehr adsorbieren und die Oberflächenreaktion kommt zum Erliegen. Die Wasserstoffbedeckung bleibt dadurch während der gesamten Exposition stabil. Aus diesem Grund ist auch $\Delta\Phi$ bzw. Φ während dieser Zeit stabil. Durch den vollständigen Abbau der Sauerstoffbedeckung und die hohe Wasserstoffbedeckung kommt es zu der großen Änderung von $\Delta\Phi$. Zum einen verringert sich die Austrittsarbeit durch den Abbau des Sauerstoffes und zum anderen sinkt $\Delta\Phi$ durch die steigende Bedeckung mit den Wasserstoffatomen. Nach Abschalten des Wasserstoffpulses stellt sich nach wenigen Sekunden die natürliche Sauerstoffbedeckung von ca. 0,25 Monolagen wieder ein (in der Simulation) und der auf der Oberfläche gebundene Wasserstoff wird durch Reaktion und Desorption abgebaut. Dadurch steigt die Austrittsarbeit wieder auf den ursprünglichen Wert zurück.

T = 66 °C

Bei einer Temperatur von 66 °C kommt es, wie in Abbildung 7.11 dargestellt, während der Wasserstoffexposition zu einer starken Rückdrift. Diese Rückdrift wird qualitativ auch durch die Simulation erfasst. Vor der Wasserstoffexposition ist die Situation auf der Platinoberfläche der Situation bei 25 °C sehr ähnlich. Die Platinoberfläche weist eine gesättigte Sauerstoffbedeckung auf. Nach Beginn des Wasserstoffpulses adsorbiert dieser zunächst wieder auf den noch freien Plätzen auf der Platinoberfläche. Es kommt zur Oberflächenreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff. Wie in Abbildung 7.12 (rechts) zu erkennen ist,

kann sich der Wasserstoff bei dieser Temperatur nicht mehr gegen den Sauerstoff durchsetzen und die Oberfläche bleibt sauerstoffdominiert. Dies hat zwei Gründe: Zum einen beginnt der Wasserstoff bei dieser Temperatur durch seine relativ geringe Desorptionsenergie bereits langsam von alleine zu desorbieren. Auf die Sauerstoffdesorption hingegen hat die erhöhte Temperatur fast keinen Einfluss, da die Desorptionsenergie des Sauerstoffes ungleich höher ist. Dem Sauerstoff stehen unter diesen Bedingungen wieder mehr freie Adsorptionsplätze zur Verfügung. Sauerstoff kann nun, anders als bei 25 °C, adsorbieren und steht somit für eine Reaktion zur Verfügung. Insbesondere kommt es nicht zu einer Wasserstoffpassivierung der Oberfläche.

Zum anderen resultiert die Oberflächendominanz des Sauerstoffes bei dieser Temperatur aus der, jetzt stark erhöhten Reaktionsrate. Dadurch werden soviel Wasserstoff- und Sauerstoffteilchen durch die Oberfläche konsumiert, dass deren Transport durch die Gasphase hin zur Oberfläche ein limitierender Faktor wird. Trotz dessen höheren Diffusionsvermögens gilt das zunächst nur für den Wasserstoff, denn auf 2 % Wasserstoff kommen in der Gasphase 21 % Sauerstoff, d.h. die Reaktanden stehen sich im Verhältnis von 1:21¹² gegenüber. Die Reaktion auf der Oberfläche verläuft nun so schnell, dass die Wasserstoffkonzentration unmittelbar über der Oberfläche durch den hohen Konsum sinkt. Es bildet sich ein Konzentrationsgradient aus und der konsumierte Wasserstoff muss durch Diffusion nachgeliefert werden. Abbildung 7.13 zeigt den zeitlichen und räumlichen Konzentrationsverlauf¹³ über der Platinoberfläche. Die anfängliche Konzentration von 2 % nahe der Oberfläche nimmt sehr schnell ab, bis sich schließlich ein Gleichgewicht einstellt.

Insgesamt „sieht“ die Platinoberfläche dadurch eine kleinere Wasserstoffkonzentration, als die eigentlichen 2 %. Daraus resultiert die

¹²Folgend aus der Stöchiometrie der Reaktion: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

¹³Für eine eindimensionale Wasserstoffsäule, in 20 diskreten Bereichen

erneute Erhöhung der Sauerstoffbedeckung nach dem anfänglichen Abfall, da nun durch den begrenzten Wasserstoff auch weniger Sauerstoff auf der Oberfläche verbraucht wird. Die Oberflächenbedeckung ist, anders als bei 25 °C, während der Wasserstoffexposition nicht stabil. Insbesondere zeigt die Sauerstoffbedeckung nach einem anfänglichen Minimum ein Rückdriftverhalten. Da sich die Wasserstoffbedeckung während der gesamten Zeit nicht ändert (nicht vorhanden ist), resultiert die Änderung der Austrittsarbeit bei dieser Temperatur ausschließlich aus der Änderung der Sauerstoffbedeckung (s. Gl. 7.3). **Letztendlich ist dies die Ursache für die beobachtete Rückdrift, die einen Einsatz von Platin oberhalb von ca. 60 °C unmöglich macht.**

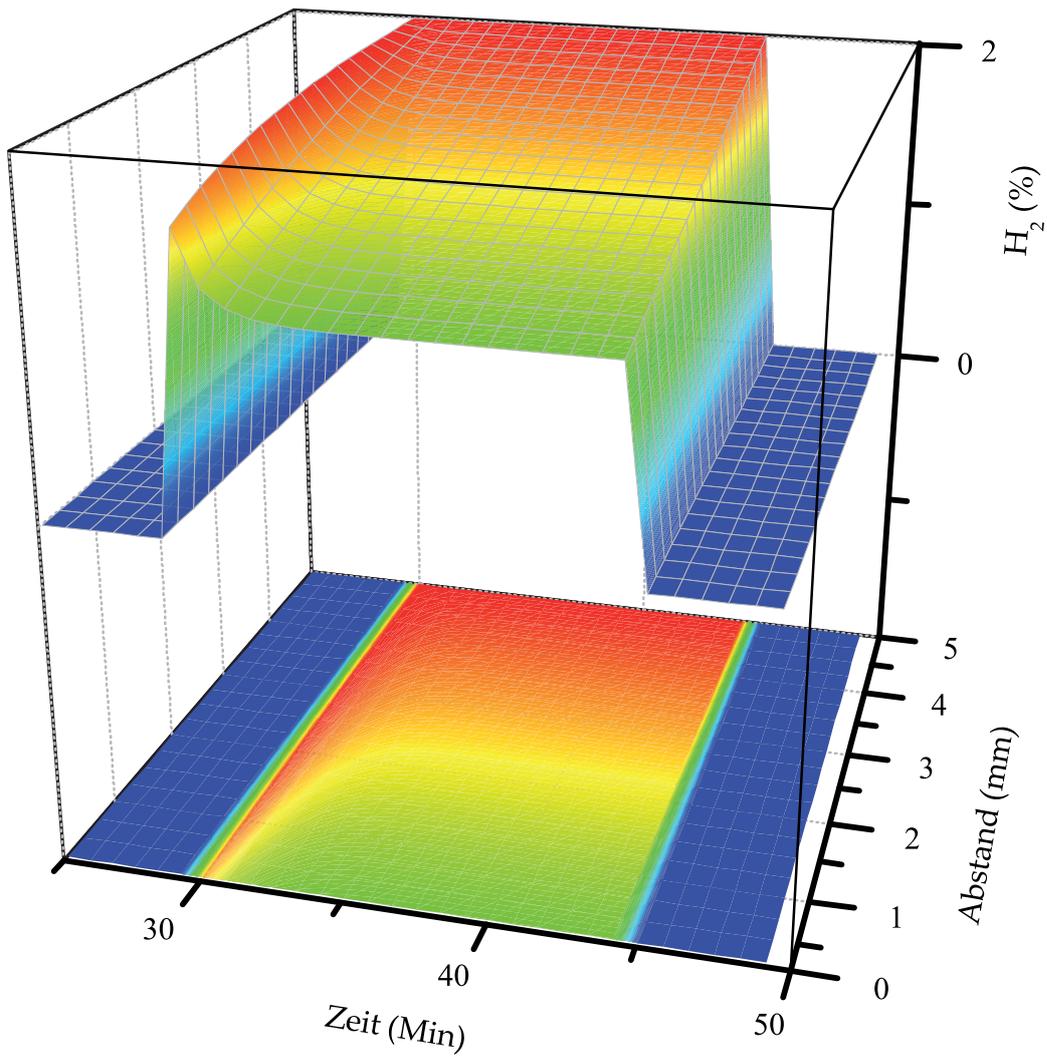


Abbildung 7.13: Simulationsergebnis bei $T = 66\text{ }^{\circ}\text{C}$: Verteilung der Wasserstoffkonzentration über der Platinoberfläche in Abhängigkeit von Zeit und Abstand zur Oberfläche.

Kapitel 8

Stabilisierung der Platinschicht

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, kann Platin als sensitive Schicht in SG-FETs zur Wasserstoffdetektion nur bei Temperaturen unterhalb von 60 °C eingesetzt werden. Über dieser kritischen Temperatur wird das Sensorsignal (die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$) instabil und damit die Wasserstoffdetektion unmöglich. Durch eine numerische Simulation konnte die zu schnell ablaufende katalytische Wasserstoffoxidation als Ursache für dieses Driftverhalten identifiziert werden.

Wie zweifelsfrei aus den durchgeführten Simulationen zu entnehmen ist, müssen die wasserbildenden Reaktionen verlangsamt werden, um eine Stabilisierung der Platinschicht zu erreichen. Zu diesem Zweck wurden einige reine Platinvariationen und verschiedene platinenthaltende Schichten hergestellt und hinsichtlich ihrer Wasserstoffreaktion untersucht. Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die untersuchten Materialsysteme und zeigt den Einfluss der Modifikationen auf die katalytische Wasserstoffoxidation an ausgewählten Beispielen.

8.1 Platinvariationen

Zunächst wurden „reine“ Platinfilme mit verschiedenen Schichtdicken und durch verschiedene Präparationsmethoden hergestellt. Im Hinblick auf das Driftverhalten wurden folgende Parameter variiert:

- **Schichtdicke:** 10 nm bis 2 μm
- **Abscheidungsverfahren:** Sputtern und thermisches Verdampfen
- **Substrate:** Si (n,p,(100),(111)), Au / Keramik, ohne Substrat

Keiner der variierten Parameter zeigte einen fundamentalen Einfluss auf das Driftverhalten bzw. die Stabilität der Platinoberfläche. Im stabilen Bereich (unterhalb einer Temperatur von 60 °C) zeigten sich Unterschiede in der Signalhöhe und der Ansprechzeit. Oberhalb von etwa 60 °C konnte bei allen getesteten Schichten die katalytische Rückdrift beobachtet werden. Das führt zu der Vermutung, dass es unter atmosphärischen (realen) Bedingungen vor allem die Platinoberfläche ist, die für die Adsorptionskinetik und die damit verbundenen Austrittsarbeitsänderungen verantwortlich ist. Sowohl das Platinvolumen, als auch die genaue Oberflächentextur, welche von jedem der drei Parameter beeinflusst wird [66], spielen im Hinblick auf die Rückdrift nur eine untergeordnete Rolle. So können auch diese Platinvariationen bei erhöhten Temperaturen nicht in einem SG-FET eingesetzt werden.

8.2 Mehrelementfilme

Im nächsten experimentellen Schritt wurde der Einfluss von Fremdelementen auf die sensitive Platinschicht untersucht. Wie schon zuvor, war es das Ziel, einen sensitiven Film herzustellen, der oberhalb von 60 °C eine stabile Reaktion auf Wasserstoff aufweist. Die untersuchten Systeme lassen sich in drei Kategorien einteilen:

- (a) homogene Platinlegierungen
- (c) heterogene Schichtsysteme und
- (c) photolithographisch strukturiertes Platin - Metall(oxid)

Die einzelnen Systeme unterscheiden sich in der Art, wie das Fremdmaterial mit dem Platin kombiniert wurde (s. Abb. 8.1).

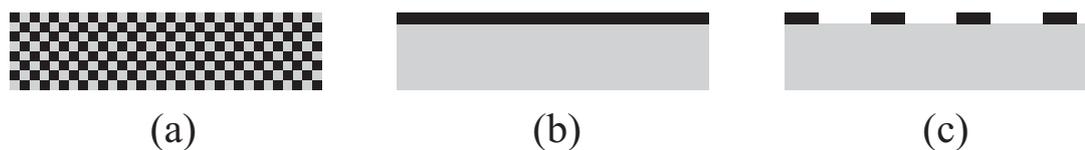


Abbildung 8.1: Illustration der modifizierten Platinfilme: (a) Legierungen, (b) heterogene Schichtsysteme und (c) Strukturierte Schichtsysteme

Alle drei Modifikationen zielen auf eine Verringerung der Oberflächenreaktionsrate ab: (a) die Platinlegierungen durch die geringere Flächendichte der katalytisch aktiven Oberflächenplätze, (b) die heterogenen Schichtsysteme durch eine Verringerung der zur Verfügung stehenden Reaktanden (vor allem Sauerstoff) und (c) die strukturierten Oberflächen durch eine rein geometrische Verkleinerung der katalytisch aktiven Fläche. Im Verlauf dieser Arbeit wurden verschiedene Materialien in verschiedenen Konzentrationen mit Platin kombiniert. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst und nach Sensitivität, Stabilität und Haltbarkeit bewertet. Eine Auswahl der wichtigsten Präparationsmethoden wird in Anhang B beschrieben. Um eine kurze Übersicht zu geben, werden die rot dargestellten Schichten im Folgende genauer vorgestellt.

SYSTEM	SENSITIVITÄT	STABILITÄT	HALTBARKEIT	GESAMT
Legierungen				
Pt/Au	+	++	-	×
Pt/Cu	++	-	+	×
Pt/CuO	+	++	-	×
Pt/Rh	+	-	+	×
Pt/RhO	++	++	-	×
Pt/Ag	-	+	+	×
Schichtsysteme				
Pt - Al	-	?	?	×
Pt - Al ₂ O ₃	-	?	?	×
Pt - SnO ₂	o	++	-	×
Pt - Si	-	?	?	×
Pt - SiO ₂	-	?	?	×
Pt - Ag	o	+	-	×
Pt - Au	-	?	?	×
Pt - Ti	-	?	?	×
Pt - TiN	+	+	-	×
Strukturen				
Pt + Cu	+	++	+	✓
Pt + Ag	+	++	++	✓
Pt + Sn	+	-	?	×
Pt + Au	+	-	?	×
Pt + Ti	+	-	?	×
Pt + Al	+	-	?	×
Si + Pt	+	-	?	×

Tabelle 8.1: Übersicht der wichtigsten untersuchten Materialsysteme

8.3 Legierungen: PtRh / PtRhO₂

Die Platin-Rhodium-Proben wurden von der Firma Heraeus¹ bereitgestellt. Die Schichten wurden durch thermisches Verdampfen auf einem Keramikträger abgeschieden. Es wurden Platinproben mit 2 verschiedenen Rhodiumkonzentrationen untersucht: 0,2 % und 1,4 %.

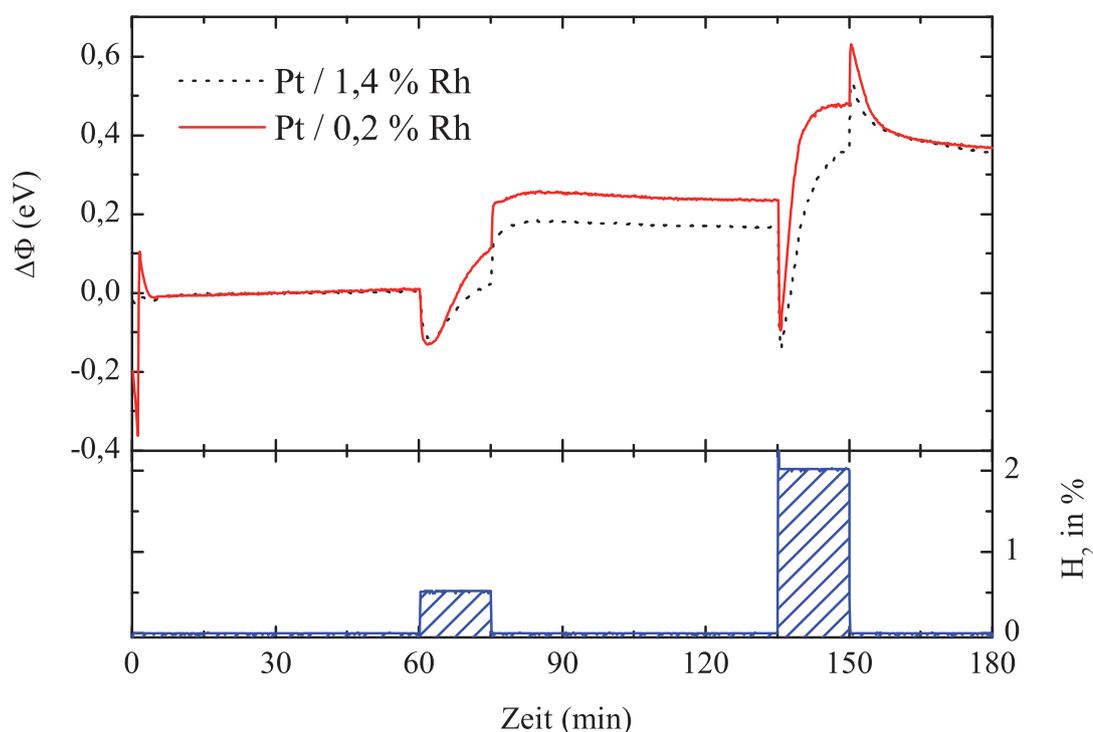


Abbildung 8.2: Austrittsarbeitsänderungen der Rhodium-dotierten Platinschichten unter Wasserstoffexposition

Abbildung 8.2 zeigt die resultierenden Austrittsarbeitsänderungen, aufgenommen mittels Kelvinsonde bei einer Temperatur von 75 °C. Beide Rhodiumkonzentrationen führen nicht zu einer Unterdrückung der katalytischen Rückdrift. Die höhere Rhodiumkonzentration verlangsamt den Driftprozess etwas stärker, jedoch nicht genügend, um

¹Heraeus Holding GmbH, Hanau, Deutschland

Wasserstoffkonzentrationen anhand der Austrittsarbeit bestimmen zu können. Gleiches gilt für die getesteten Platin-Kupferlegierungen. Wie sich im Verlauf dieser Arbeit zeigte, verändert sich diese Situation jedoch grundlegend, wenn die Proben hoher Temperatur unter Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt werden². Abbildung 8.3 zeigt die Reaktion der Rh-Pt Schicht nach diesem Temperaturschritt.

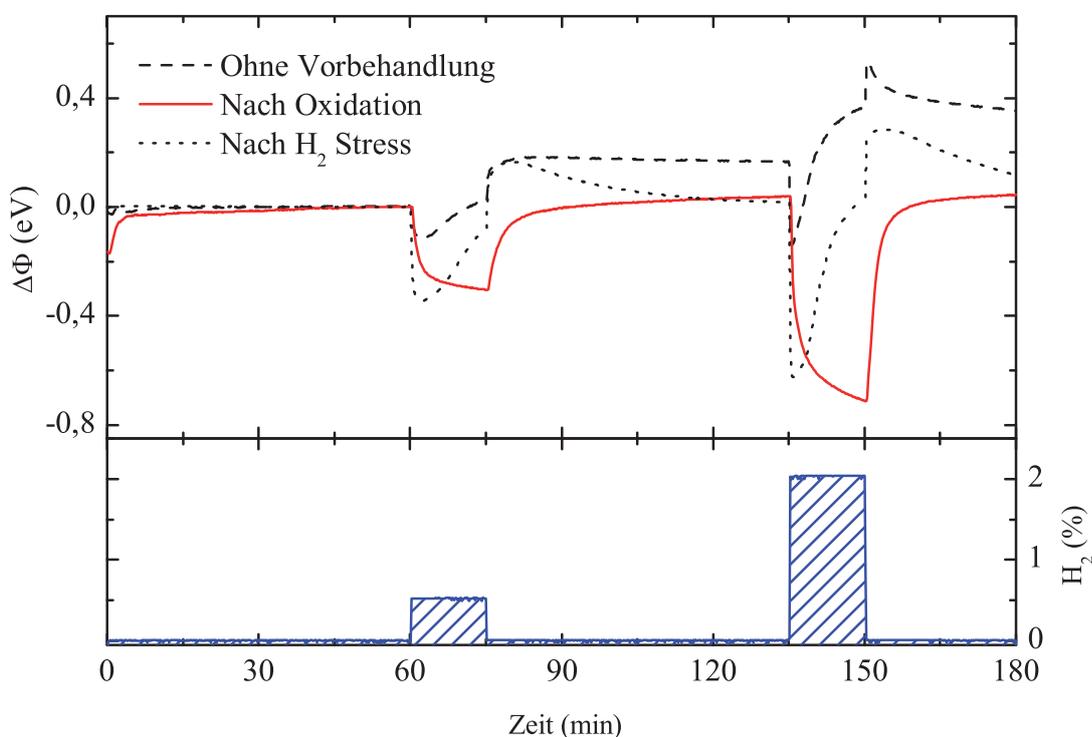


Abbildung 8.3: Austrittsänderungen einer oberflächenoxidierten Rhodium-dotierten Platinschicht unter Wasserstoffexposition, aufgenommen bei 75 °C

Die Austrittsänderung zeigt bei 75 °C ein stabiles Verhalten, d.h. die Rückdrift wurde erfolgreich unterdrückt. Diese Stabilisierung ist jedoch kein andauernder Effekt. Nach etwa einem Tag unter Wasser-

²60 Minuten, 800 °C, Probe: 1,4 % Rhodium

stoffexposition³ beginnt die Rückdrift erneut einzusetzen. Ein erneuter Temperaturschritt in Sauerstoff stabilisiert die Schicht wieder. Ein gleicher Temperaturschritt unter Argonatmosphäre zeigt keine stabilisierende Wirkung. Dies legt folgende Vermutung nahe:

Der Temperaturschritt unter Sauerstoff führt zu einer Oberflächenoxidation des Rhodiumanteils. Das Platin selbst kann aufgrund seines edlen Charakters unter diesen Bedingungen nicht oxidieren. Das entstandene Rhodiumoxid unterdrückt die katalytische Wasserstoffoxidation auf der Oberfläche soweit, dass dadurch die Wasserstoffbedeckung der Oberfläche nicht merklich verringert wird, d.h. die Austrittsleistungsänderung durch die Wasserstoffexposition ist stabil. Die Situation ist vergleichbar mit reinem Platin bei Raumtemperatur. Auf welche Weise das Rhodiumoxid genau in die Oberflächenkinetik eingreift, ist unklar. Denkbar wären aber z.B. eine Dämpfung der Sauerstoffadsorption oder eine direkte Verlangsamung der Oberflächenreaktion, etwa durch Verringerung der Oberflächenmobilität des Sauerstoffs oder des Wasserstoffs.

Auch die begrenzte Dauer der Stabilisierung wäre in diesem Modell erklärbar. Die Wasserstoffadsorption auf Platin ist in den relevanten Temperaturbereichen dissoziativ, d.h. der auf der Oberfläche gebundene Wasserstoff liegt in atomarer und damit in einer sehr reaktionsfreudigen Form vor:



Die Wasserstoffatome reagieren nun mit dem Rhodiumoxid und reduzieren dieses unter Wasserbildung:



Ist das Rhodiumoxid vollständig zu Rhodium reduziert, so verschwindet auch die stabilisierende Wirkung. Ähnliche Redoxreaktio-

³2 % H₂ in synthetischer Luft, 75 °C

nen durch Anwesenheit von Platin und Wasserstoff sind auch für andere Metalle bekannt [83, 84]. Derselbe Mechanismus wird auch für Platin-Kupfer-Verbindungen beobachtet. In reiner Form stabilisiert auch ein hoher Kupferanteil von bis zu 42 % im Platin die Reaktion auf Wasserstoff nicht. Unterzieht man jedoch eine Platin-Kupfer-Probe einem Temperaturschritt in sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder setzt sie Ozon aus, wird die Rückdrift der Austrittsarbeitsänderung unter Wasserstoffexposition vollständig unterdrückt. Doch wie im Fall von Rhodium verschwindet die stabilisierende Wirkung nach längeren Wasserstoffexpositionen.

8.4 Heterogene Schichtsysteme

Die zweite Möglichkeit Platin und ein Fremdmaterial zu kombinieren, sind heterogene Schichtsysteme. Dazu wird eine geschlossene Schicht eines Fremdmaterials auf die aktive Platinschicht gebracht. Während dieser Arbeit wurden mehrere verschiedene Materialsysteme hinsichtlich ihrer Wasserstoffreaktion untersucht (siehe Tabelle 8.1). Über alle getesteten Proben wurden zwei grundlegend verschiedene Wasserstoffreaktionen beobachtet. Entweder zeigten die Schichtsysteme keine oder fast keine Reaktion mehr auf eine Wasserstoffexposition, waren also „blind“. Oder die Wasserstoffexpositionen führten zu integrierenden Austrittsarbeitsänderungen, waren also nicht reversibel. Abbildung 8.4 zeigt den ersten Fall exemplarisch am Beispiel einer dünnen Aluminiumoxidschicht⁴ auf dem Platin.

Selbst eine Schichtdicke von nur 3 nm des Oxides führt zu einer fast vollständigen Unterdrückung der Austrittsarbeitsänderung. Offensichtlich sind die Wasserstoffmoleküle nicht in der Lage, diese dünne Schicht zu durchdringen. D.h. es kann keine Adsorption stattfinden.

⁴Reaktiv gesputtert, TU München

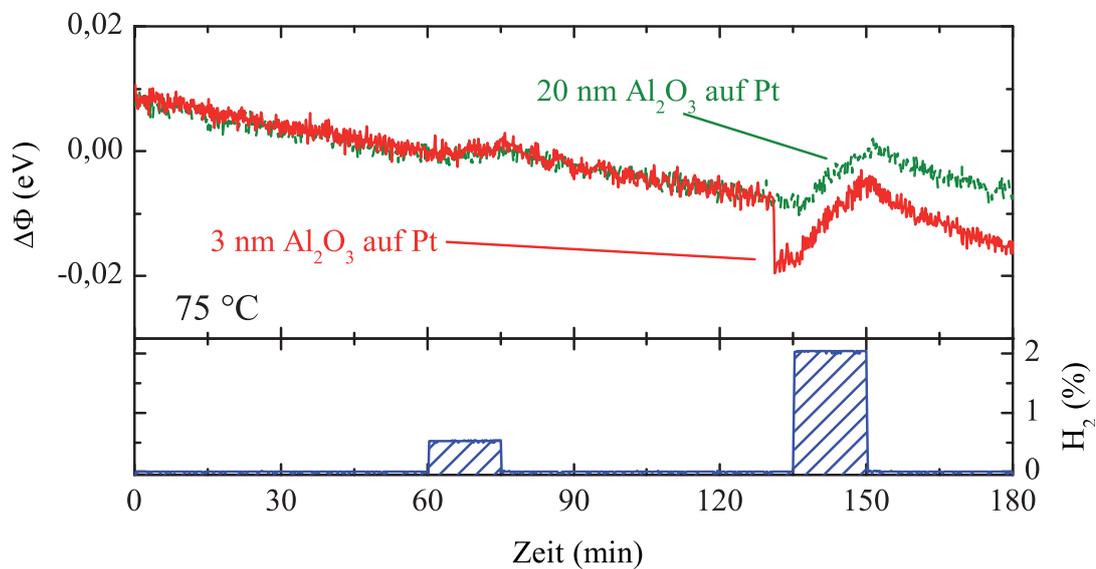


Abbildung 8.4: Beispiel für passivierende Systeme: Austrittsarbeitsänderungen eines heterogenen Al₂O₃-Pt Schichtsystems

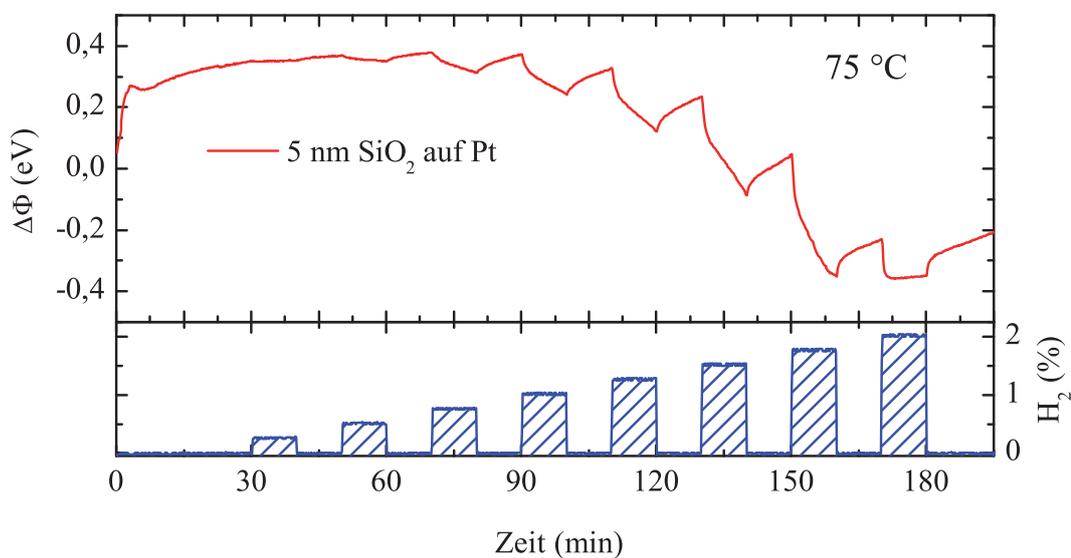


Abbildung 8.5: Beispiel für integrierende Systeme: Austrittsarbeitsänderungen eines heterogenen SiO₂-Pt Schichtsystems

Eine ähnliche Wirkung haben dünne Schichten aus Aluminium, Silber, Gold und Titan.

Ein anderes Verhalten wird für eine dünne Schicht Siliziumoxid beobachtet. Wird diese auf Platin abgeschieden⁵, so zeigt die Austrittsarbeit (Abbildung 8.5) unter Wasserstoffexposition ein integrierendes Verhalten. Während der Schichtstapel auf kleinere Wasserstoffkonzentrationen keine Auswirkung besitzt, führen höher konzentrierte Expositionen zur Verringerung der Austrittsarbeit. Diese Verkleinerung ist aber nicht reversibel, so dass auch dieses System nicht für den Einsatz in Frage kommt.

Insgesamt erwiesen sich die getesteten heterogenen Schichtsysteme aufgrund ihrer ungenügenden Wasserstoffdurchlässigkeit bzw. des integrierenden Verhaltens als ungeeignet für die Stabilisierung der wasserstoffsensitiven Platinschicht.

8.5 Strukturierte Oberflächen

Die dritte realisierte Möglichkeit, die Platinschichten zu stabilisieren, d.h. die katalytische Wasserstoffoxidation zu verlangsamen, sind strukturierte Oberflächen. Eine Überstruktur bzw. strukturiertes Platin bedeutet eine Verkleinerung der katalytisch aktiven Oberfläche. Wenn auf diese Weise die Reaktionsrate pro Flächeneinheit gebremst wird, könnte die Wasserstoffbedeckung und damit die Austrittsarbeitsänderung stabilisiert werden. Zu diesem Zweck wurden zunächst schachbrettartige Platinstrukturen photolithographisch hergestellt⁶. Abbildung 8.6 zeigt eine REM⁷-Aufnahme einer solchen Struktur.

In diesem speziellen Fall wurden $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ Mikrometer große Platinquadrate schachbrettartig auf eine Siliziumoberfläche aufgebracht. Das Oberflächenverhältnis zwischen Platin und Silizium be-

⁵Reaktiv gesputtert, TU München

⁶Genauere Details des Herstellungsprozesses finden sich in Anhang B

⁷Raster-Elektronen-Mikroskop

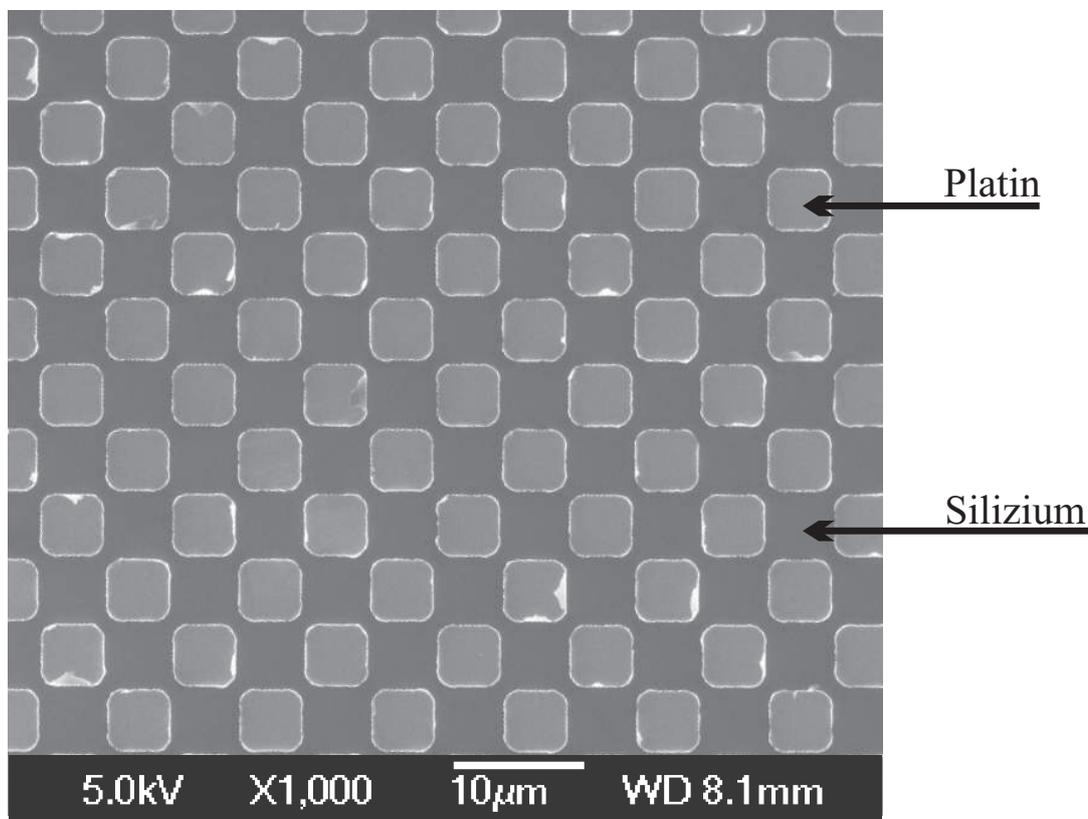


Abbildung 8.6: REM-Aufnahme einer photolithographisch strukturierten Platinschicht auf Silizium

trägt etwa 1:1. Die Wasserstoffreaktionen einer solchen Schicht sind in Abbildung 8.7 gezeigt.

Bei Raumtemperatur verhält sich die Schicht ähnlich einer vollen, geschlossenen Platinschicht. Die Austrittsarbeitsänderungen sind stabil. Eine Austrittsarbeitsänderung kann durch die verwendete Kelvinsonde nur gemittelt über eine bestimmte makroskopische Fläche erfasst werden. Somit skaliert die Nettoverkleinerung der aktiven Fläche lediglich die absolute Höhe von $\Delta\Phi$, da in den Siliziumbereichen kein Wasserstoff adsorbiert.

Wird der Versuch bei 75 °C wiederholt, so zeigt sich, dass die Rückdrift nicht unterdrückt, sondern ebenfalls nur in der absoluten Höhe

skaliert wird. Da auf den Siliziumflächen kein Wasserstoff oxidiert, d.h. verbraucht wird, muss der Konsum pro Fläche gegenüber einer geschlossenen Platinoberfläche geringer sein. Dass die Flächenreduktion dennoch nicht zu einer Stabilisierung führt, liegt vermutlich an der relativ großen Ausdehnung der einzelnen Platinquadratrate, d.h. der Beitrag aus den inaktiven Bereichen ist zu klein. Um das zu überprüfen, müssten noch weitaus kleinere Strukturen hergestellt werden. Aufgrund des verwendeten Mask-Aligners⁸ war eine weitere Verkleinerung leider nicht möglich.

Eine weitere Variante dieser strukturierten Schichten ist das strukturierte Abscheiden von Fremdmetallen, z.B. Titan auf einer geschlossenen Platinschicht. Wenn der Nettoeffekt auf die Wasserstoffreaktion der Schicht rein geometrisch ist, sollte sich die Austrittsarbeitsänderung ähnlich wie im Fall der strukturierten Platinoberflächen verhalten. Um dies zu untersuchen, wurden schachbrettartige Strukturen aus verschiedenen Metallen wie in Abbildung 8.6 auf geschlossene Platinschichten aufgebracht. Die Wasserstoffreaktion dieser strukturierten Schichten ist in Abbildung 8.8 am Beispiel einer Kupferüberstruktur (links) und einer Goldüberstruktur (rechts) aufgetragen.

Die Reaktionen sind sehr unterschiedlich: Während die Goldüberstruktur genau wie das strukturierte Platin keine stabilisierende Wirkung zeigt, ist die aufgenommene Austrittsarbeitsänderung der Kupfer-Platin-Struktur auch bei einer Temperatur von 75 °C noch stabil.

Um die Ursache der Stabilisierung zu untersuchen, wurden noch mehr Strukturen aus unterschiedlichen Metallen in der Schachbrettstruktur abgeschieden und vermessen: Gold, Zinn, Titan, Aluminium und Zink zeigten dabei keine stabilisierende Wirkung. Dagegen stabilisieren Kupfer- und Silberüberstrukturen die Platinschicht auch bei höheren Temperaturen. Dieser Effekt ist sehr überraschend. Die zu Grun-

⁸Deutsch: Maskenpositionierer, Maskenausrichter

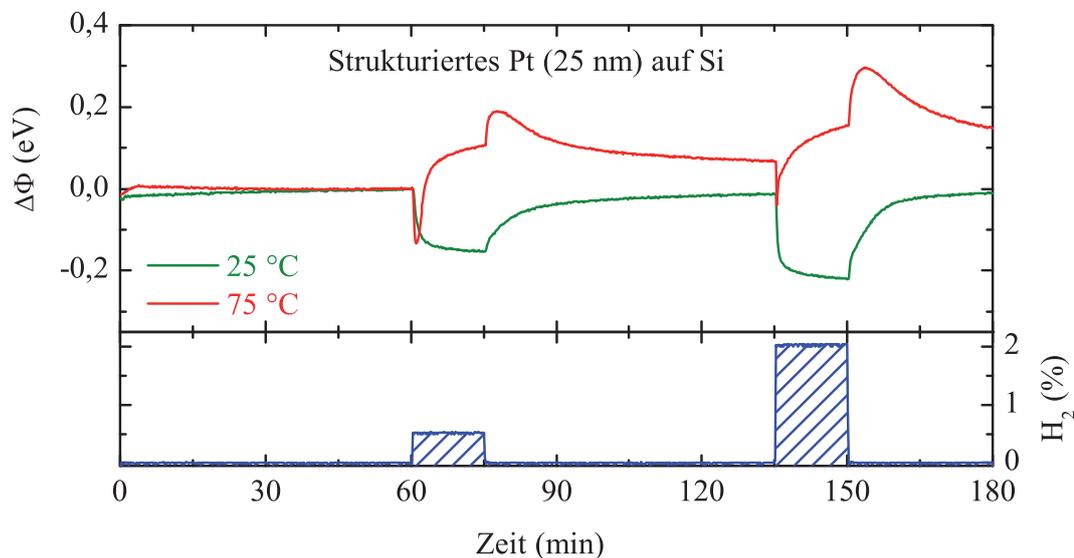


Abbildung 8.7: Austrittsenergieänderung einer strukturierten Platinoberfläche bei verschiedenen Temperaturen

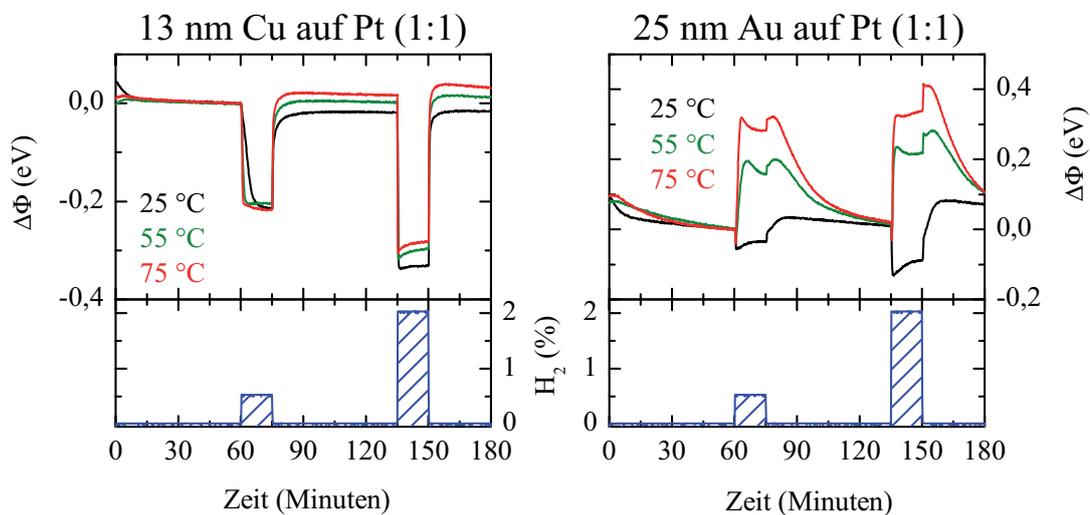


Abbildung 8.8: Austrittsenergieänderung strukturierter Fremdmetalle auf einer geschlossenen Platinschicht: 13 nm Kupfer (links) und 25 nm Gold (rechts)

de liegende Idee war die einfache Reduktion der katalytisch aktiven Fläche und damit des Wasserstoffumsatzes pro Fläche. In diesem Modell sollte das verwendete Material selbst keinen Einfluss auf die Reaktion haben. Die beobachtete Materialabhängigkeit beweist allerdings zweifelsfrei, dass bestimmte Überstrukturen chemisch so in die Oberflächenreaktion eingreifen, dass die Wasserstoffbedeckung und damit die Austrittsarbeitsänderung stabil bleiben.

Ein Hinweis auf die Art und Weise des Eingriffs wird durch Abbildung 8.9 gegeben. Im linken Bereich ist schematisch die verwendete Probenkammer abgebildet, ausgestattet mit einer Kelvinsonde. Um in dem kritischen Temperaturbereichen Messungen durchführen zu können, werden die Proben aktiv geheizt. Dazu befindet sich im Probenhalter eine einfache Widerstandsheizung und ein Pt100 Thermoelement, mit deren Hilfe die gewünschte Probentemperatur eingestellt und gemessen werden kann. Abbildung 8.9 (rechts) zeigt die aufgenommenen Temperatur während verschiedener Wasserstoffkonzentrationen und konstanter Heizleistung⁹ für eine Kupfer-Platin (schwarz) und eine Gold-Platin (rot) Struktur (vgl. Abb. 8.8). Die Temperatur der Kupfer-Platin Probe sinkt während der Wasserstoffexposition um bis zu 1 °C. Ursache dafür ist die hohe Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs (vgl. Kap. 3), welche bei konstanter Heizleistung und konstanter Umgebungstemperatur von 25 °C zu einer Abkühlung der Probe führt. Unter den gleichen Bedingungen zeigt die Gold-Platin Probe eine leicht erhöhte Temperatur während der Expositionsphasen. Diese lässt auf einen hohen katalytischen Wasserstoffumsatz auf der Probenoberfläche schließen, welcher den erhöhten Wärmeabtransport überkompensiert. Im Gegensatz zu der Kupferstruktur scheint die Goldstruktur den Nettowasserstoffumsatz durch ihre Präsenz nicht zu verringern. Der Einsatz der Kupferstruktur hingegen senkt die Reak-

⁹Bei normalen Messungen wird die Temperatur durch Variation der Heizleistung ständig auf dem gewünschten Wert gehalten

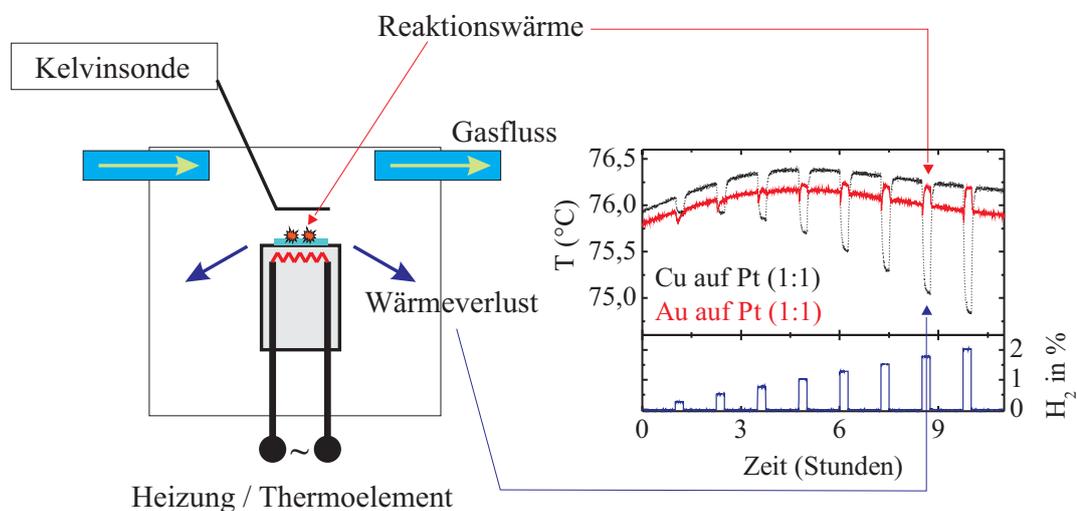


Abbildung 8.9: Illustration der Probenkammer (links) und aufgenommene Temperaturen (rechts)

tionsrate soweit ab, dass die Wasserstoffbedeckung und damit auch die gemessene Austrittsarbeitsänderung stabil bleibt. Wie dieses Metall allerdings konkret in die Oberflächenkinetik eingreift, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Denkbar ist Folgendes: Kupfer und Silber besitzen eine besondere Gemeinsamkeit:

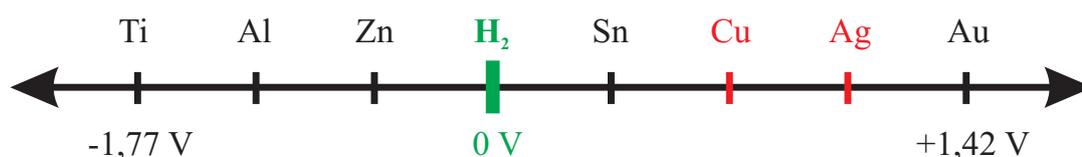


Abbildung 8.10: Elektrochemische Spannungsreihe der verwendeten Metalle mit Bezug auf das Standardpotential der Wasserstoffelektrode. Die stabilisierenden Metalle sind rot hervorgehoben.

Ihre Position in der elektrochemischen Spannungsreihe (s. Abb. 8.10). Diese Reihe gibt an, wie edel bzw. wie leicht ein bestimmtes Metall oxidierbar ist. Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, adsorbiert Sauerstoff dissoziativ auf der Platinoberfläche. Die dabei

entstehende reaktive Sauerstoffspezies ist in der Lage, das Silber (respektive Kupfer) zumindest teilweise zu oxidieren. Durch Wasserstoffexposition wird dieses Oxid wieder reduziert. Dieser Vorgang ist vergleichbar zu der Redoxreaktion der Platin-Rhodium Proben (siehe Kapitel 8.3). Auch hier ist die Physik der Stabilisierung nicht vollständig verstanden. Die Vermutung, dass eine Redoxreaktion die Ursache ist, wird von der Tatsache unterstützt, dass die anderen Metalle keine stabilisierende Wirkung zeigen. Das Oxid von Titan, Aluminium, Zink und Zinn ist zu stabil, um an der Redoxreaktion teilnehmen zu können. Gold hingegen ist so edel, dass selbst der dissoziierte Sauerstoff nicht in der Lage ist, ein Oxid zu erzeugen, so dass auch Gold nicht an einer Redoxreaktion teilnehmen kann. Der Nettoeffekt ist der gleiche wie bei den sehr unedlen Metallen: Ohne die Teilnahme an einer Redoxreaktion zeigt eine Überstruktur eines Fremdmetalls keine Wirkung auf die Kinetik der freien Platinoberfläche, d.h. keine Stabilisierung bei höheren Temperaturen. Die in Abbildung 8.6 gezeigten schachbrettartigen Strukturen besitzen ein Flächenverhältnis von Platin:Fremdmetall = 1:1.

Im nächsten Schritt wurde die Geometrie der Überstrukturen zu Gunsten mehr freier Platinfläche verändert. Das Ziel dieser Experimente war es, zu untersuchen, wie „wenig“ Silber oder Kupfer für eine Stabilisierung notwendig ist bzw. wie hoch die Reichweite des Effektes auf der Oberfläche ist. Um den Platinflächenanteil zu erhöhen, wurden nun anstatt der Schachbrettstruktur kleine isolierte Quadrate aus Kupfer bzw. Silber abgeschieden. Abbildung 8.11 zeigt eine REM-Aufnahme einer solchen Überstruktur am Beispiel von Silber. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf Silber als Überstruktur. Experimente mit Kupfer als Fremdmetall führen zu nahezu denselben Ergebnissen.

Es wurden 4 unterschiedliche zusätzliche Geometrien realisiert. Je nach Wahl der Parameter a und b ergibt sich das spezifische Oberflä-

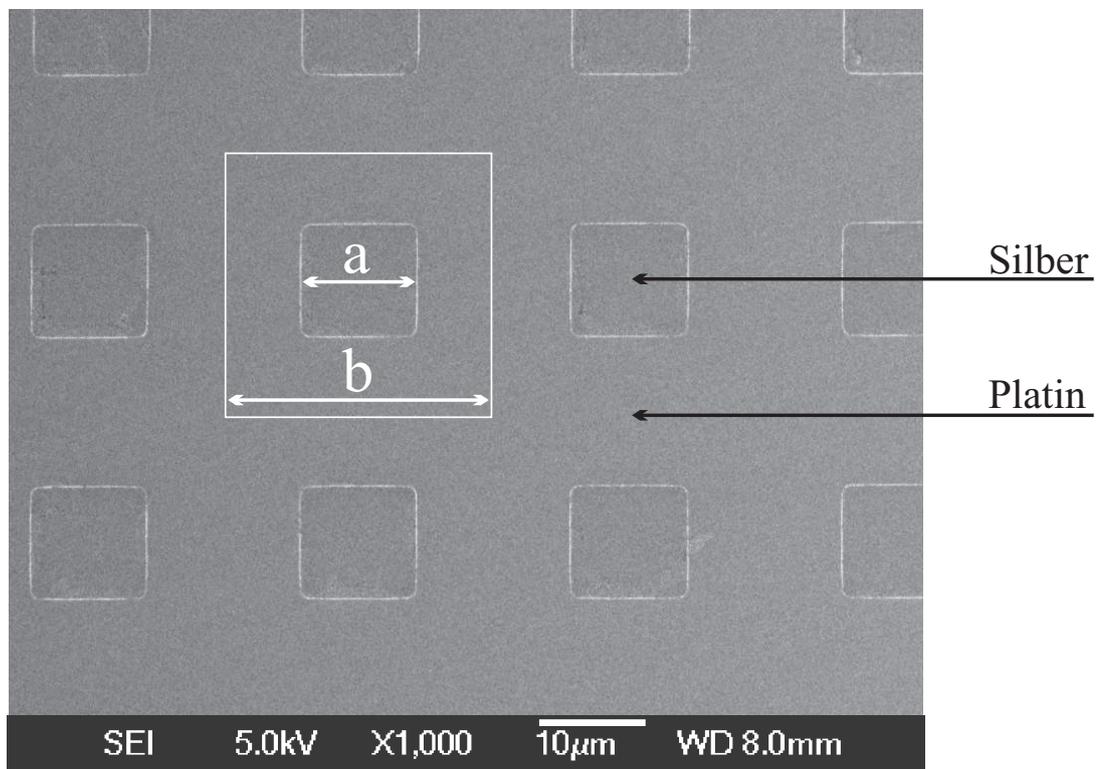


Abbildung 8.11: REM-Aufnahme einer photolithographisch strukturierten Silberschicht auf einer geschlossenen Platinschicht

chenverhältnis von Platin zu Silber zu:

$$Ag : Pt = \frac{a^2}{b^2 - a^2} \quad (8.3)$$

Im Detail (in μm):

- X1: $a= 5$; $b= 25 \rightarrow Ag:Pt = 1:24$
- X2: $a= 7$; $b= 25 \rightarrow Ag:Pt = 1:12$
- X3: $a= 9$; $b= 25 \rightarrow Ag:Pt = 1:4$
- X4: $a= 10$; $b= 50 \rightarrow Ag:Pt = 1:24$

Diese Strukturen wurden wieder mittels Kelvinsonde auf Ihre Wasserstoffreaktion hin untersucht. Es zeigte sich, dass selbst ein sehr geringer Oberflächenanteil von Silber:Platin = 1:24 die Rückdrift bei höheren Temperaturen effizient unterdrückt. Abbildung 8.12 zeigt dies am Beispiel einer Oberstruktur von 10 nm aufgedampftem Silber.

Die absolute Höhe der Austrittsarbeitsänderung, d.h. die Sensitivität, wird mit sinkendem Platinanteil kleiner. Selbst ein Silberanteil von nur ca. 4 % genügt, um die gesamte Schicht selbst bei 95 °C noch zu stabilisieren. Ein Vergleich der Austrittsarbeiten bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 8.13 dargestellt.

Zusammenfassung

Durch den Einsatz bestimmter Überstrukturen ist es möglich, die Platinschichten soweit zu stabilisieren, dass sie im FG-FET auch bei Temperaturen oberhalb der kritischen 60 °C eingesetzt werden können. Der Nettoeffekt dieser Strukturen ist eine Dämpfung der katalytischen Wasserstoffreaktion. Eine weitere Möglichkeit, in die Reaktionskinetik einzugreifen, ist der lokale Einsatz von Diffusionsbarrieren. Wie im nächsten Kapitel beschrieben ist, führen solche Barrieren zu einer fundamental anderen Oberflächenkinetik und ermöglichen eine noch erheblich robustere und genauere Wasserstoffdetektion im FG-FET.

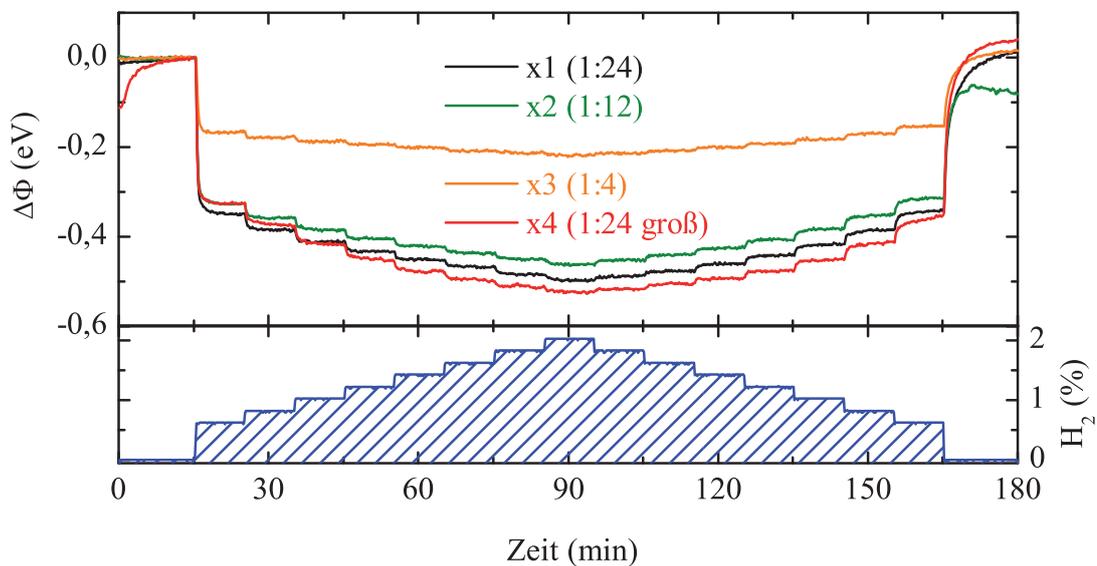


Abbildung 8.12: Austrittsenergieänderung verschiedener Silberstrukturen auf Platin im Vergleich

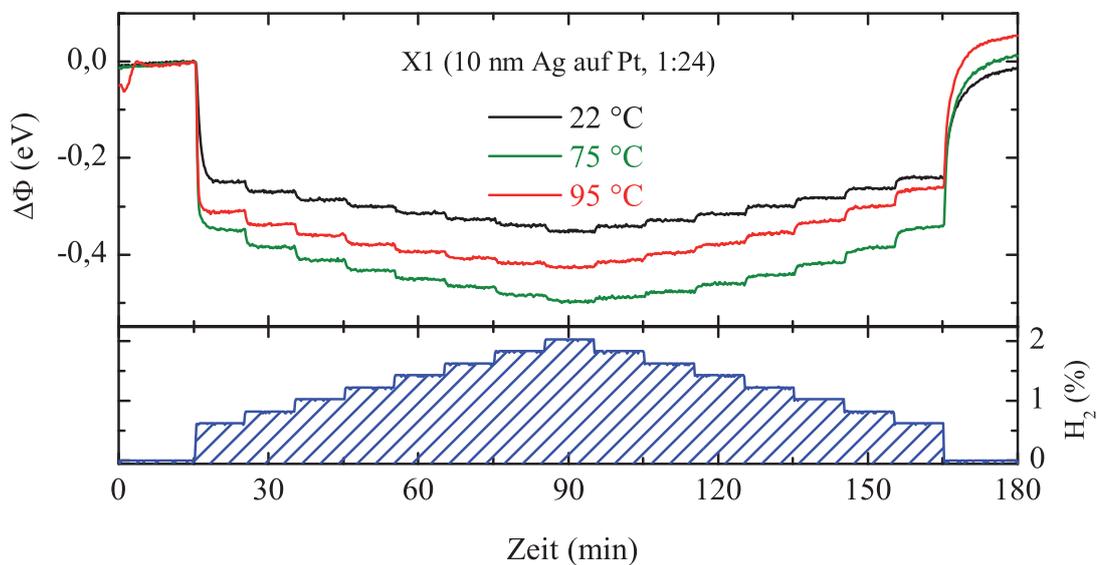


Abbildung 8.13: Austrittsenergieänderung einer Silberstruktur auf Platin (1:24) bei verschiedenen Temperaturen

Kapitel 9

Wasserstoffdetektion durch temperaturgesteuerte Phasenkontrolle

9.1 Heterogene Polymer-Platin Systeme

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, wie die Platinoberfläche durch das Aufbringen von Fremdmetalstrukturen stabilisiert werden kann. Der Nettoeffekt der zusätzlichen Strukturen ist das Herabsetzen der Reaktionsrate bis zu einem Punkt, an dem die Wasserstoffbedeckung der Platinschicht stabil ist. Eine weitere Möglichkeit, die katalytische Oxidation des Wasserstoffs zu verlangsamen, ist der Einsatz von Diffusionsbarrieren. Hierfür eignen sich wasserstoffdurchlässige Polymere, z.B. Polyamid, Polyimid oder Polymethylmethacrylat (PMMA). Um im FG-FET eingesetzt werden zu können, müssen diese Materialien, wie in Abbildung 9.1 dargestellt, als dünne geschlossene Filme auf die freie und saubere Platinoberfläche ausgebracht werden.

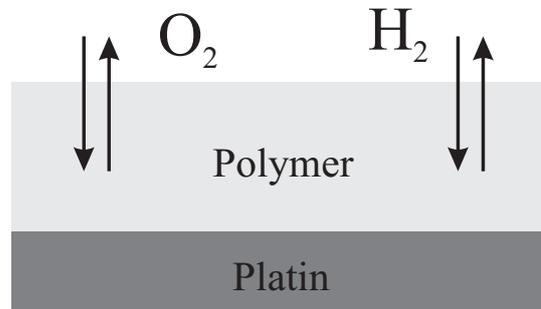


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung des heterogenen Polymer-Platin Doppelfilms

Präparation

Die offenen Platinschichten wurden wie in Kapitel 7.1 beschrieben durch DC-Sputtern erzeugt. Danach wurde das entsprechende Polymer, verdünnt in Lösung, durch Spincoaten auf die Platinoberfläche aufgebracht. Hierbei konnte die Dicke des Films zum einen durch den Grad der Verdünnung und zum anderen durch die Nenndrehzahl des Coaters bestimmt werden. Eine genauere Beschreibung dieses Prozesses ist in Anhang B zu finden.

9.2 Temperaturunabhängige Austrittsarbeitsänderung

9.2.1 Messergebnisse

Die Reaktion dieser Schichtsysteme auf Wasserstoff wurde zunächst wieder mittels Kelvinsonde aufgenommen. Abbildung 9.2 zeigt die gemessenen Austrittsarbeitsänderungen am Beispiel einer $2,3 \mu\text{m}$ dicken PMMA-Schicht auf 50 nm Platin im direkten Vergleich mit der Reaktion einer offenen Platinschicht.

Genau wie bei offenen Platinschichten verringert sich die Austrittsarbeit des Schichtsystems in Anwesenheit von Wasserstoff. Qualita-

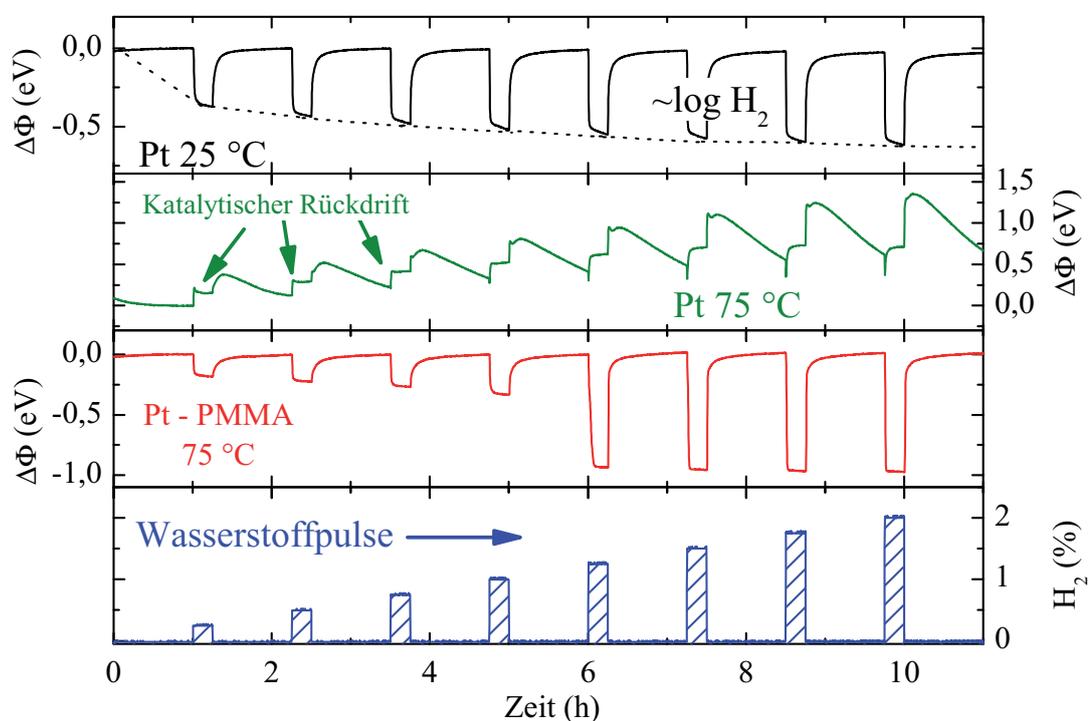


Abbildung 9.2: Austrittsarbeitsänderung des PMMA-Pt Systems bei 75 °C (mitte) im Vergleich mit einer offenen Platinschicht (oben) bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen (unten)

tiv zeigt der PMMA-Platin Schichtstapel allerdings zwei fundamentale Unterschiede:

1. Die Austrittsarbeitsänderung des Schichtsystems ist bei 75 °C stabil, d.h. sie zeigt keinerlei Rückdrift und

2. Die Betrag der Austrittsarbeitsänderung steigt nicht logarithmisch mit zunehmender Wasserstoffkonzentration. Bei kleinen Konzentrationen unterhalb von 1 % steigt $\Delta\Phi$ nahezu linear mit 30 meV / 0,1 % H_2 . Eine Wasserstoffkonzentration von 1 % verursacht daher eine Änderung der Austrittsarbeit von etwa -300 meV. Bei weiterer Konzentrationserhöhung über 1 % springt $\Delta\Phi$ plötzlich auf einen Sättigungswert von etwa -0,9 eV. Bei keiner getesteten

Wasserstoffkonzentration wurde ein Zwischenwert beobachtet (z.B. $\Delta\Phi = -500 \text{ meV}$). Der genaue Sättigungswert schwankt je nach Temperatur und Messmethode¹ zwischen -0,6 und -1,0 eV. Eine weitere Erhöhung der Wasserstoffkonzentration führt nicht zu einer weiteren Erhöhung der Austrittsarbeitsänderung.

9.2.2 Analyse: Der Phasenübergang

Die verwendeten Polymere sind nicht katalytisch aktiv². Aus diesem Grund kann eine Potentialverschiebung nur an der vergrabenen Platinoberfläche hervorgerufen werden, da nur dort eine Dissoziation der Wasserstoffmoleküle und damit auch eine Adsorption erfolgen kann. Die dielektrische Eigenschaft des Polymers verändert lediglich die absolut gemessene Höhe der Austrittsarbeitsänderung, nicht aber den qualitativen Verlauf. Die eigentlichen Potentialverschiebungen entstehen wieder durch die Oberflächenbedeckung von Wasser- und Sauerstoff auf der nun vergrabenen Platinschicht. Es wird stillschweigend vorausgesetzt, dass die eigentliche Adsorption auf der vergrabenen Platinoberfläche nicht weiter durch das Polymer beeinflusst wird, sondern lediglich der Massentransport. Wie sich im weiteren Verlauf zeigen wird, ist diese Annahme gerechtfertigt. Unter Vernachlässigung des dielektrischen Einflusses des Polymers kann $\Delta\Phi$ analog zu einer offenen Platinoberfläche angegeben werden:

$$\Delta\Phi(H_{Ads}, O_{Ads}) = -0,3 \cdot \left(\frac{H_{Ads}}{H_{Max}} \right)^{4/3} + 0,45 \cdot \left(\frac{O_{Ads}}{O_{Max}} \right) \quad (9.1)$$

Die Bedeckungsgrade H_{Ads} und O_{Ads} ergeben sich jeweils aus der Adsorption, der Desorption und der Oberflächenreaktion zwischen beiden Spezies. Da die Reaktion ausschließlich im adsorbierten

¹FET oder Kelvinsonde

²In dem Sinn, wie es Platin ist

Zustand stattfindet, folgt dieser Prozess der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik. Das in Kapitel 7.5 vorgestellte Modell für die Kinetik der offenen Platinoberfläche kann an dieser Stelle durch Berücksichtigung des Polymerfilms in Form einer einfachen Diffusionsbarriere angepasst werden. Durch den PMMA-Film gelangen deutlich weniger Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle zur Platinoberfläche. Mathematisch wird dies durch zwei einfache Wahrscheinlichkeitsfaktoren W_{H_2} für die Wasserstoffmoleküle und W_{O_2} entsprechend für die Sauerstoffmoleküle ausgedrückt. Diese Faktoren geben an, welcher Anteil der auf die PMMA-Oberfläche auftreffenden Moleküle auch tatsächlich den Platinfilm erreicht, z.B. $W_{H_2} = 0,1$ bedeutet, dass nur 10 Prozent der auftreffenden Teilchen auch bis zu der vergrabenen Platinoberfläche durchdringen. Auf die genaue Beschreibung des Teilchentransports durch den Polymerfilm, d.h. die explizite Diffusionsdynamik wird damit verzichtet. Wie sich im weiteren Verlauf zeigen wird, führt diese Vereinfachung des Modells nicht zu größeren Abweichungen bei der Beschreibung der Messergebnisse. Die Wärmeentwicklung kann aufgrund der geringeren Reaktionsraten (gebremst durch den behinderten Massentransport) vernachlässigt werden.

Im Gegensatz zur offenen Platinschicht erreichen durch diese Diffusionsbarriere weniger Teilchen die katalytische Oberfläche. Dadurch sinkt die Oberflächenreaktionsrate soweit, dass der Massentransport in der umgebenden Gasphase vernachlässigt werden kann. Der gesamte Prozess kann somit allein durch ein System von 4 gekoppelten gewöhnlichen Differentialgleichungen beschrieben werden (siehe Gleichung 7.28). Im Vergleich mit dem Modell des offenen Platins ist das eine deutliche Vereinfachung: Neben der reinen Kinetik der Oberfläche müssen lediglich die Raten der auftreffenden Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle durch die Faktoren W_{H_2} und W_{O_2} korrigiert werden:

$$d\Theta_H/dt = \mathbf{W}_{H_2} \cdot a_{H_2}(\Theta)P_{H_2} - r_{OH}\Theta_H\Theta_O - r_{H_2O}^\alpha\Theta_H\Theta_{OH} - d_{H_2}\Theta_H^2 \quad (9.2)$$

$$d\Theta_O/dt = \mathbf{W}_{O_2} \cdot a_{O_2}(\Theta)P_{O_2} - r_{OH}\Theta_H\Theta_O + r_{H_2O}^\beta\Theta_{OH}^2 - d_{O_2}\Theta_O^2 \quad (9.3)$$

$$d\Theta_{OH}/dt = r_{OH}\Theta_H\Theta_O - r_{H_2O}^\beta\Theta_{OH}^2 - r_{H_2O}^\alpha\Theta_H\Theta_{OH} - d_{OH}\Theta_{OH} \quad (9.4)$$

$$d\Theta_{H_2O}/dt = a_{H_2O}(\Theta)P_{H_2O} + r_{H_2O}^\alpha\Theta_H\Theta_{OH} + r_{H_2O}^\beta\Theta_{OH}^2 - d_{H_2O}\Theta_{H_2O} \quad (9.5)$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems erfolgt, wie in Kapitel 7.5.6 beschrieben, durch numerisches Aufintegrieren bei festen Startwerten. Die zusätzlichen Parameter W_{H_2} und W_{O_2} wurden als Fitparameter benutzt, um die Simulationsergebnisse möglichst genau an die Messergebnisse anzupassen. Gute Übereinstimmungen ergeben sich unter Verwendung von:

$$W_{H_2} = 0,92 \quad (9.6)$$

$$W_{O_2} = 0,21 \quad (9.7)$$

Abbildung 9.3 zeigt die so entstandenen Simulationsergebnisse im Vergleich mit experimentellen Daten. Die Temperatur betrug konstant 75 °C.

Im oberen Teil der Abbildung 9.3 sind experimentell ermittelte und simulierte Austrittsarbeitsänderungen für eine PMMA-Dicke von 2,3 μm gemeinsam aufgetragen. Qualitativ wird die experimentell bestimmte Austrittsarbeit durch die Simulation sehr gut wiedergegeben: Bei kleineren Wasserstoffkonzentrationen ändert sich Φ zunächst nur wenig. Ab einer bestimmten Schwellkonzentration springt die Austrittsarbeit sowohl im Experiment, als auch in der Simulation abrupt auf einen Sättigungswert von etwa -0,6 eV. Der genaue Wert der Sprungkonzentration wird ebenfalls sehr gut wiedergegeben³.

³Bei Kelvinmessungen wurden auch bis zu -1 eV beobachtet

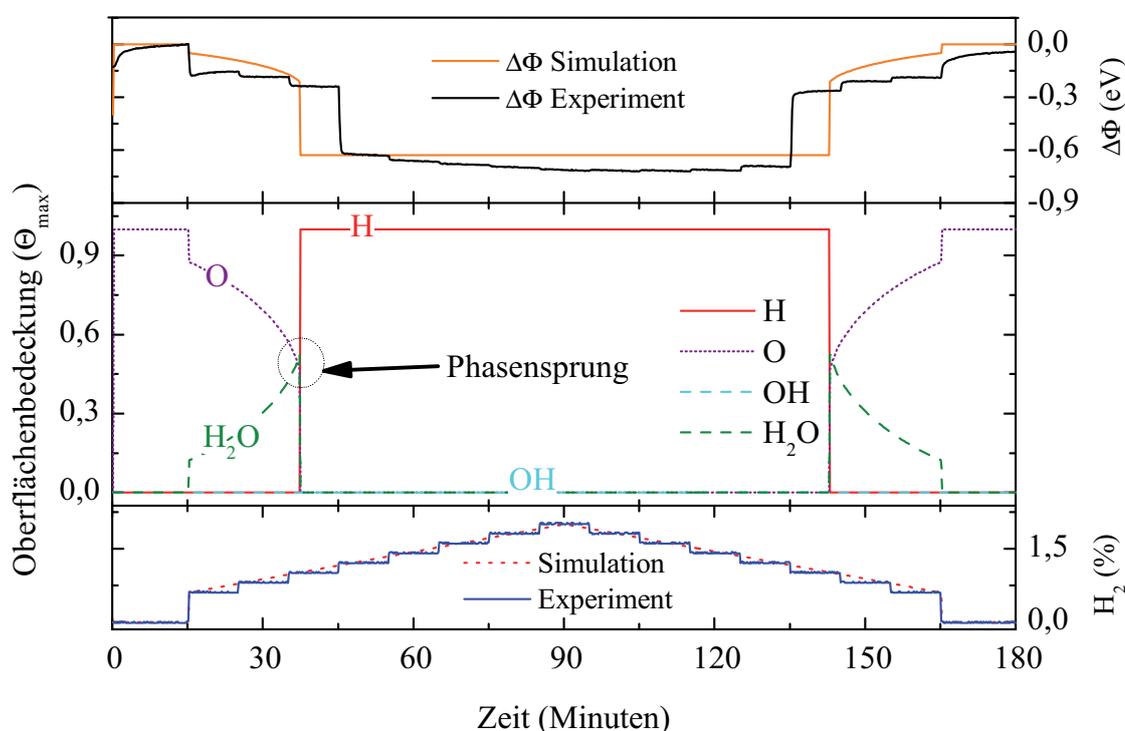


Abbildung 9.3: Numerische Simulation der Austrittsleistungsänderung im Vergleich mit experimentell aufgenommenen Daten (oben) und die simulierten Oberflächenbedeckungen der vergrabenen Platinschicht (mitte) bei Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0 % und 2 % (unten) bei 75 °C

Die simulierte Austrittsarbeit wurde, wie in Gleichung 9.1 beschrieben, aus den errechneten „Oberflächen“-Bedeckungen der vergrabenen Platinoberfläche bestimmt. Diese ist im mittleren Teil von Abbildung 9.3 aufgetragen. Ohne Wasserstoff ist die Grenzfläche durch den eindiffundierenden Luftsauerstoff mit dissoziativ adsorbierten Sauerstoffatomen bei etwa 0,25 Monolagen gesättigt. Durch kleinere Wasserstoffkonzentrationen wird die anfängliche Sauerstoffbedeckung stetig reduziert. Dies geschieht durch die Oberflächenreaktion der adsorbierenden Wasserstoffatome mit den bereits vorhandenen Sauerstoffatomen. In Folge dessen kommt es zu einer leichten Verkleinerung der Austrittsarbeit. Obwohl die Oberfläche mit Sauerstoffatomen gesättigt

ist, kann in diesem Zustand Wasserstoff leicht adsorbieren, da die Sättigungsbedeckung des Wasserstoffes deutlich größer ist, als die des Sauerstoffes. Daher finden die eintreffenden Wasserstoffteilchen stets genügend freie Adsorptionsplätze. Es entsteht Wasser, welches solange die Reaktion andauert stetig desorbiert. In dieser Situation ist die Reaktion diffusionsbegrenzt⁴. Durch seine deutlich höhere Konzentration von 21 % im Vergleich zu z.B. 0,5 % Wasserstoff, wird der Sauerstoff auf der Oberfläche bevorzugt. Jedes adsorbierte Wasserstoffteilchen wird sofort durch die wasserbildenden Reaktionen verbraucht, so dass sich im zeitlichen Mittel keine Wasserstoffbedeckung einstellen kann.

Eine weitere Erhöhung der Wasserstoffkonzentration steigert zunächst nur die Reaktionsrate. Wird jedoch eine bestimmte Konzentration H_{Krit} überschritten, so findet ein abrupter Phasenübergang auf der vergrabenen Oberfläche statt. Diese ist jetzt nur noch mit Wasserstoffatomen bedeckt. Der hohe Grad dieser Bedeckung verhindert durch das Besetzen der freien Adsorptionsplätze jede weitere Adsorption von Sauerstoff. Durch den fehlenden Reaktanden kommt nun auch die wasserbildende Reaktion zum Erliegen. Der vollständige Abbau der Sauerstoffbedeckung einerseits und der Aufbau der Wasserstoffbedeckung andererseits verursachen die sehr hohe Austrittsarbeitsänderung (siehe dazu Gl. 9.1). In dieser Situation ist die Wasserstoffbedeckung bereits gesättigt. Eine weitere Erhöhung der externen Wasserstoffkonzentration in der Gasphase führt nicht mehr zu einer weiteren Änderung von Φ , d.h. auch die Austrittsarbeit ist gesättigt und bleibt konstant. Fällt die Wasserstoffkonzentration jetzt wieder unter H_{Krit} , springt auch die Austrittsarbeit wieder auf den vorherigen Wert zurück (siehe Abbildung 9.3). Der Phasenübergang ist vollständig reversibel. Bei diesem Prozess wird keine Hysterese beobachtet, weder im Experiment noch in der Simulation. Der Phasenübergang ist schnell und findet in beide Richtungen bei der gleichen und genau definierten Kon-

⁴Durch den geringen Wasserstofffluss

zentration H_{Krit} statt. Dünne Polyamid- und Polyimidschichten liefern fast identische Resultate. Auch hier liegt die Sprungkonzentration in etwa bei 1 %.

Insgesamt können mit diesen heterogenen Filmen Wasserstoffkonzentrationen von bis zu 1 % gemessen werden. Dies geschieht ganz genau wie im Fall des einfachen Platin-FG-FETs durch direkte Umrechnung der Austrittsarbetsänderung $\Delta\Phi$, in die zugehörige Wasserstoffkonzentration. Dieser Arbeitsmodus wird im Folgenden als **M2** bezeichnet. Das Messen höherer Konzentrationen ist nicht möglich, da es zu keiner weiteren Veränderung der Austrittsarbeit kommt. Der Vorteil gegenüber offenen Platinfilmern liegt in der Stabilität oberhalb von 60 °C. Wie bereits in Kapitel 7.2.2 gezeigt, sind in diesem Temperaturbereich offene Platinschichten nicht mehr brauchbar. Im Fall von Polyamid- und Polyimidfilmen ist die genaue Sprungkonzentration H_{Krit} temperaturunabhängig. Ein so bestückter Sensor könnte bis zu einer Temperatur von ca. 180 °C betrieben werden und zumindest Wasserstoffkonzentrationen unterhalb von 1 % messen. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, gilt diese Einschränkung nicht für PMMA.

9.3 Temperaturabhängigkeit des Phasenübergangs

9.3.1 Messergebnisse

PMMA-Platin Filme unterscheiden sich in einem zentralen Punkt von den beiden anderen verwendeten Polymeren: **Die kritische Wasserstoffkonzentration H_{Krit} hängt von der Temperatur ab.** Abbildung 9.4 zeigt die Austrittsarbetsänderung einer PMMA-Platin Schicht bei zwei verschiedenen, aber konstanten Temperaturen: 25 °C und 75°C.

Bei einer Temperatur von 75 °C verschiebt sich H_{Krit} um etwa 0,2 % auf 1,2 % Wasserstoff. Abbildung 9.4 (rechts) zeigt die kritische Was-

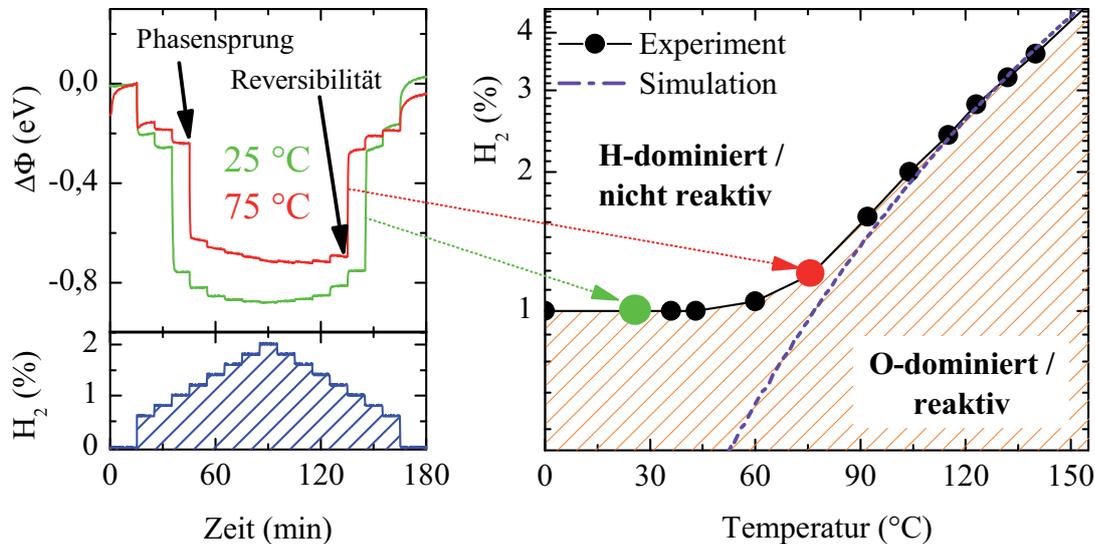


Abbildung 9.4: Phasensprungpunkt in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration und der Oberflächentemperatur (rechts) und eine Beispielmessung bei konstanten Temperaturen (links) aufgenommen mittels Kelvinsonde

serstoffkonzentration in Abhängigkeit von der PMMA Temperatur in einem logarithmischen Plot⁵.

Alle Kombinationen von Wasserstoffkonzentration und Platin-Oberflächentemperatur, welche über dieser Messkurve liegen, führen zu einer Wasserstoffterminierung der vergrabenen Oberfläche und damit zu hohen und gesättigten Austrittsarbeitsänderungen gemäß Gleichung 9.1. Kombinationen unter der Messkurve haben eine Sauerstoffdominierte und damit reaktive Grenzfläche zur Folge. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 80 °C ist die Abhängigkeit exponentiell. Unter 60 °C verschwindet die Temperaturabhängigkeit fast vollständig und H_{Krit} beträgt konstant etwa 1 % Wasserstoff. Daher führen Wasserstoff-

⁵Die Messungen rechts wurden extern durch die Firma Micronas durchgeführt, da dort die Möglichkeit bestand, auch Wasserstoffkonzentrationen oberhalb von 3 % bereitzustellen. Durch das dort verwendete andere Packaging und ein anderes Ausleseverfahren weichen die Temperaturen etwas von denen, an der UniBw gemessen, Temperaturen ab (vgl. Abbildung 9.6).

konzentrationen unterhalb von 1 %, unabhängig von der Temperatur, immer zu einer sauerstoffdominierten Grenzfläche, und damit zu Austrittsarbeitsänderungen die kleiner als 0,3 eV sind, führen.

9.3.2 Analyse: Die Phasensprungbedingung

Die Desorptionsenergie bzw. Bindungsenergie chemisorbierter Wasserstoffatome auf Platinoberflächen ist deutlich geringer als die der adsorbierten Sauerstoffatome (s. Tab. 7.1). Dadurch nimmt die einfache und unreaktive Wasserstoffdesorption deutlich schneller mit steigender Temperatur⁶ zu als die Sauerstoffdesorption. Dieser Effekt verschiebt das Gleichgewicht auf der vergrabenen Platinfläche bei höheren Temperaturen zugunsten des Sauerstoffs. Die Desorptionsenergien wurden von Beginn an in dem kinetischen Modell berücksichtigt. In Folge dessen zeigt die Simulation, ohne weitere Manipulationen, eine geringe Temperaturabhängigkeit der für den Phasensprung benötigten Wasserstoffkonzentration H_{Krit} .

Um die Temperaturabhängigkeit jedoch in ihrer vollen Dynamik zu erfassen, muss die in Gleichung 9.7 beschriebene Sauerstoffpermeabilität als Funktion der Temperatur dargestellt werden. Eine gute Übereinstimmung mit den experimentell aufgenommenen Daten zeigt die Simulation z.B. unter Verwendung folgender Abhängigkeit von der Temperatur T in Kelvin:

$$W_{H_2} = 0,92 \quad (9.8)$$

$$W_{O_2}(T) = 0,162 + 0,0018 \cdot (T - 273K) \quad (9.9)$$

Damit wird ein mit zunehmender Temperatur steigender nomineller Sauerstofftransport durch die PMMA-Schicht modelliert. Im Gegensatz dazu wird den Wasserstoffmolekülen unterstellt, dass sie auf-

⁶Im experimentell interessanten Temperaturbereich $-40^\circ C < T < 200^\circ C$

grund ihrer geringen Molekülgröße, bei allen praktikablen Temperaturen die PMMA-Schicht gleichmäßig durchdringen können. Daher kann die in Gleichung 9.8 angegebene Wasserstoffpermeabilität weiterhin temperaturunabhängig dargestellt werden.

Durch Berücksichtigung der Permeabilitäten gemäß Gleichung 9.8 und 9.9 kann die Phasensprungbedingung, wie in Abbildung 9.4 (rechts) gezeigt, zumindest bei höheren Temperaturen sehr gut wiedergegeben werden. Bei Temperaturen unterhalb von etwa 75 °C weicht die Simulation jedoch stark vom Experiment ab. Die immerwährende, experimentell beobachtete Sauerstoffdominanz bei Wasserstoffkonzentrationen kleiner ein Prozent, konnte nicht von der Simulation erfasst werden.

Zusammenfassung

Insgesamt sind auf der vom PMMA vergrabenen Platinoberfläche nur zwei Zustände möglich, wenn diese Wasserstoffkonzentrationen in synthetischer Luft ausgesetzt wird: Entweder ist das Interface⁷ wasserstoffdominiert oder sauerstoffdominiert. Abbildung 9.5 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

Welcher Zustand realisiert wird, hängt von der Temperatur und von der Wasserstoffkonzentration⁸ ab. Eine höhere Wasserstoffkonzentration führt tendenziell eher zu einer Wasserstoffdominanz am Interface, während höhere Temperaturen das System in Richtung Sauerstoffdominanz zwingen. Insbesondere wurde weder ein Zwischenzustand, noch eine Hysterese beobachtet. Es existiert eine feste und gut definierte Phasensprungbedingung⁹, so dass eine vorgegebene Kombi-

⁷Bzw. die vergrabene Platinoberfläche

⁸Vorraussetzung: 20% Sauerstoffanteil in der Luft, bei abweichenden Sauerstoffkonzentrationen kommt es zu einer leichten Verschiebung. Siehe dazu externe Messung der Firma MICRONAS in Anhang A, Abbildung A.2

⁹Die exakte Phasensprungbedingung hängt geringfügig von der Dicke des PMMA ab. Siehe dazu externe Messung der Firma MICRONAS in Anhang A, Abbildung A.4

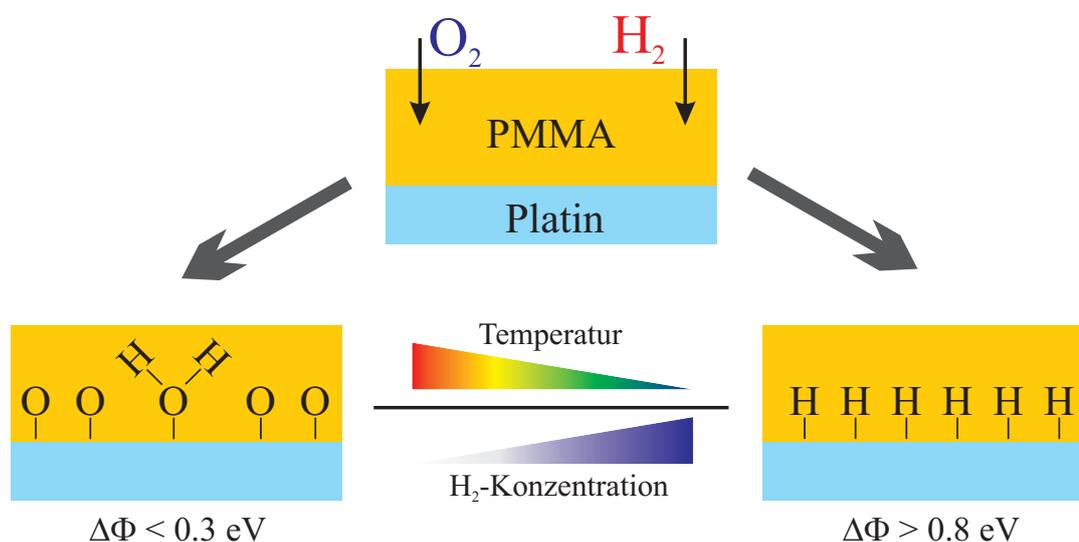


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung der Adsorptionskinetik der PMMA-Platin-Doppelschicht für Wasserstoff und Sauerstoff

nation aus Wasserstoffkonzentration und Temperatur immer eindeutig dem einen oder dem anderen Zustand zugeordnet werden kann.

9.4 Temperaturgesteuerte Phasenkontrolle (TPT-FET)

9.4.1 Der TPT-FET - Ein neues Sensorprinzip

Der schnelle und vollständig reversible Phasenübergang der vergrabenen Platinschicht kann genutzt werden, um präzise Wasserstoffkonzentrationen im FG-FET zu messen. Durch den großen Austrittsunterschied zwischen den beiden Zuständen kann der FG-FET sehr einfach bestimmen, in welchem Zustand sich der PMMA-Platin Schichtstapel befindet und wann ein Phasenübergang stattfindet. Bei einer fest vorgegebenen Wasserstoffkonzentration findet der Phasenübergang bei einer genau definierten Temperatur statt (vgl. Abb. 9.4).

Durch die integrierte Polysilizium-Widerstandsheizung und ein Thermoelement „sucht“ der FG-FET gezielt nach der Phasensprungtemperatur.

In der Praxis wird ein fester Wert $\Delta\Phi_{soll}$ so gewählt, dass er die beiden möglichen Zustände gut voneinander trennt, z.B. $\Delta\Phi_{soll} = -0,5 \text{ eV}$. Der genaue Wert von $\Delta\Phi_{soll}$ spielt keine entscheidende Rolle, solange er größer ist als die größte Austrittsarbeitsänderung im sauerstoffdominierten Fall (also unter dem Sprungpunkt) und kleiner als der Sättigungswert im wasserstoffdominierten Zustand. Aufgrund der scharfen Trennung kommen hier Werte zwischen $-0,35 \text{ eV}$ und $-0,60 \text{ eV}$ in Frage¹⁰.

Einer bestimmten Wasserstoffkonzentration ausgesetzt, vergleicht der Sensor ständig den aktuell gemessenen Wert von $\Delta\Phi_{ist}$ mit $\Delta\Phi_{soll}$. Ist $|\Delta\Phi_{ist}| > |\Delta\Phi_{soll}|$, liegt eine wasserstoffdominierte Grenzfläche vor und das Sensorelement wird automatisch geheizt bis der Sprungpunkt erreicht ist und $\Delta\Phi_{ist} = \Delta\Phi_{soll}$ erfüllt wird. Fällt $|\Delta\Phi_{ist}|$ unter den Sollwert $|\Delta\Phi_{soll}|$, so ist die Grenzfläche sauerstoffdominiert und die Sensortemperatur sinkt automatisch¹¹. Die Temperaturregelung erfolgt dabei über einen digitalen Proportional-Differential-Integral (PID) Regler.

Wie in Abbildung 9.6 gezeigt, wird auf diese Weise die aktuelle Sensortemperatur und damit auch die Temperatur des PMMA-Platin Films ständig auf die zu der vorhandenen Wasserstoffkonzentration passende Phasensprungtemperatur geregelt. Jede Wasserstoffkonzentration führt zu einer genau definierten Sensortemperatur, welche sich ihrerseits direkt wieder in eine Wasserstoffkonzentration umrechnen lässt. Dieser Arbeitsmodus wird **M1** genannt.

Modus M1 erlaubt das Messen von Wasserstoffkonzentrationen von bis zu 4%¹². Der begrenzende Faktor ist dabei die maximale Tempera-

¹⁰Siehe dazu externe Messung der Firma MICRONAS in Anhang A, Abbildung A.3

¹¹Passiv, durch Verminderung der Heizleistung

¹²Aufgrund der maximal erreichbaren PMMA-Temperatur von 180 °C sind theoretisch

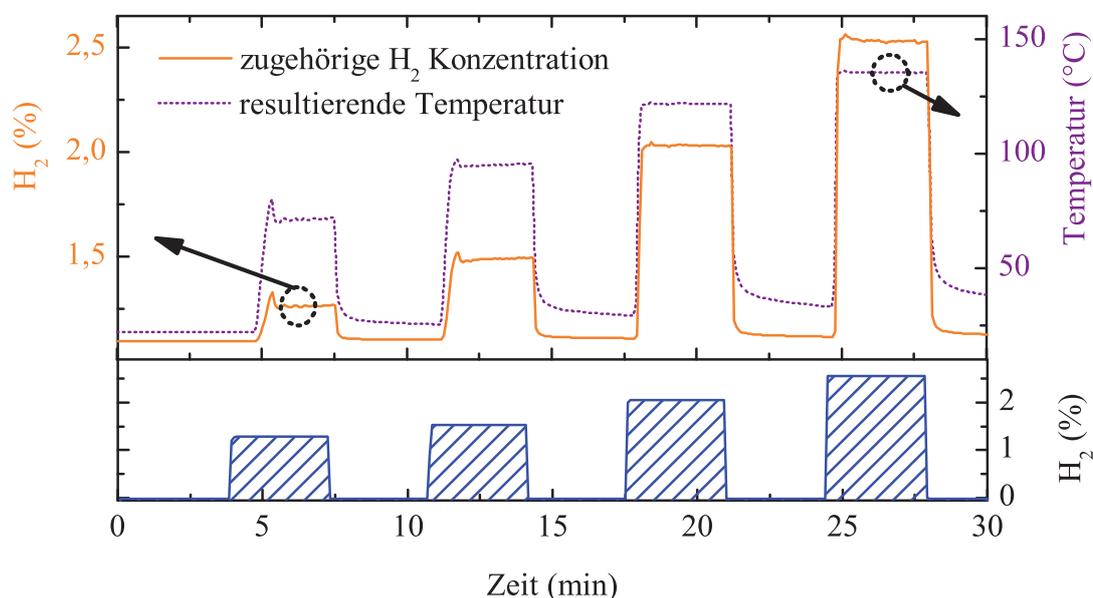


Abbildung 9.6: Beispielmessungen des TPT-FETs: Resultierende Temperatur und daraus berechnete Wasserstoffkonzentration

tur des PMMA, welches oberhalb von 180 °C zerstört wird¹³. Aufgrund dieser neuartigen Arbeitsweise trägt dieser Sensor den Namen „**Temperature Controlled Phase Transition FET**“ (TPT-FET).

9.4.2 Ansprechzeit

Ein kritischer Parameter für sicherheitsrelevante Sensoranwendungen ist die Ansprechzeit. Hier gibt es je nach Anwendung verschiedene Definitionen wie T_{90} oder T_{50} . Für den TPT-FET wird T_R definiert. Dieser Wert gibt an, nach welcher Zeit der Sensor eine Wasserstoffkonzentration misst, die 0,1% über oder unter der realen Konzentration ist. Für die hier gezeigten Reaktionszeitmessungen wurden Sensoren mit zwei verschiedenen PMMA-Schichtdicken bestückt: 0,3 μm und 2,3 μm . Die

auch 6 % noch auflösbar. Aus Sicherheitsgründen wurde jedoch nur bis zu einer Konzentration von 4 % gemessen.

¹³Herstellerinformationen, Allresist GmbH, Strausberg, Deutschland

Sensoren wurden dabei sprunghaften Wasserstoffkonzentrationen von bis zu 3 % ausgesetzt.

Wie in Kapitel 6.1 beschrieben, werden Wasserstoffkonzentrationen von 0% bis 3% durch Gasmischen mittels konventioneller Massflow-controller erzeugt. Anschließend wird das Gasgemisch in die Testkammer eingeleitet, in welcher sich der Sensor befindet. Durch das Eigenvolumen der Gasleitungen und der Kammer baut sich die Wasserstoffkonzentration in der Testkammer am Sensor mit einer bestimmten Verzögerung auf. Dadurch werden die aufgenommenen Reaktionszeiten systematisch zu lang aufgenommen. Wie im weiteren Verlauf gezeigt wird, beträgt die effektive Verzögerungszeit etwa zwei Sekunden. Die Ansprechzeit eines konventionellen FG-FETs ist gegeben durch die Anstiegs- und Abfallzeiten der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$. Beim TPT-FET hingegen setzt sich die Ansprechzeit, wie in Abbildung 9.7 gezeigt, aus zwei Teilen zusammen:

$$T_R = T_1 + T_2 \quad (9.10)$$

T_1 ist die Anstiegszeit von $\Delta\Phi$, d.h. die Zeit, die vergeht, bis die Austrittsarbeitsänderung den Regelwert $\Delta\Phi_{soll}$ erreicht hat. T_2 ist die Heiz- bzw. Kühlzeit die benötigt wird, bis die Phasensprungtemperatur erreicht ist. Abbildung 9.7 zeigt dies anhand einer Beispielmessung.

Der Wasserstoffpuls startet bei null Sekunden auf der X-Achse. Nach etwa einer Sekunde wird die erste elektrische Änderung wahrgenommen. Die Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ beginnt langsam zu fallen. Diese Verzögerung ist eine Folge des endlichen Gasdruckes. Es dauert etwa eine Sekunde, bis genügend Wasserstoffmoleküle am Sensor ankommen, um Φ überhaupt messbar zu ändern und etwa noch eine weitere Sekunde bis die volle Konzentration den Sensor erreicht¹⁴.

¹⁴Diese Aussage wird von Überdruckexperimenten unterstützt, bei denen das Wasserstoffgemisch explosionsartig in die Messkammer expandiert. Bei diesen Versuchen erreicht $\Delta\Phi$ nach weniger als 0,3 Sekunden den Regelwert von $\Delta\Phi_{soll} = -0,5eV$.

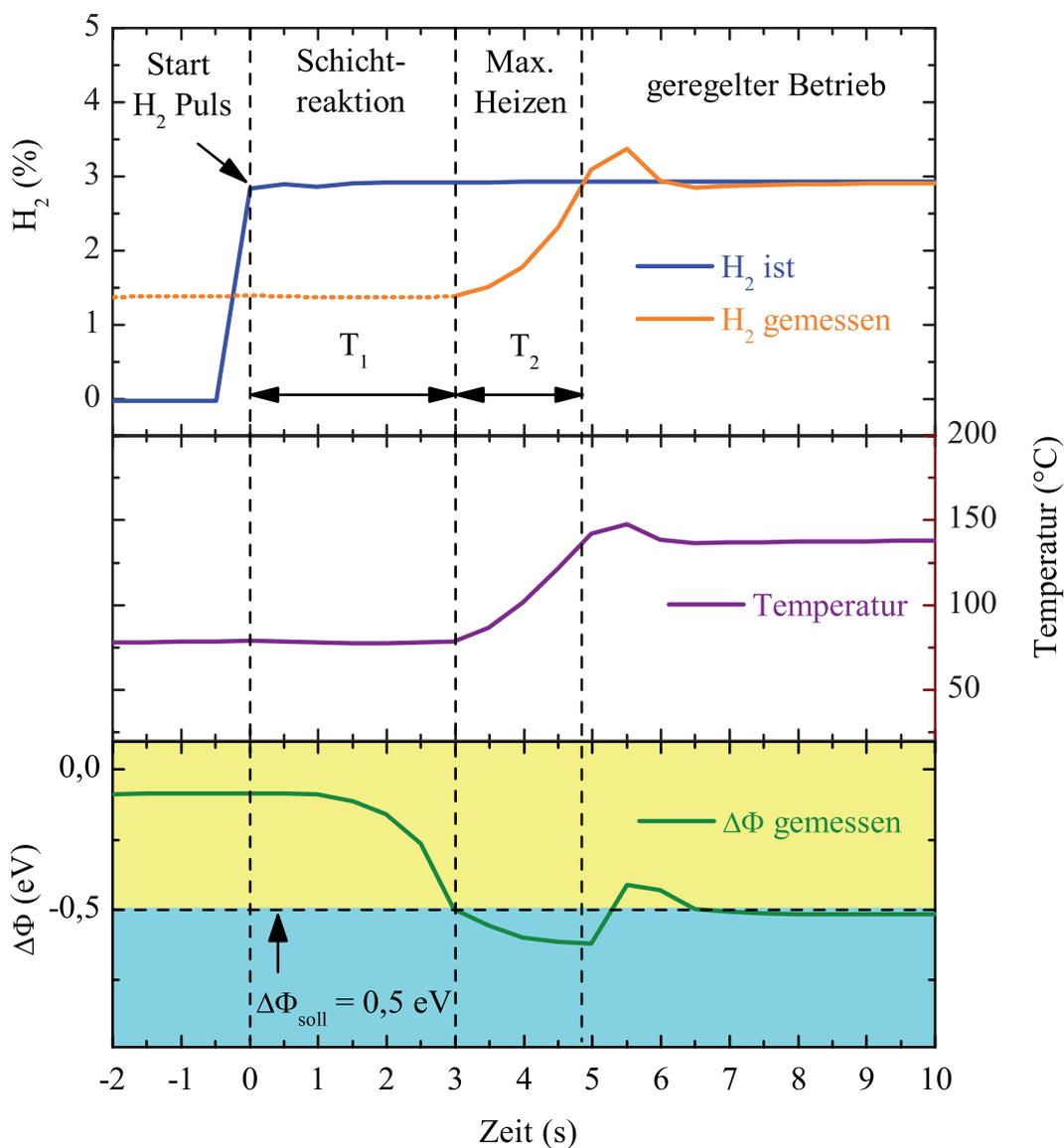


Abbildung 9.7: Ansprechzeit des TPT-FETs: Austrittsarbeit, Temperatur und Sollwert

Trotz dieser Verzögerung erreicht $\Delta\Phi$ nach insgesamt etwa 2,5 Sekunden den Regelwert $\Delta\Phi_{ist} = \Delta\Phi_{soll} = -0,5 \text{ eV}$ und die Heizphase wird initiiert. Nach 2 Sekunden hoher Heizleistung ist die Phasensprungtemperatur erreicht und $|\Delta\Phi|$ beginnt wieder zu fallen. Ab die-

sem Zeitpunkt wird die Heizleistung genau so dosiert, dass sich die vergrabene Platinschicht ständig am Phasensprungpunkt befindet, d.h. $\Delta\Phi = \Delta\Phi_{soll}$. Die Temperatur ist nun konstant und spiegelt die vorhandene Wasserstoffkonzentration wieder. Die Ansprechzeit ist gegeben durch $T_R = T_1 + T_2$ und beträgt in diesem Beispiel etwa 4,8 Sekunden.

In gleicher Weise wurden die Ansprechzeiten für verschiedene Konzentrations sprünge und für beide Sensorversionen (300 nm PMMA und 2300 nm PMMA) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.8 zusammengefasst.

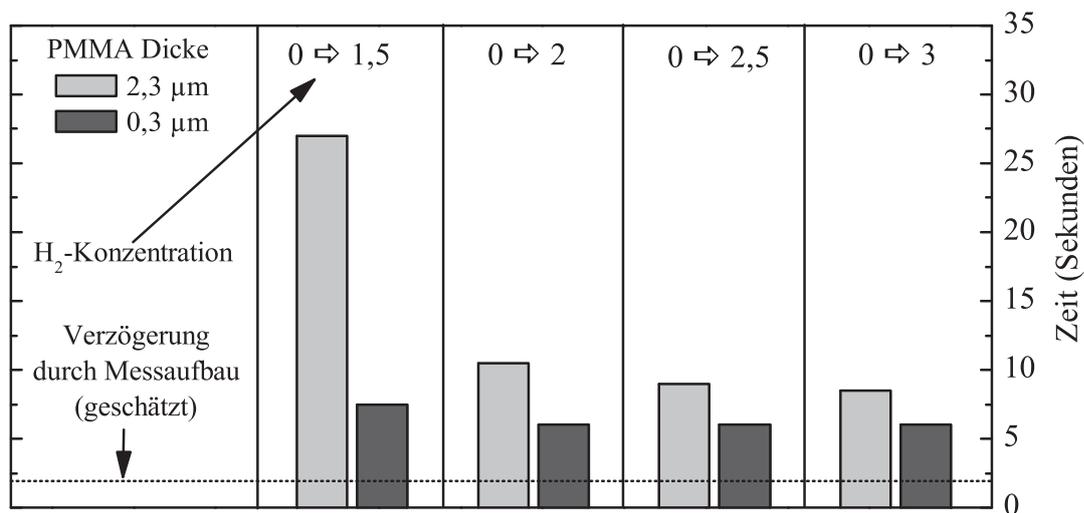


Abbildung 9.8: Ansprechzeit des TPT-FETs bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen und Schichtdicken

Beide Versionen reagieren schneller auf höhere Wasserstoffkonzentrations sprünge als auf geringere. Für die 2,3 μm Version ist T_R relativ groß und liegt je nach Wasserstoffkonzentration zwischen 7 und 27 Sekunden. Die 300 nm Version zeigt durchweg geringere Ansprechzeiten zwischen 6 und 7,5 Sekunden. Das deutet darauf hin, dass der Hauptgrund für die langen Ansprechzeiten die Wasserstoffdiffusion durch das PMMA ist. Die dargestellten Reaktionszeiten sind nicht kor-

rigiert, d.h. sie enthalten die volle Verzögerung durch den Gasfluss bzw. die Messanordnung. Wird eine künstliche Verzögerung von etwa 2 bis 2,5 Sekunden unterstellt, so ergeben sich für die 300 nm Version Ansprechzeiten zwischen 3,5 und 5 Sekunden. Diese Zeiten könnten weiter optimiert werden durch:

1. Schnelleres Heizen, d.h. eine Verkürzung von T_2 . Um das zu erreichen kann einerseits die maximale Heizleistung gesteigert werden. Auf der anderen Seite kann die thermische Kapazität des Sensors minimiert werden, z.B. durch Ausdünnen des Chips und des hybriden Gates.

2. Schnellere Temperaturregelung (kürzere Sampleraten). Bei den gezeigten Messungen wurde die Temperatur von einem digitalen PID Regler kontrolliert. Die maximale Sempelrate betrug 20 Hz. Durch einen schnelleren Regler könnte die Phasensprungtemperatur noch schneller angefahren werden, d.h. T_2 könnte sich verkürzen.

3. Dünnere PMMA Schichten. Der Vergleich der Ansprechzeiten (300 nm Version vs. 2300 nm Version) zeigt deutlich, dass ein Teil der Ansprechzeit durch die begrenzte Diffusion durch das PMMA verursacht wird. Eine weitere Verringerung der Schichtdicke sollte demnach die Reaktionszeit der Austrittsarbeitsänderung T_1 weiter verkürzen. Die Schichtdicke darf aber nicht so klein werden, dass durch den dann erleichterten Massentransport die katalytische Wasserstoffoxidation eine stabile Wasserstoffbedeckung verhindert.

9.4.3 Abschließende Bewertung des TPT-FETs

1. Stabilität oberhalb von 60 °C

Bei Temperaturen über 60 °C ist es dem Platin-FG-FET aufgrund der schnellen katalytischen Wasserstoffoxidation nicht möglich, präzise Wasserstoffkonzentrationen zu messen. Durch die PMMA-Schicht wird die Reaktion soweit unterdrückt, dass keine Rückdrift des Signals einsetzt. Damit ist der TPT-FET der erste FG-FET, der in der Lage ist,

in diesem wichtigen Temperaturbereich exakte Wasserstoffkonzentrationen zu messen.

2. Messung von Wasserstoffkonzentrationen von bis zu 4 %¹⁵

Während der Lundström-FET bereits bei ca. 1,8 % sättigt und der Platin-basierte FG-FET nur Konzentrationen bis zu ca. 3 % auflösen kann, ist es durch den TPT Modus (M1) möglich, Wasserstoffkonzentrationen im sicherheitsrelevanten Bereich oberhalb von 3 % zu messen. Konzentrationen unterhalb von 1 % können nicht im TPT-Modus gemessen werden. Wie in Abbildung 9.4 dargestellt, findet in diesem Konzentrationsbereich unabhängig von der Temperatur kein Phasensprung statt, d.h. die vergrabene Grenzfläche ist immer sauerstoffdominiert. In diesem Bereich muss der Sensor im klassischen Modus (M2)¹⁶ betrieben werden, d.h. die Konzentration wird aus dem absoluten Wert von $\Delta\Phi$ gemessen. Da der Sensor keine aktive Kühlung besitzt, steigt bei höheren Temperaturen die Grenzkonzentration für den TPT M1 Modus leicht an. In diesem Bereich muss der TPT-FET ebenfalls im klassischen Modus M2 betrieben werden.

Durch die Merkmale **1.** und **2.** erfüllt der TPT-FET als erster FG-FET-Wasserstoffsensoren die Temperatur- und Konzentrationsanforderungen für sicherheitsrelevante automobiler Anwendungen. Wie Abbildung 9.9 zeigt, sind dazu sowohl Modus M1 als auch M2 notwendig. Ein zusätzlicher Lundström-FET kann parallel betrieben werden, um die Genauigkeit bei kleineren Wasserstoffkonzentrationen zu verbessern¹⁷.

3. Keine bekannten Querempfindlichkeiten

Der Platin-FG-FET und auch der Lundström-FET zeigen die ver-

¹⁵Aufgrund der maximal erreichbaren PMMA-Temperatur von 180 °C sind theoretisch auch 6 % noch auflösbar. Aus Sicherheitsgründen wurde jedoch nur bis zu einer Konzentration von 4 % gemessen.

¹⁶S. Seite 125

¹⁷Damit könnten auch bei kleineren Konzentrationen Langzeitmessungen erfolgen, da der Lundström-FET als MIS Bauelement keine elektrische Rückdrift aufweist.

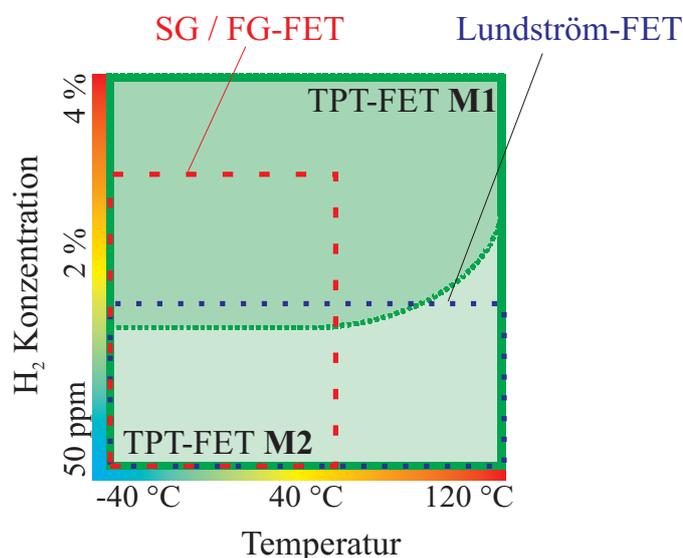


Abbildung 9.9: Operationsbedingungen FET-basierter Wasserstoffsensoren. Für den automobilen Einsatz muss der gesamte abgebildete Bereich abgedeckt werden.

schiedensten Querempfindlichkeiten gegenüber anderen reduzierenden und oxidierenden Gasen [85]. Dieser Fremdeinfluss wird durch den PMMA-Film wirksam unterdrückt, da die Quergasmoleküle durch das Polymer physikalisch daran gehindert werden, auf der Platinoberfläche zu adsorbieren. Das gilt insbesondere für Wasser, d.h. Luftfeuchtigkeit beeinflusst diesen neuen Sensor nur unwesentlich¹⁸.

4. Langzeitstabilität

Die absolute Höhe der Austrittsarbeitsänderung ist von vielen Faktoren wie Temperatur, Co-Adsorption oder Luftfeuchtigkeit abhängig und dadurch unter realen, atmosphärischen Bedingungen oft instabil. Da der „normale“ FG-FET aus dieser Potentialverschiebung direkt eine Gaskonzentration ableitet, ist das Messsignal ungenau und unter bestimmten Bedingungen auch instabil. Zusätzlich weist jeder

¹⁸Externe Messung der Firma MICRONAS, s. Anhang A, Abbildung A.1

SG- oder FG-FET eine systematische elektrische Rückdrift¹⁹ auf, welche Langzeitmessungen erheblich erschwert. Im Gegensatz dazu ist der TPT-FET nicht mehr auf den exakten Wert von $\Delta\Phi$ angewiesen. Seine Stabilität und Genauigkeit basieren auf einem gut definierten Phasenübergang einer vergrabenen Grenzfläche. Aus diesem Grund ist der TPT-FET deutlich stabiler als ein klassischer FG-FET.

¹⁹Siehe Kapitel 5.2.2

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde, basierend auf einem FG-FET, ein gänzlich neues Detektionsprinzip für Wasserstoff entwickelt und evaluiert. Der realisierte Sensor erfüllt als erster Suspended Gate FET die hohen Anforderungen der Automobilindustrie im Hinblick auf Operationstemperaturen, Stabilität, Selektivität und dem messbaren Konzentrationsbereich.

Der konventionelle Platin-FG-FET verliert oberhalb einer Temperatur von etwa 60 °C abrupt seine Stabilität und zeigt eine stark ausgeprägte Rückdrift des Sensorsignals. Durch detaillierte numerische Simulationen der Adsorptions- und Reaktionskinetik der Platinoberfläche konnte erstmals die Ursache für dieses Phänomen geklärt werden. Oberhalb von etwa 60 °C läuft die katalytische Wasserstoffoxidation mit Hilfe des Luftsauerstoffes an der Platinoberfläche so schnell ab, dass im zeitlichen Mittel kein Wasserstoff auf der Oberfläche nachgewiesen werden kann. Eine Möglichkeit die Reaktionsgeschwindigkeit zu reduzieren und damit den Sensor zu stabilisieren sind isolierte Silber- oder Kupfermikrodots.

Eine weitere und weitaus elegantere Möglichkeit, die Oberflächenreaktion zu kontrollieren, ist der lokale Einsatz von temperaturabhängigen Diffusionsbarrieren direkt auf der katalytischen Platinoberfläche. Die so hergestellten heterogenen Doppelschichten zeigen einen genau definierten konzentrations- und temperaturabhängigen Phasenübergang zwischen einer Sauerstoff- und einer Wasserstoffphase. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde ein neuartiger Wasserstoffsensor, der so genannte TPT-FET entwickelt. Dieser Sensortyp ist dem klassischen Platin-FG-FET in praktisch allen relevanten Punkten überlegen: Stabilität, Sensitivität und Selektivität.

Ein interessantes zukünftiges Entwicklungsszenario ist die Übertragung des TPT Prinzips auf andere Zielgase. Der FG-FET könnte dabei weiterhin als Transducer genutzt werden. Durch den hybriden Aufbau könnten auch andere Doppelschichtsysteme leicht in diese Sensorplattform integriert werden. Die Herausforderung besteht darin, neue Doppelschichtsysteme zu entwickeln, die einen nutzbaren Phasenübergang zeigen.

Ein weiterer Entwicklungsansatz, welcher bereits intensiv verfolgt wird, ist die Realisierung von Hochtemperatur FG-FETs (HTFG-FET) [86]. Die klassischen FG-FETs können bauartbedingt nur bei Temperaturen bis etwa 200 °C betrieben werden. Oberhalb dieser Temperatur kommt es zum Zusammenbruch der niedrig dotierten pn-Übergänge. Durch höhere Dotierung und die Einführung von SOI¹ Substraten, können FG-FET Transducer realisiert werden, welche bei bis zu 400 °C operieren können. Da das Adsorptions- / Desorptionsgleichgewicht stark temperaturabhängig ist, eröffnet sich durch höhere Operationstemperaturen ein zuvor unzugängliches Spektrum an neuen Zielgasen für den FG-FET. Insbesondere stabilere Gasmoleküle, die eine hohe Aktivierungsenergie der Chemisorption aufweisen, wie z.B. CO₂ könnten bei höheren Temperaturen leichter nachgewiesen werden.

¹Silicon on Insulator

Anhang A

Externe Qualifikationsmessungen

Dieses Kapitel enthält einige ausgewählte Qualifikationsmessungen des TPT-FETs. Diese Messungen unterstützen einige Nebenaussagen aus Kapitel 9 und werden von dort aus referenziert.

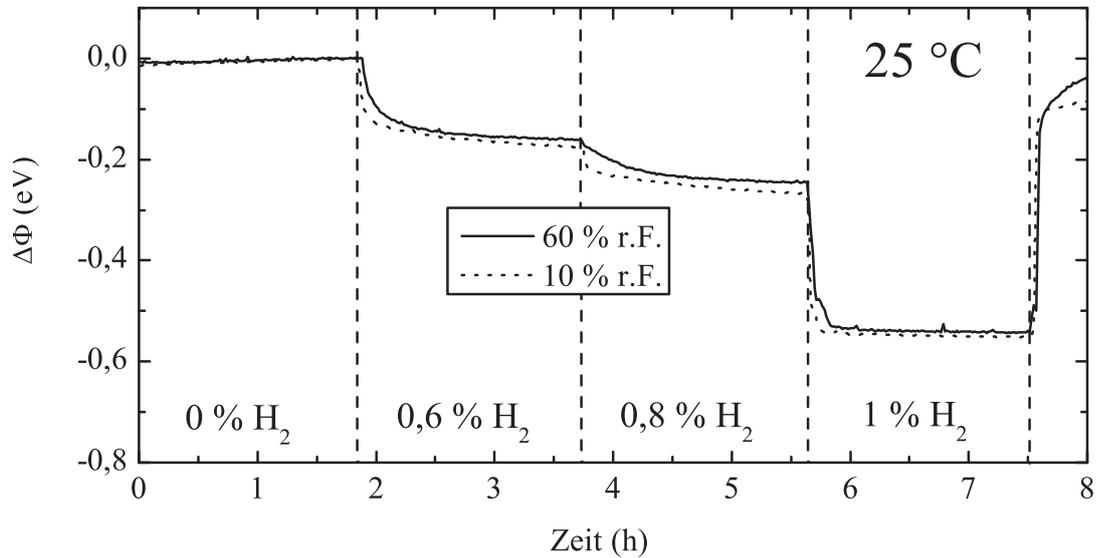


Abbildung A.1: Austrittsarbeitsänderung eines PMMA-Platin Doppelfilms bei verschiedenen Feuchten.

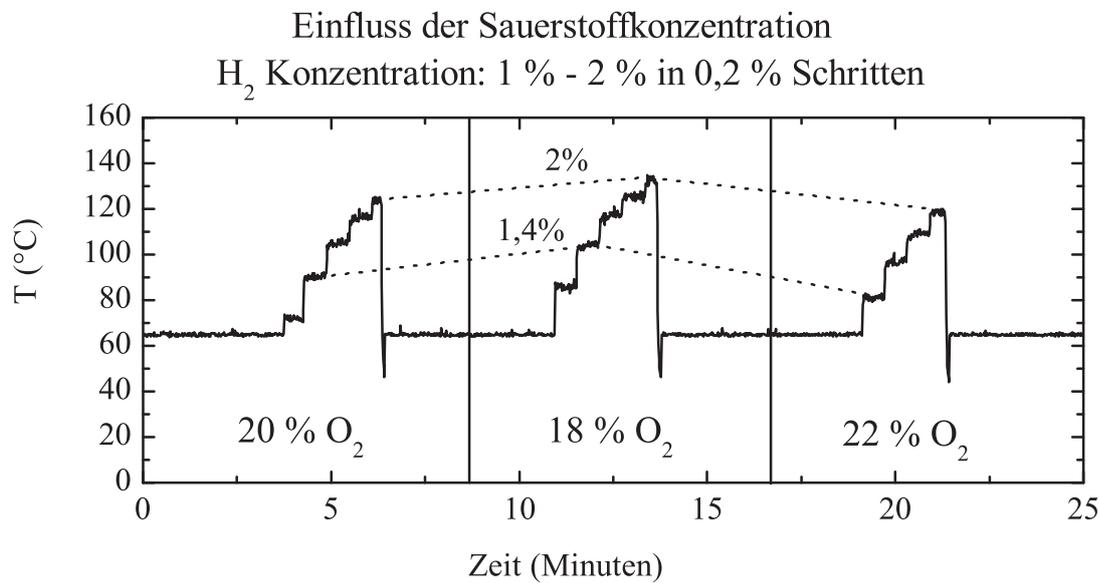


Abbildung A.2: Einfluss der atmosphärischen Sauerstoffkonzentration auf die Regeltemperatur des TPT-FET.

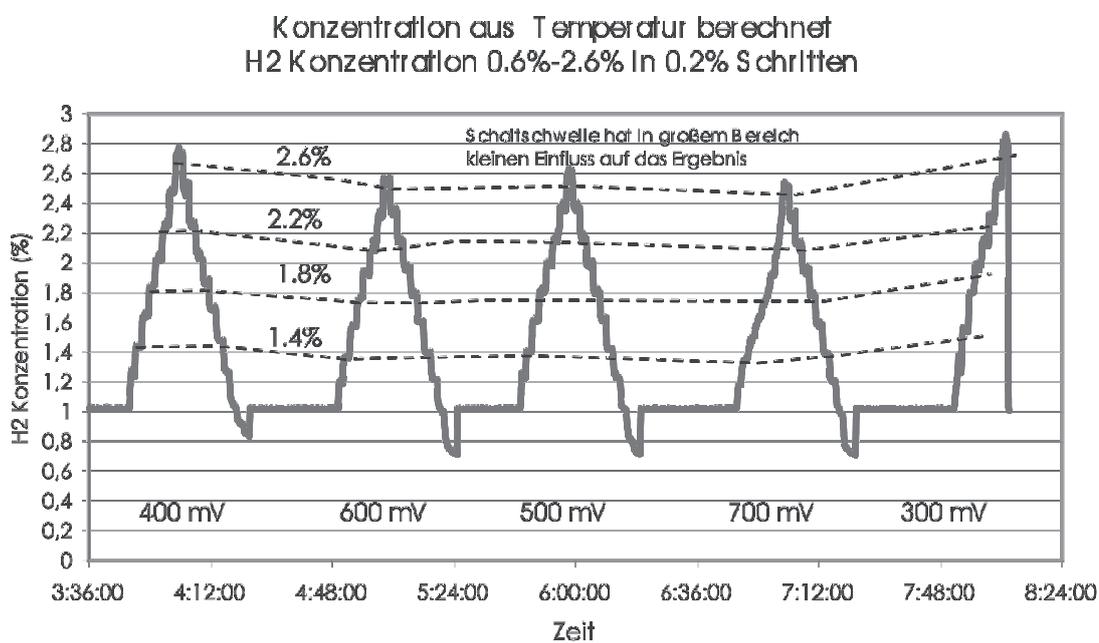


Abbildung A.3: Einfluss des genauen Schwellwerts des TPT-FETs auf verschiedene Wasserstoffmessungen.

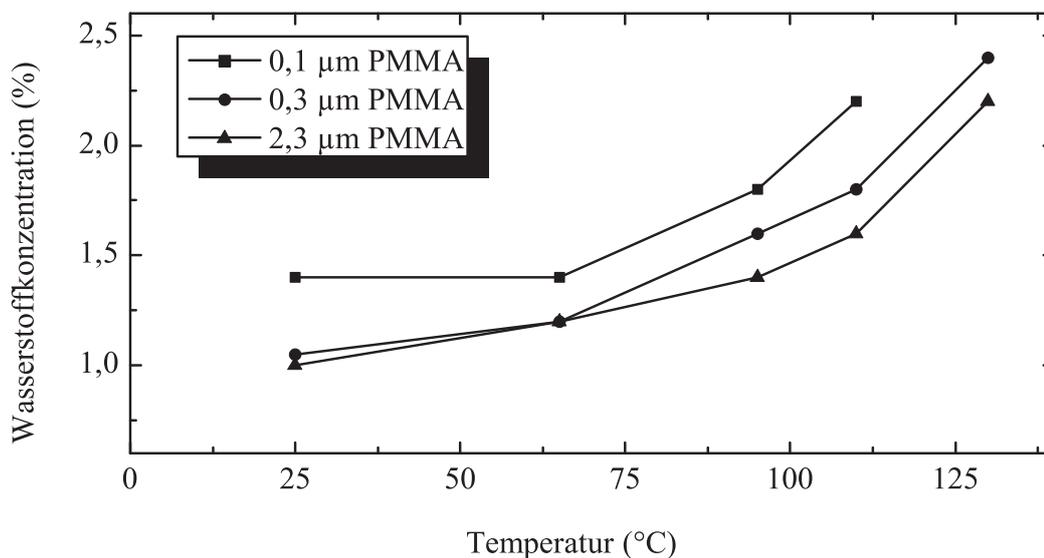


Abbildung A.4: Abhängigkeit des Phasensprungpunktes des PMMA-Platin Doppelfilms von der PMMA-Dicke

Anhang B

Auswahl wichtiger benutzter Präparationsmethoden

Es folgt eine kleine Auswahl der benutzten Präparationsmethoden. Aus Rücksichtnahme auf die Firma MICRONAS werden die Methoden nur allgemein erläutert und es finden sich keine genauen Prozessparameter.

Sputtern

Dieses Verfahren gehört zu den vakuumbasierten Abscheidungsverfahren (PVD¹). Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden durch DC-Sputtern [87] abgeschieden. Dabei wird, durch eine Gleichstrom-Gasentladung, ein Plasma zwischen zwei Elektroden erzeugt. Als Plasmagas diente Argon bei einem Druck von $8 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die ionisierten Argonatome werden dabei auf ein geeignetes Target (Platin, Aluminium, Titan...usw.) beschleunigt und lösen beim Auftreffen physikalisch Atome aus dem Material heraus. Das frei werdende Material, kondensiert

¹Engl. Physical Vapour Deposition

siert anschließend auf dem gewünschten Substrat. Auch verschiedene Legierungen wurden während dieser Arbeit durch DC-Sputtern abgedepontiert. Dazu wurden z.B. dünne Silberfolienstreifen über ein ansonsten reines Platintarget gelegt. Sputtert man mit Hilfe solcher Kombitargets, so kondensiert auf dem Substrat ein Gemisch aus Silber und Platin. Das Mischverhältnis kann über das Flächenverhältnis und der Geometrie der Materialien auf dem Target eingestellt werden.

Thermisches Verdampfen

Auch dieses Verfahren wird in seiner einfachen Form den PVD-Verfahren zugeordnet. Unter Hochvakuumbedingungen wird das abzuscheidende Material erhitzt, bis dessen Sublimations- oder Verdampfungspunkt erreicht ist. Anschließend kondensiert das Material auf dem gewünschten Substrat [42]. Auch mit diesem Verfahren können einfache Legierungen hergestellt werden. Dazu werden gleichzeitig zwei verschiedene Metalle im Vakuum erhitzt. Durch die Kontrolle der einzelnen Verdampfungsraten kann das Mischverhältnis auf dem Substrat nach Bedarf eingestellt werden.

Spincoaten

Dieses Verfahren diente zum Aufbringen von Photolack- und PMMA-Schichten. Dabei wird ein Wafer horizontal auf einem Chuck² fixiert und mit dem gewünschten Material bedeckt. Das Polymere ist dabei meist durch ein Lösungsmittel verdünnt. Durch schnelle Rotation verteilt sich das Polymere gleichmäßig auf dem Wafer und bildet einen dünnen, geschlossenen Film. Die Dicke des Films lässt sich dabei zum einen über die Drehzahl und zum anderen über die Viskosität³ des

²Dt.: Aufspannvorrichtung

³Die Viskosität wird durch den Grad der Verdünnung bestimmt

gelösten Polymeres einstellen. Nach dem Aufbringen kann noch ein Heizschritt stattfinden, um die übrig gebliebenen Lösungsmittel zu entfernen. Ein typischer Prozess zum Aufbringen einer 300 nm dicken PMMA Schicht auf einem 4 Zoll Wafer ist wie folgend aufgebaut: 1. 5 ml einer 6,5 %-tigen PMMA Lösung werden mittig auf den Wafer aufgebracht. 2. Der Wafer wird für 25 Sekunden mit einer Drehzahl von 4000 *U/min* geschleudert. 3. Anschließend wird der Wafer für 3 Stunden bei einer Temperatur von 180 °C auf einer Hotplate⁴ annealt.

Photolithographische Strukturierung

Um die in Kapitel 8.5 beschriebenen Metallstrukturen photolithographisch herzustellen, sind fünf Schritte erforderlich:

1. Aufbringen des Photolacks durch Spincoaten.
2. Belichten des Photolacks (Kontaktbelichtung⁵).
3. Entwickeln: Dabei werden die belichteten Teile des Photolacks nasschemisch entfernt.
4. Abscheiden des zu strukturierenden Materials durch Sputtern oder thermisches Verdampfen.
5. Lift-Off: Beim Lift-Off wird der noch auf dem Substrat befindliche Photolack (zwischen Substrat und abgeschiedenem Material) durch ein Lösungsmittel (Aceton) abgelöst. Dabei werden auch die Teile der abgeschiedenen Schicht entfernt, die sich auf dem Photolack befinden. An den anderen Stellen bleibt der abgeschiedene Film erhalten.

⁴Dt.: Heizplatte

⁵Kontaktbelichtung ist notwendig, da es durch die periodischen Strukturen bei Abstandsbelichtung zu Interferenzen kommen kann.

Oxidationsprozesse

Um Proben zu oxidieren kamen während dieser Arbeit zwei Methoden zum Einsatz:

1. Die Proben werden unter trockener Sauerstoffatmosphäre geheizt. Der Grad der Oxidation kann durch die Temperatur und die Heizdauer eingestellt werden.
2. Die Proben werden bei Raumtemperatur einer Ozonkonzentration von 200 *ppb* bis 400 *ppb* in synthetischer Luft ausgesetzt. Der Grad der Oxidation kann durch die Ozonkonzentration und die Expositionszeit eingestellt werden.

Anhang C

Liste der Abkürzungen

$a_{X_2}^P$	Totale Adsorptionswahrscheinlichkeit
$A_{X_2}^P$	Totale Adsorptionsrate
c	Gas Konzentration
C'	Totale Kapazität von Luftspalt und Passivierung
C_A	Kapazität des Luftspaltes
C_I	Flächenkapazität des Gateoxides
C_p	Wärmekapazität
C_{OX}	Oxidkapazität
C_{PASS}	Kapazität der Passivierung
CC-FET	Capacitive Coupled Field Effect Transistor
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CPD	Kontakt-Spannungs-Differenz
D	Diffusionskoeffizient
d_X	Desorptionswahrscheinlichkeit der Spezies X
D_X	Totale Desorptionsrate der Spezies X
e	Elementarladung
E_{Bin}	Bindungsenergie
E_{kin}	kinetische Energie

E_{therm}	thermische Energie
E_{Pot}	Potentiele Energie
E_{Vac}	Vakuumentnergie
E_d	Desorptionsenergie
E_r	Aktivierungsenergie (Reaktion)
E_F	Fermienergie
E_L	Leitungsband
$f_{X_2}^A$	Teilchentreffer der Spezies X_2 pro Sekunde
$f_{X_2}^D$	Desorptionsfrequenz der Spezies X_2
$f_{X_2}^D$	Frequenzfaktor der Reaktion der Spezies X_2
FET	Field Effect Transistor
FG-FET	Floating Gate Field Effect Transistor
HSG-FET	Hybrid Suspended Gate Field Effect Transistor
HT-FG-FET	High Temperature Floating Gate FET
H_{ads}	Wasserstoffbedeckung
H_{max}	Sättigungsbedeckung Wasserstoff
I_{DS}	Source - Drain Strom
I_{OFF}	OFF-Strom
I_{ON}	ON-Strom
I_{CPD}	Verschiebestrom
k_B	Boltzmannkonstante
k_a	Adsorptionkoeffizient
k_d	Desorptionskoeffizient
k_r	Reaktionskoeffizient
L_{eff}	Effektive Kanallänge
m	Masse
MAIS-FET	Metal Air Insulator Semiconductor FET
MIS-FET	Metal Insulator Semiconductor FET
MOS-FET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
O_{ads}	Sauerstoffbedeckung
O_{max}	Sättigungsbedeckung Sauerstoff

PMMA	Polymethylmethacrylat
P_x	Partialdruck der Spezies X
p_x	Impulsübertrag durch Teilchen X
r	Abstand
r_0	Gleichgewichtsabstand
REM	Rasterelektronenmikroskop
r_X	Reaktionswahrscheinlichkeit der Spezies X
R_X	Totale Reaktionsrate der Spezies X
R_S	Parasitärer Oberflächenwiderstand
S_0	Haftungswahrscheinlichkeit
SG-FET	Suspended Gate Field Effect Transistor
SOI	Silicon On Insulator
T	Temperatur
TPT-FET	Temperature controlled Phase Transition FET
T_R	Ansprechzeit TPT-FET
T_{90}	Ansprechzeit, Zeit bis 90 % des Maximalwerts erreicht
$\overline{v^2}$	quadratisch gemittelte Geschwindigkeit
\bar{v}	mittlere Geschwindigkeit
V_C	Gegenspannung
V_{DS}	Source - Drain Spannung
V_G	Gatespannung
V_{LS}	Lennard-Jones Potential
V_T	Schwellspannung
V_{FG}	Spannungsänderung am Floating Gate
W_{eff}	Effektive Kanalweite
$W(T)$	Temperaturabhängige Permeabilität
z	Ordnung der Adsorption
α	Temperaturdiffusionskoeffizient
$\Delta\Phi$	Austrittsarbeitsänderung
$\Delta\Phi_{soll}$	Regelwert der Austrittsarbeit
ϵ	Tiefe des Lennard-Jones Potentialtopfes

ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
$\Gamma(\Theta)$	bedeckungsabhängiger Korrekturfaktor
λ	Wärmeleitfähigkeit
Φ	Austrittsarbeit
Φ_A	Austrittspotential
ρ	Dichte
Θ	normierte Oberflächenbedeckung (gesamt)
Θ_A	normierte Oberflächenbedeckung durch Spezies A
μ	Effektive Ladungsträgerbeweglichkeit (Kanalregion)

Anhang D

Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff

EIGENSCHAFT	WERT
Name	Wasserstoff
Ordnungszahl	1
Elektronenkonfiguration	1s ¹
Atommasse	1,00794 u
Ionisierungsenergie	1312 kJ/mol
Schmelzpunkt	-259 °C
Siedepunkt	-253 °C
Zündtemperatur	560 °C
Explosionsgrenzen (Vol.% in Luft)	4 % - 75 %
Löslichkeit in Wasser	1,6 mg/L
Einstufung	Hochentzündlich, Ungiftig

Tabelle D.1: Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs [5]

Publikationen

- W. WIDANARTO, C. SENFT, O. SENFTLEBEN, I. EISELE, „*Enhanced selectivity and stability of H₂ detection with FG-FET*“ The 11th International Meeting on Chemical Sensors, University of Brescia - Italy, 16th-19th July, (2006)
- W. WIDANARTO, C. SENFT, O. SENFTLEBEN, I. EISELE, „*A ZnO thin film based FG-FET for NO₂ detection*“, 20th Eurosensors, Göteborg, Sweden (2006)
- T. GALONSKA, C. SENFT, W. WIDANARTO, I. EISELE, H-P.FRERICHS, CH. WILBERTZ, „*Stability of FET - Based Hydrogen Sensors at High Temperatures*“ The 6th Annual IEEE Conference on Sensors, Atlanta, Georgia, USA October 28 - 31, p. 189 - 192, (2007)
- C. SENFT, T. GALONSKA, W. WIDANARTO, O. SENFTLEBEN I. EISELE, H-P.FRERICHS, CH. WILBERTZ, „*Cross Sensitivity and Stability of FET - Based Hydrogen Sensors*“, The 6th Annual IEEE Conference on Sensors, Atlanta, Georgia, USA October 28 - 31, p. 1036 - 1039 (2007)

- P. ISKRA, C. SENFT, D. KULAGA-EGGER, T. SULIMA, I. EISELE, „*A Concept for a GasFET for high temperature operation*“, The 7th Annual IEEE Conference on Sensors, Lecce, Italy, October 26-29, p. 1301 - 1304, **(2008)**

- C. SENFT, P. ISKRA, I. EISELE, CH. WILBERTZ, H.-P. FRERICHS, „*Temperature controlled phase transition as a detection principle for gas FETs (TPT-FET)*“, The 7th Annual IEEE Conference on Sensors, Lecce, Italy, October 26-29, p. 1316 - 1319, **(2008)**

- C. SENFT, P. ISKRA, I. EISELE, „*Theory and Application of Suspended Gate FET Gas Sensors*“, published in: Solid State Gas Sensors: from operating principle to industrialisation, in press, Springer **(2009)**, in press

- C. SENFT, P. ISKRA, I. EISELE, W. HANSCH, „*Work Function based Gas Sensors: Schottky and FET based Devices*“, published in: Chemical Sensors Vol. 2, Momentum Press, New Jersey, **(2009)**, in press

Patente

•I. EISELE, T. KNITTEL, W. WIDANARTO, O. SENFTLEBEN, C. SENFT, „Sensor zur Wasserstoff-Detektion“, DE102006033058B3 (erteilt), EP1879023A1 (angemeldet), Inhaber: MICRONAS GmbH, Freiburg Germany, (2006)

•CH. WILBERTZ, H.-P. FRERICHS, „Passivierung gassensitiver Schichten“, angemeldet, Inhaber: MICRONAS GmbH, Freiburg Germany, (2008)

•H.-P. FRERICHS, CH. WILBERTZ, C. SENFT, „Passivierung gassensitiver Schichten durch ODTs“, angemeldet, Inhaber: MICRONAS GmbH, Freiburg Germany, (2008)

•C. SENFT, „Gassensitive Schicht zur Wasserstoffdetektion“, angemeldet, Inhaber: MICRONAS GmbH, Freiburg Germany, (2008)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Operationsbedingungen FET-basierter Wasserstoffsensoren bezüglich Temperatur und maximal messbarer Wasserstoffkonzentration. Für den automobilen Einsatz muss der gesamte abgebildete Bereich abgedeckt werden.	3
4.1	Illustration des zugrunde liegenden Sensorprinzips	26
4.2	Graphische Darstellung eines Lennard-Jones-Potentials .	28
4.3	Physisorption	29
4.4	Graphische Darstellung einer Langmuir-Isotherme für verschiedene Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte im Fall der einfachen Physisorption	30
4.5	Schematische Darstellung der Potentialtöpfe der Physisorption und der dissoziativen Chemisorption	31
4.6	Dissoziative Adsorption	32
4.7	Langmuir-Isothermen für verschiedene Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte im Fall der dissoziativen Chemisorption	34
4.8	Einfache Definition der Austrittsarbeit im Fall eines Metalls	35
4.9	Schematische Darstellung des Spiegelladungsmodells . .	36

4.10	Zusammenhang zwischen Austrittsarbeitsänderung einer sauberen Metalloberfläche (links) und Gasadsorption eines reduzierenden (mitte) und eines oxidierenden (rechts) Gases auf der Metalloberfläche	38
5.1	Transducer zum Auslesen von Ober- und Grenzflächenaustrittsarbeitsänderungen	42
5.2	Schematische Darstellung des Lundström-FETs (links) und die Wasserstoffadsorption am Interface (rechts) . . .	43
5.3	Schematische Darstellung des monolithischen SG-FETs (links) und eine REM-Aufnahme der Platinbrücke [56] (rechts)	46
5.4	Schematische Darstellung des HSG-FETs (links) und sein elektrisches Ersatzschaltbild (rechts)	46
5.5	Schematische Darstellung des FG-FETs (links) und sein elektrisches Ersatzschaltbild (rechts)	48
5.6	Potentialverlauf der floatenden Elektrode V_{FG} bei einem simulierten Spannungspuls $V_{\Delta\Phi} = 1 \text{ V}$	50
5.7	Anforderungen für automobiler Anwendungen und bisherige Operationsbereiche von GasFETs	52
5.8	Lichtmikroskopische Aufnahme des Micronas Sensorchips [53]	54
6.1	Blockdiagramm des Messaufbaus	56
6.2	Schematische Darstellung einer Kelvinsonde zum einfachen Messen von Austrittsarbeitsänderungen	57
7.1	REM-Aufnahme einer gesputterten polykristallinen Platinoberfläche	62
7.2	Austrittsarbeitsänderung einer polykristallinen Platinoberfläche bei Raumtemperatur unter Wasserstoffexposition	63

7.3	Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeitsänderung einer polykristallinen Platinoberfläche unter 2 % Wasserstoff in synthetischer Luft (links) und der Driftprozess in höherer zeitlicher Auflösung (rechts)	64
7.4	Austrittsarbeitsänderung von Platin bei Wasserstoffexposition in Argon	69
7.5	Schematische Illustration der Oberflächenbedeckung von Platin mit Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) in den verschiedenen Expositionsphasen nach Abbildung 7.4	69
7.6	Illustration der katalytischen Wasserstoffoxidation im Modell des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismusses in drei Schritten: Adsorption (links), Reaktion (mitte) und Desorption (rechts)	71
7.7	Illustration der Mean-Field Näherung	77
7.8	Illustration der Finite-Elemente-Methode (FEM) in einer Dimension	83
7.9	Blockschaltbild der Simulation in Matlab	88
7.10	Austrittsarbeitsänderung von Platin bei Raumtemperatur: Vergleich der experimentellen Daten mit der kinetischen Simulation	90
7.11	Austrittsarbeitsänderung von Platin bei 66 °C: Vergleich der experimentellen Daten mit der kinetischen Simulation	90
7.12	Vergleich der Simulationsergebnisse vor (links) und nach (rechts) der katalytischen Entzündung: (a) Austrittsarbeit, (b) Oberflächentemperatur, (c) Wasserbedeckung, (d) Hydroxylbedeckung, (e) Sauerstoffbedeckung, (f) Wasserstoffbedeckung und (g) verursachende Wasserstoffkonzentration	92
7.13	Simulationsergebnis bei $T = 66$ °C: Verteilung der Wasserstoffkonzentration über der Platinoberfläche in Abhängigkeit von Zeit und Abstand zur Oberfläche.	96

8.1	Illustration der modifizierten Platinfilme: (a) Legierungen, (b) heterogene Schichtsysteme und (c) Strukturierte Schichtsysteme	99
8.2	Austrittsarbeitsänderungen der Rhodium-dotierten Platinschichten unter Wasserstoffexposition	101
8.3	Austrittsarbeitsänderungen einer oberflächenoxidierten Rhodium-dotierten Platinschicht unter Wasserstoffexposition, aufgenommen bei 75 °C	102
8.4	Beispiel für passivierende Systeme: Austrittsarbeitsänderungen eines heterogenen Al ₂ O ₃ -Pt Schichtsystems . .	105
8.5	Beispiel für integrierende Systeme: Austrittsarbeitsänderungen eines heterogenen SiO ₂ -Pt Schichtsystems	105
8.6	REM-Aufnahme einer photolithographisch strukturierten Platinschicht auf Silizium	107
8.7	Austrittsarbeitsänderung einer strukturierten Platinoberfläche bei verschiedenen Temperaturen	109
8.8	Austrittsarbeitsänderung strukturierter Fremdmetalle auf einer geschlossenen Platinschicht: 13 nm Kupfer (links) und 25 nm Gold (rechts)	109
8.9	Illustration der Probenkammer (links) und aufgenommene Temperaturen (rechts)	111
8.10	Elektrochemische Spannungsreihe der verwendeten Metalle mit Bezug auf das Standardpotential der Wasserstoffelektrode. Die stabilisierenden Metalle sind rot hervorgehoben.	111
8.11	REM-Aufnahme einer photolithographisch strukturierten Silberschicht auf einer geschlossenen Platinschicht .	113
8.12	Austrittsarbeitsänderung verschiedener Silberstrukturen auf Platin im Vergleich	115
8.13	Austrittsarbeitsänderung einer Silberstruktur auf Platin (1:24) bei verschiedenen Temperaturen	115

9.1	Schematische Darstellung des heterogenen Polymer-Platin Doppelfilms	118
9.2	Austrittsarbeitsänderung des PMMA-Pt Systems bei 75 °C (mitte) im Vergleich mit einer offenen Platinschicht (oben) bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen (unten)	119
9.3	Numerische Simulation der Austrittsarbeitsänderung im Vergleich mit experimentell aufgenommenen Daten (oben) und die simulierten Oberflächenbedeckungen der vergrabenen Platinschicht (mitte) bei Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0 % und 2 % (unten) bei 75 °C	123
9.4	Phasensprungpunkt in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration und der Oberflächentemperatur (rechts) und eine Beispielmessung bei konstanten Temperaturen (links) aufgenommen mittels Kelvinsonde . .	126
9.5	Schematische Darstellung der Adsorptionskinetik der PMMA-Platin-Doppelschicht für Wasserstoff und Sauerstoff	129
9.6	Beispielmessungen des TPT-FETs: Resultierende Temperatur und daraus berechnete Wasserstoffkonzentration .	131
9.7	Ansprechzeit des TPT-FETs: Austrittsarbeit, Temperatur und Sollwert	133
9.8	Ansprechzeit des TPT-FETs bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen und Schichtdicken	134
9.9	Operationsbedingungen FET-basierter Wasserstoffsensoren. Für den automobilen Einsatz muss der gesamte abgebildete Bereich abgedeckt werden.	137
A.1	Austrittsarbeitsänderung eines PMMA-Platin Doppelfilms bei verschiedenen Feuchten.	142

A.2 Einfluss der atmosphärischen Sauerstoffkonzentration auf die Regeltemperatur des TPT-FET.	142
A.3 Einfluss des genauen Schwellwerts des TPT-FETs auf verschiedene Wasserstoffmessungen.	143
A.4 Abhängigkeit des Phasensprungpunktes des PMMA-Platin Doppelfilms von der PMMA-Dicke	143

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht über die wichtigsten Sensorprinzipien für die Wasserstoffdetektion	15
3.2	Allgemeine Sensoranforderungen	19
3.3	Kurzbewertung der kommerziell relevanten Sensortypen nach [32]. Bewertung: „-“ mangelhaft, „o“ befriedigend, „+“ sehr gut	22
4.1	Bekannte sensitive Schichten	40
7.1	Verwendete kinetischen Parameter der Platinunterstützten katalytischen Wasserstoffoxidation aus [79], mit eigener Anpassung der Werte an experimentelle Beobachtungen.	79
8.1	Übersicht der wichtigsten untersuchten Materialsysteme	100
D.1	Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs [5]	153

Literaturverzeichnis

- [1] J. NITSCH AND M. FISCHEDICK. Eine vollständig regenerative Energieversorgung mit Wasserstoff Illusion oder realistische Perspektive? Technical report, DLR: Veröffentlichungen Systemanalyse und Technikbewertung, 2002.
- [2] IEA. Key World Energy Statistics 2008. Technical report, International Energy Agency (IEA), 2008.
- [3] S. RAMESOHL AND M. FISCHEDICK AND K. ARNOLD AND F. MERTEN AND J. NITSCH AND S. SCHMIDT AND P. VIEBAHN AND PEHNT AND W. KNÖRR AND S. GÄRTNER AND G. REINHARDT. Entwicklung einer Gesamtstrategie zur Einführung alternativer Kraftstoffe, insbesondere regenerativ erzeugten Wasserstoffs (Endbericht). Technical report, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), 2006.
- [4] T. PREGGER AND D. GRAF AND W. KREWITT AND C. SATTLER AND S. MÖLLER. Perspektiven solarthermischer Verfahren zur Wasserstoffherzeugung. Technical report, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), 2008.
- [5] *EG-Sicherheitsdatenblatt: Wasserstoff, Linde AG, Deutschland 2006.*
- [6] C.K. KIM AND J.H. LEE AND Y.H. LEE AND N.I. CHO AND D.J. KIM.

- A study on platinum-silicon carbide Schottky diode as a hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 66:116–118, 2000.
- [7] Figaro. Figaro Gas Sensors, 1-Series/8-Series. Technical report, Product Catalog, Electronica, 2000.
- [8] T. WEH AND J. FRANK AND M. FLEISCHER AND H. MEIXNER. On the Mechanism of Hydrogen Sensing with SiO_2 Modified High Temperature Ga_2O_3 Sensors. In *Proceedings Eurosenors XIV, Copenhagen*, 2000.
- [9] K.D. SCHIERBAUM. Engineering of oxide surfaces and metal-oxide interfaces for chemical sensors: recent trends. *Sensors and Actuators B*, 24:239–247, 1995.
- [10] D. MUTSCHALL. *Herstellung und Charakterisierung von NiO- und MoO₃- Dünnschichten für Anwendungen in der Gas-Mikrosensorik*. PhD thesis, TU-Berlin, 1997.
- [11] T. HYODO AND Y. BABA AND K. WADA AND Y. SHIMIZU AND M. EGASHIRA. Hydrogen sensing properties of SnO_2 by surface chemical modification with diethoxysimethylsilane. *Sensors and Actuators B*, 64:175–181, 2000.
- [12] N. MATSUYAMA AND S. OKAZAKI AND H. NAKAGAWA AND H. SONE AND K. FUKUDA. Response kinetics of a fiber-optic gas sensor using Pt/ WO_3 thin film to hydrogen. *Thin Solid Films*, 517:4650–4653, 2009.
- [13] X. BEVENOT AND A. TROUILLET AND C. VAILLAS AND H. GAGNAIRE AND M. CLEMENT. Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications. *Sensors and Actuators B*, 67:57–67, 2000.
- [14] S. SEKIMOTO AND A. NAKAGAWA AND S. OKAZAKI AND F. KUKADA AND S. ASKURA AND T. SHIGEMORIE AND S. TAKAHASHI. A

- fiber-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium supported tungsten oxide. *Sensors and Actuators B*, 66:142–145, 2000.
- [15] J.W. SADOWSKI. Hydrogen Sensing by Surface Plasmons. In *Proceedings Eurosensors V*, 1991.
- [16] K.H. LEE AND Y.K. FANG AND W.J. LEE AND J.J. HO AND K.H. CHEN AND K.C. LIA. Novel electrochromatic devices (ECD) of tungsten oxide (WO_3) thin film integrated with amorphous silicon germanium photodetector for hydrogen sensors. *Sensors and Actuators B*, 69:96–99, 2000.
- [17] S. AMMENDE, H. ERDMANN, H.W. ETZKORN, K. ZUCHOLL, U.S. Patent US4.976.991 1990.
- [18] C.H. HAMANN AND W. VIELSTICH. *Elektrochemie*. Wiley-VHC-Verlag, 1998.
- [19] I. LUNDSTRÖM AND M.S. SHIVARAMAN AND C. SVENSSON AND L. LUNDKVIST. A hydrogen sensitive MOS field effect transistor. *Applied Physics Letters*, 26:55–57, 1975.
- [20] T. DOLL , B. FLIETNER, I. EISELE Deutsches Patent DE4239319 1992.
- [21] M. BURGMAIR AND H.-P. FRERICHS AND M. ZIMMER AND M. LEHMANN AND I. EISELE. Field effect transducers for work function gas measurements: device improvements and comparison of performance. *Sensors and Actuators B*, 95:183, 2003.
- [22] M. GALL. *Si-Planar-Pellistor: Ein verlustleistungsarmer Gassensor in Si- Dünnschichttechnologie*. PhD thesis, TU-München, 1991.
- [23] G. WOLF. *Technische Möglichkeiten des Nachweises Gasen durch Sensorik*. PhD thesis, TU-München, 1991.

- [24] G.R. WAGNER. Thermal Conductivity Sensor for Gases. Technical report, TCS208F, Product Information.
- [25] D. POLLACK-DIENER AND G. OBERMEIER. Heat-conduction micro-sensor based on silicon technology for the analysis of two- and three-component gas mixtures. *Sensors and Actuators B*, 13:345–347, 1993.
- [26] I. SIMON AND M. ARNDT. Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications. *Sensors and Actuators A*, 97:104–108, 2002.
- [27] Dräger Sicherheitstechnik GmbH Lübeck, Produktinformationen http://www.draeger.com/ST/internet/DE/de/Produkte/Detection/Rohrchen/draeger_roehrchen.jsp Stand: 03/2009.
- [28] T.L. BOHL, U.S. Patent US4.298.574 1981.
- [29] D.L. BLOCK AND T.N. VEZIROGLU. Hydrogen alarm using a sorption heat activated switch. *Hydrogen Energy Progress X*, 3, 1994.
- [30] M. S. SZE. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, 1982.
- [31] I. LUNDSTRÖM. Hydrogen sensitive q-structures. Part 1. Principles and applications. *Sensors and Actuators*, 1:403–426, 1981.
- [32] M. WICHMANN. Analyse von Wasserstoffsensoren für den Einsatz im Automotive-Bereich. Master's thesis, Universität der Bundeswehr München, 2003.
- [33] BERGMANN UND SCHAEFER. *Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. 6*. Walter de Gruyter, 1992.
- [34] L. W. BRUCH. Theory of Physisorption Interactions. *Surface Science*, 125:194–217, 1983.

- [35] E. A. FLOOD. *Simple Kinetic Theory and Accomodation, Reflection and Adsorption of Molecules in: The solid-gas interface*, volume 2. Dekker, 1967.
- [36] V. P. ZHDANOV AND B. KASEMO. Kinetic phase transition in simple reactions on solid surfaces. *Surface Science Reports*, 20:111–189, 1994.
- [37] K. CHRISTMANN AND G. ERTL AND T. PIGNET. Adsorption of hydrogen on a Pt(111) surface. *Surface Science*, 54:365, 1976.
- [38] J.L. GLAND. Molecula and Atomic Adsorption of Oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111)X(111) Surfaces. *Surface Science*, 93:487–514, 1980.
- [39] K. KOPITZKI. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner, 1993.
- [40] V.F. KISELEV AND O. V. KRYLOV. *Electronic Phenomena in Adsorption and Catalysis*. Springer-Verlag, 1987.
- [41] J. D. JACKSON. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, 1982.
- [42] M. HENZLER AND W. GÖPEL. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, 1991.
- [43] I. EISELE AND T. DOLL AND M. BURGMAIR. Low power gas detection with FET sensors. *Sensors and Actuators B*, 78:19–25, 2001.
- [44] K. SCHARNAGL AND M. ERIKSSON AND A. KARTHIGEYAN AND M. BURGMAIR AND M. ZIMMER AND I. EISELE. Hydrogen detection at high concentrations with stabilised palladium. *Sensors and Actuators B*, 78:138–143, 2001.
- [45] T. SULIMA AND T. KNITTEL AND G. FREITAG AND W. WIDANARTO AND I. EISELE. A GasFET for Chlorine Detection. In *Digital Object Identifier 10.1109/ICSENS.2005.1597649*, IEEE Sensors 2005.

- [46] B. OSTRICK AND R. POHLE AND M. FLEISCHER AND H. MEIXNER. TiN in work function type sensors: a stable ammonia sensitive material for room temperature operation with low humidity cross sensitivity. *Sensors and Actuators B*, 68:234–239, 2000.
- [47] J. WÖLLENSTEIN AND H. BÖTTNER AND M. JAEGLE AND W. J. BECKER AND E. WAGNER. Material properties and the influence of metallic catalysts at the surface of highly dense SnO₂ films. *Sensors and Actuators B*, 70:196–202, 2000.
- [48] M. FLEISCHER AND E. SIMON AND E. RUMPEL AND H. ULMER AND M. HARBECK AND M. WANDEL AND C. FIETZEK AND U. WEIMAR AND H. MEIXNER. Detection of volatile compounds correlated to human diseases through breath analysis with chemical sensors. *Sensors and Actuators B*, 83:245–249, 2002.
- [49] E. SIMON AND U. LAMPE AND R. POHLE AND M. FLEISCHER AND H. MEIXNER AND H.-P. FRERICHS AND M. LEHMANN. Novel carbon dioxide gas sensor based on field effect Transistors. In *Proceedings Euroensors XVII, Portugal*, 2003.
- [50] M. BURGMAIR. *Einsatz von Metalloxiden und Chloride in Gas-Sensoren*. PhD thesis, Universität der Bundeswehr München, 2003.
- [51] I. EISELE AND T. KNITTEL. *Work Function Based Field Effect Devices for Gas Sensing - Encyclopedia of Sensors*, volume 10. American Scientific Publications, c.a. grimes and e.c. dickey and m.v. pishko edition, 2006. ISBN 1-58883-066-7.
- [52] T. KNITTEL. *Stabilisierung von Gassensoren auf FET-Basis*. PhD thesis, Universität der Bundeswehr München, 2005.
- [53] CH. WILBERTZ AND H.-P. FRERICHS AND I. FREUND AND M. LEHMANN. Suspended-Gate- and Lundstrom-FET integrated on a CMOS-chip. *Sensors and Actuators A*, 123:2–6, 2005.

- [54] B. BARANOWSKI AND F.A. LEWIST AND W.D. MCFALL AND FILIPEK AND T.C. WITHERSPOON. A study of the palladium-platinum-hydrogen sytem over a wide range of presures. In *Proceedings of the Royal Society A*, 386, 1983.
- [55] J. JANATA, U.S. Patent US4.411.741.25 1983.
- [56] H. LORENZ AND M. PERSCHKE AND H. RIESS AND J. JANATA AND I. EISELE. New suspended gate FET technology for physical deposition of chemically sensitive layers. *Sensors and Actuators A*, 23:1023–1026, 1990.
- [57] M. JOSOWICZ AND J. JANATA AND ED. T. SEIYAMA. *Suspended Field Effect Transistor - Chemical Sensor Technology*. Elsevier, 1988.
- [58] G. FREITAG. *Entwicklung eines neuen Feldeffekt-Gassensors mit hybriden Gate-Aufbau und vertikalem Transistordesign*. PhD thesis, Universität der Bundeswehr München, 2005.
- [59] Z. GERGINTSCHEW AND P. KORNETZKY AND D. SCHIPANSKI. The capacitively controlled field effect transistor (CC-FET) as a new low power gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 36:285–289, 1996.
- [60] D. SCHIPANSKY, Deutsches Patent DE4333875.
- [61] D. Zeugner, *Erweiterung eines Software-gesteuerten Gasmessplatzes, Studienarbeit, Universität der Bundeswehr 2002*.
- [62] LORD KELVIN. *Philosophical Magazine*, 46:82, 1898.
- [63] J. JANATA AND M. JOSOWICZ. *Analytical Chemistry news and Features A*, 293, 1997.
- [64] K. BESOCKE AND S. BERGER. Pizelectric driven Kelvin probe for contact potential differencemeasurements. *Review of Scientific Instruments*, 47:840–842, 1976.

- [65] G.N. DERRY AND P.N. ROSS. A work function change study of oxygen adsorption on Pt(111) and Pt(100). *Journal of Chemical Physics*, 82:2772, 1985.
- [66] K. SCHARNARGL. *Feldeffekttransistoren mit Luftspalt für den Nachweis von Wasserstoff*. PhD thesis, Universität der Bundeswehr München, 2002.
- [67] V.D. THOMAS AND J.W. SCHWANK AND J.L. GLAND. Hydrogen desorption from polycrystalline platinum chemically modified by sulfur pre-coverage. *Surface Science*, 501:214–234, 2002.
- [68] L.K. VERHEIJ AND M.B. HUGENSCHMIDT. Hydrogen adsorption on oxygen covered Pt(111). *Surface Science*, 324:185–201, 1995.
- [69] N. KIZHAKAVARIAM AND E.M. STUVE. Coadsorption of water and hydrogen on Pt(100): formation of adsorbed hydronium ions. *Surface Science*, 275:223–236, 1992.
- [70] H. IKEDA AND J. SATO AND F.A. WILLIAMS. Surface kinetics for catalytic combustion of hydrogen-air mixtures on platinum at atmospheric pressure in stagnation flows. *Surface Science*, 326:11–26, 1995.
- [71] D.G. VLACHOS AND P.-A. BUI. Catalytic ignition and extinction of hydrogen: comparison of simulations and experiments. *Surface Science Letters*, 364:625–630, 1996.
- [72] P.R. NORTON. An investigation of the adsorption of oxygen and oxygen containing species on platinum by photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 47:98–114, 1975.
- [73] R. LEWIS AND R. GOMER. Adsorption of Oxygen on Platinum. *Surface Science*, 12:157–176, 1968.

- [74] J.L. GLAND AND B.A.SEXTON AND G.B. FISHER. Oxygen Interactions with the Pt(111) Surface. *Surface Science*, 95:587–602, 1980.
- [75] E. EISERT AND A.P. ELG AND A. ROSEN. Adsorption of oxygen and hydrogen on Pt(111) studied with second-harmonic generation. *Applied Physics A*, 60:209–215, 1995.
- [76] C.T. CAMPPEL AND G. ERTL AND H. KUIPERS AND J. SEGNER. A Molecular BEAM Study of the Adsorption and Desorption of Oxygen from a Pt(111) Surface. *Surface Science*, 107:220–236, 1981.
- [77] S. LJUNGSTRÖM AND B. KASEMO AND A. ROSEN AND T. WAHNSTRÖM AND E. FRIDELL. An Experimental Study of the Kinetics of OH and H₂O Formation on Pt in the H₂ + O₂ Reaction. *Surface Science*, 216:63–92, 1989.
- [78] M. FASSIHI AND V.P. ZHDANOV AND M. RINNEMO AND K. E. KECK AND B. KASEMO. A Theoretical and Experimental Study of Catalytic Ignition in the Hydrogen-Oxygen Reaction on Platinum. *Journal of Catalysis*, 141:438–452, 1993.
- [79] F. BEHRENDT. *Experimentelle und numerische Beschreibung katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse*. Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1999.
- [80] K.M. OGLE AND J.M. WHITE. The low temperature water formation reaction on Pt(111): A static SIMS and TDS study. *Surface Science*, 139:43–62, 1984.
- [81] L. F. SHAMPINE, M. W. REICHELT. The MATLAB ODE Suite. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 18:1 – 22, 1997.
- [82] L.F. SHAMPINE, M. W. REICHELT, J.A. KIERZENKA. Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink. *SIAM Review*, 41:538 – 552, 1999.

- [83] N.I. IL'CHENKO AND V.A. LAVRENKO AND G.I. GOLODETS AND V.L. TIKUSH AND V.S. ZENKOV AND V.M. VERESHCHAK. Reduction of pure Platinum-Promoted Cobalt, Manganese, and Copper Oxides by molecular and atomic Hydrogen. *Theoretical and experimental Chemistry*, 14:87–90, 1978.
- [84] J.Y. KIM AND J.A. RODRIGUEZ AND J.C. HANSON AND A.I. FRENKEL AND P.L. LEE. Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides. *Journal of the American Chemical Society Articles*, 125:10684–10692, 2003.
- [85] C. SENFT AND T. GALONSKA AND W. WIDANARTO AND H-P. FRIEDRICH AND CH. WILBERTZ AND I. EISELE. Stability of FET - Based Hydrogen Sensors at High Temperatures. *Proceedings of IEEE Sensors*, pages 189–192, 2007.
- [86] P. ISKRA. *Siliziumbasierte MOSFET für den Einsatz bei hohen Temperaturen in Gassensoren*. PhD thesis, Universität der Bundeswehr München, in Vorbereitung, (2010).
- [87] JAMES M. SEEMAN. Bias sputtering: its techniques and applications. *Vacuum*, 17:129–137, 1967.

Danksagung

Mein Dank gilt an dieser Stelle allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich **Prof. Dr. Ignaz Eisele** für die Vergabe des interessanten und herausfordernden Themas und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Die vielen gemeinsamen Diskussionen und seine große Erfahrung inspirierten mich und halfen mir auch die schwierigeren Probleme dieser Arbeit zu meistern.

Ebenfalls herzlich bedanken möchte ich mich bei **Prof. Dr. Walter Hansch**, der mir als neuer Lehrstuhlinhaber die Möglichkeit gab, meine Dissertation am Institut fertig zustellen und bei Fragen und Problemen rund um die Dissertation stets die richtigen Antworten parat hatte.

Prof. Dr. Hermann Baumgärtner danke ich für die interessanten Diskussionen und die Einblicke in die elektrische Charakterisierung während seines CV-Kurses.

Ein großes Dankeschön geht auch an **Dr. Torsten Sulima** für seine Hilfe und seinen Rat bei vielen Problemen. Insbesondere seine unbezahlbare Unterstützung bei meiner Zukunftsplanung und nicht zuletzt für das Korrekturlesen dieser Arbeit an langen Wochenenden und seine Hilfsbereitschaft als Administrator haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Auch ein ganz herzliches Dankeschön geht an **Dr. Christoph Wilbertz**, **Dr. Heinz-Peter Frerichs**, **Dr. Ingo Freund** und **Dr. Mirko Lehmann** von der Firma Micronas, die diese Arbeit durch finanzielle und technologische Unterstützung erst möglich gemacht haben. Dabei möchte ich mich insbesondere für die sehr gute und enge Zusammenarbeit während der vergangenen drei Jahre bedanken.

Vielen Dank auch an meinen ehemaligen Laborkollegen **Dr. Wahyu Widanarto** für die Einführung in alle wichtigen Laborangelegenheiten und seiner großen Geduld während er mich in die geheimen Künste des Drahtbondens einweihte.

Dipl.-Geol. Thomas Galonska danke ich für seine stetige Hilfsbereitschaft im Labor und für die unzähligen kleinen Detaillösungen an den Messplätzen.

Dr. Lothar Höllt gilt mein Dank für das Zeichnen zweier wichtiger Schachbrettmasken, die zwar nicht sein Spiel, wohl aber meinen Gassensor verbessern konnten.

Dipl.-Phys. Peter Iskra danke ich für seine Unterstützung bei allen Linienangelegenheiten, seinen stets erfrischenden Humor und seine enorme Ausdauer beim Verfassen diverser Buchbeiträge.

Dr. Tanja Stimpel-Lindner danke ich für diverse XPS Messungen, die Licht in so manches Oberflächenproblem geworfen haben und für die vielen kleinen Dinge, die ich mir aus Ihrem Labor ausleihen durfte.

Dipl.-Phys. Oliver Senfleben für die Einführung in das Rasterelektronenmikroskop, seinen Rat bei vielen EDX Messungen und nicht zuletzt für unseren waghalsigen Versuch, aus C60 Molekülen den perfekten Wasserstoffsensor zu bauen.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei **Dipl.-Ing. Helmut Lochner** bedanken, für die vielen Süßigkeiten aus seinem Privatvorrat, mit denen er mich stets in sein Büro lockte. Diesen Ausflügen verdanke ich die Erkenntnis, dass Kapuzen zwar vor Regen schützen, aber zum Raufen völlig ungeeignet sind. Auch möchte ich mich ganz herzlich für das intensive Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Besonderer Dank gebührt meinem Bürokollegen **Dipl.-Phys. Daniel Beckmeier** für die Korrektur vieler Veröffentlichungen, dieser Arbeit und der Erkenntnis, dass für einen Lipper auch geschenkt noch zu teuer sein kann.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei meinem ehemaligen Studienkollegen **Dipl.-Math. Roman Etlender** bedanken, der mich in die geheime Kunst der Differentialnumerik einweihte und mir zeigte, dass Matlab nicht nur ein großer Taschenrechner ist.

Ferner bedanke ich mich bei **Dipl.-Ing. Bernhard Fabel** für das unbürokratische und schnelle Abscheiden diverser Oxidschichten an der TU-München.

Dr. Mathias Born danke ich für seine Hilfe im Bereich der Schaltungstechnik und dafür, dass er mich über die wahre Bedeutung von „Das Kapital“ aufgeklärt hat.

Dr. Markus Reinl schulde ich ein herzliches Dankeschön für zahlreiche Tafeln Schokolade und das rundum sorglos IT-Paket.

Ein großes Dankeschön geht auch an die guten Geister des Instituts **Frau Karin Bächle, Frau Cornelia Budach** und **Frau Elena Grüner** für ihre Unterstützung im Verwaltungsdschungel des öffentlichen Dienstes.

Nicht minder bedanke ich mich bei allen technischen Mitarbeitern, ohne die eigentlich nichts gegangen wäre, namentlich: **Dipl.-Ing. Peter Ciecierski, Herrn Michael Meyer, Herrn Andreas Rippler, Herrn Hans Bergauer, Herrn Walter Funke, Herrn Hans Messarosch** und **Herrn Peter Sitter**.

Ein herzliches Dankeschön auch an all meine Kollegen und Kolleginnen **Dipl.-Ing. Ulrich Abelein, Dipl.-Phys. Thomas Zilbauer, Dipl.-Ing.(FH) Michael Görlich, Dr. Andreas Aßmuth, Dipl.-Ing. Rudolf Nüssl, Herrn Thorsten Bötzw, Dr. Florian Wiest, Dipl.-Phys. Florian Palitschka, Dr. Markus Schindler, Dipl.-Ing. Josef Biba, Dr.**

Gerhard Dorda, Dipl.-Phys. Dorota Kulaga-Egger, Dipl.-Ing. Tina Kubot, Dipl.-Phys. Martin Schlosser und all denen, die ich vergessen habe, für das freundliche Arbeitsklima und die schöne Zeit am Institut für Physik.

Ferner möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der Firma Siemens **Dr. habil. Maximilian Fleischer, Dr. Roland Pohle, Dr. Erhard Magori** für eine gute Zusammenarbeit bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin **Jacqueline Weise**, die mir immer den Rücken frei gehalten hat und für mich da war, wenn's im Labor mal nicht so geklappt hat.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei **meiner Mutter** und **meinen Großeltern** bedanken. Ohne die Unterstützung meiner Familie, wäre das alles nicht möglich gewesen.

