

UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Feldefeffekttransistoren mit Luftspalt für den Nachweis von Wasserstoff

Klaus Scharnagl

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. H. Baumgärtner
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. I. Eisele
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. S. Schäffler

Tag der Prüfung: 14. Februar 2002

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Neubiberg, den 1. März 2002

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Zusammenfassung	V
1 Einleitung und Motivation	1
2 Wasserstoffnachweis auf Basis von Austrittsarbets-Messungen	5
2.1 Wasserstoffsensoren: Prinzipien und Anforderungen	7
2.2 Definition der Austrittsarbeit.....	13
2.3 Metall-Isolator-Halbleiter Feldeffektstrukturen	17
2.4 Metall-Luftspalt-Isolator-Halbleiter Feldeffektstrukturen	20
2.4.1 Funktionsprinzip des HSGFET	22
2.5 Die verwendeten Messplätze	25
2.5.1 Kelvinmethode	26
2.5.1.1 Kelvin-Messplatz.....	29
2.5.1.2 Die Referenzproblematik.....	30
2.5.2 LaborFET-Messplatz	34
3 Schichtentwicklung und Charakterisierung	39
3.1 Iridium	40
3.1.1 Probenpräparation.....	40
3.1.2 Kelvinsondenmessungen	40
3.1.3 Feldeffektmessungen	41
3.1.4 Mit Platin modifiziertes Iridium	45
3.1.4.1 Kelvinsondenmessungen	45
3.1.4.2 Feldeffektmessungen	46
3.1.5 Fazit	48
3.2 Palladium	50
3.2.1 Probenpräparation.....	50
3.2.2 Kelvinsondenmessungen	50
3.2.3 Fazit	52
3.2.4 Palladiumlegierungen	53

3.2.4.1 Herstellung.....	53
3.2.4.2 Palladium-Silber-Legierung	55
3.2.4.3 Palladium-Nickel-Legierung	58
3.2.5 Querempfindlichkeit.....	62
3.2.6 Fazit	63
3.3 Platin.....	65
3.3.1 Herstellung.....	65
3.3.2 Kelvinsondenmessungen	65
3.3.3 Feldeffektmessungen	68
3.3.4 Schichtstabilisierung.....	70
3.3.5 Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit	73
3.3.5.1 TiPt100	73
3.3.5.2 TiPt4	77
3.3.6 Reaktionsgeschwindigkeit.....	79
3.3.7 Querempfindlichkeiten	80
3.3.8 Fazit	84
3.4 Abschließende Bewertung der Schichten	86
4 Diskussion der Reaktionsmechanismen	89
4.1 Temperaturverhalten der Konzentrationsabhängigkeit.....	90
4.2 Wasserstoffreaktion an Platin.....	96
4.2.1 Einfluss der Schichtdicke	101
4.2.2 Einfluss der Pufferschicht aus Titan	110
4.2.2.1 Titan als Haftvermittler.....	110
4.2.2.2 Titan zur Stabilisierung der Baseline.....	112
4.3 Fazit und Konsequenzen für den H2Sensor.....	121
5 Sensorherstellung	123
5.1 H2FET-Technologie.....	124
5.1.1 Veränderungen gegenüber dem LaborFET	124
5.1.2 Chip-Technologie	128
5.1.3 Gate-Technologie	132
5.1.3.1 Strukturierungstechnik	132
5.1.3.2 Beschichtungstechnik	134
5.2 Aufbau- und Verbindungstechnik.....	136
5.2.1 Gatemontage	136
5.2.2 H2FET Montage und Gehäuse	137
5.3 Elektrische Charakterisierung.....	139
5.3.1 Das H2FET-Heizungssystem	139

5.3.2 Der H ₂ FET	141
5.4 Potential für die industrielle Fertigung.....	146
6 H₂FET-Messungen	149
6.1 Charakterisierung des H ₂ FET	150
6.1.1 Ansprechverhalten	150
6.1.2 Konzentrationsabhängigkeit	152
6.1.3 Querempfindlichkeiten	153
6.1.3.1 Testgase	153
6.1.3.2 Feuchtigkeit	155
6.1.4 Temperaturstabilität.....	157
6.2 Zusammenfassende Beurteilung.....	159
7 Fazit und Ausblick	161
Anhang A	165
A1 Stoffliche Eigenschaften des Wasserstoffs.....	165
A2 Vorkommen von Wasserstoff.....	166
A3 Herstellung von Wasserstoff	166
A4 Verwendung von Wasserstoff	168
Anhang B	169
B1 Sicherheitstechnische Kenngrößen im Vergleich.....	169
B2 Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen der verwendeten Quergase	170
Literaturverzeichnis	171
Danksagung	187

Zusammenfassung

Wasserstoff gilt als Energieträger der Zukunft und wird sowohl im privaten als auch gewerblichen Umfeld zunehmend als Energiequelle eingesetzt werden. Wasserstoff besitzt einen sehr niedrigen Siedepunkt, diffundiert sehr leicht und bildet in einem weiten Mischungsbereich mit Luft ein explosives Gemisch. Da er zudem von den menschlichen Sinnen nicht wahrgenommen werden kann, geht von seiner Verwendung ein nicht außer Acht zu lassendes Gefahrenpotential aus. Aus diesem Grund ist man auf die Erfassung von austretendem Wasserstoff durch Sensoren angewiesen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines Wasserstoffsensors, der den Forderungen des Massenmarktes (klein, kostengünstig, geringer Energieverbrauch, in einem weiten Temperaturbereich einsetzbar, Messbereich: 100 ppm bis 4 vol% H₂) genügt. Sie ist im Zuge eines Förderprojektes des Bayerischen Staatsministeriums für Wirtschaft, Verkehr und Technologie (Projekttitle: Miniaturisierte Wasserstoff-Sensorik) unter Zusammenarbeit mit anderen Instituten (IMS-M, Fraunhoferinstitut für Mikroelektronik und Systeme - München) und mittelständischen Unternehmen (LBST, Ludwig Bölkow System Technologie und Grimm Aerosol-Technik GmbH) entstanden.

Für die Auswahl geeigneter Sensormaterialien werden Iridium, Palladium und Platin sowie mit Platin modifiziertes Iridium und Palladiumlegierungen (PdAg, PdNi) untersucht. Die genannten Materialien sind Bestandteil der 8. Nebengruppe im Periodensystem der Elemente und gehören der Untergruppe der Platinmetalle an. Sie zeichnen sich durch ihre Härte sowie Korrosionsbeständigkeit aus und sind sehr widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse. Für die Verwendung als gassensitives Sensormaterial werden die Materialien als dünne Schichten auf dem Trägermaterial Silizium abgeschieden. Bei den daran durchgeführten Tests wird die Änderung der Schichtaustrittsarbeit bei Anwesenheit von Wasserstoff ermittelt. Die Messungen werden sowohl mit Hilfe der Kelvinsonde als auch dem sog. LaborFET durchgeführt.

Alle drei Materialien sowie deren Modifikationen sind gegenüber Wasserstoff sensitiv. Sie zeigen jedoch teilweise signifikante Unterschiede bzgl. der Reaktionsgeschwindigkeit, der Stabilität, der Signalhöhen und der Temperaturabhängigkeit.

Einfach auf Silizium abgeschiedene dünne Palladiumschichten sind gegenüber hohen Wasserstoffkonzentrationen mechanisch nicht stabil. Es bilden sich Blasen, die den Kristallverbund zerstören und die Schichten abbröckeln lassen. Mittels Palladiumlegierungen mit Silber

(PdAg) und Nickel (PdNi) kann dieser Effekt so weit unterdrückt werden, dass bis zu Konzentrationen von 2 vol% H₂ keine Blasenbildungen beobachtbar sind.

PdAg verändert aber unter der Wirkung der verwendeten Testgase sowohl seine Morphologie als auch das Mischungsverhältnis zwischen Palladium und dem Silber an der Oberfläche. In der hier verwendeten Zusammensetzung ist dieses Material als Sensormaterial somit nicht geeignet.

PdNi hingegen zeigt keine Veränderungen in Bezug auf Wasserstoff und bleibt auch gegenüber den Quergasen stabil. Es reagiert bei Raumtemperatur schnell und vollständig reversibel auf Wasserstoff. Es hat damit ein sehr hohes Potential als gassensitive Schicht. Wegen des aufwändigen und damit teuren Herstellungsprozesses kommt für diese Arbeit dieses Material nicht weiter in Betracht.

Iridium hat bei Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0,1 vol% und 2 vol% eine nahezu lineare Konzentrationsabhängigkeit. Es zeichnet sich jedoch durch sehr lange Ad- bzw. Desorptionszeiten aus, so dass selbst nach 15-stündiger Gasbeaufschlagung keine Sättigung erreicht wird. Außerdem ist bei hohen Konzentrationen die Baseline nicht stabil. Die Schicht zeigt eine sekundäre Reaktion, wie sie auch bei direkt auf Silizium abgeschiedenem Platin beobachtet werden konnte. Wegen der inakzeptabel langen Ansprechzeiten des Iridiums, wird auf weitere Untersuchungen an diesem Material verzichtet.

Mit einer dünnen Schicht aus Platin modifiziertes Iridium (IrPt) reagiert hingegen sehr schnell auf den beaufschlagten Wasserstoff. Die Signale sind stabil und zeigen auch keine sekundären Reaktionen. Die Baseline bleibt damit stabil. Da jedoch davon ausgegangen werden kann, dass die dabei beobachteten Signale maßgeblich von der Reaktion mit Platin stammen, wird das IrPt als Sensormaterial auch nicht weiter untersucht.

Platin hat sich ebenfalls als Material mit sehr hohem Potential für die Anwendung als sensitive Schicht herausgestellt. Es lässt keine mechanischen Veränderungen der Oberfläche durch Gaseinfluss erkennen und liefert sowohl schnelle als auch voll reversible Signale. Wird es direkt auf Silizium abgeschieden, ist die Baseline nach langer Gasbeaufschlagung bzw. bei hohen Konzentrationen ähnlich wie bei Iridium nicht stabil. Als Ursache dafür wird die Bildung eines Schottky-Kontaktes zwischen dem Platin und dem Trägermaterial erachtet. Mit Hilfe der Strom-Spannungs-Charakteristik solcher Platin-Silizium Grenzflächen konnte das Vorhandensein von gleichrichtenden Metall-Halbleiter Grenzflächen nachgewiesen werden. Dieser Effekt wird mit einer dünnen Schicht aus Titan zwischen dem Platin und dem Trägermaterial Silizium verhindert. So modifiziert, kann man über einen weiten Temperaturbereich Wasserstoff zuverlässig nachweisen. Die Ansprechzeit eines damit ausgestatteten LaborFET liegt bei etwa 10 Sekunden. Das Material ist wenig sensitiv gegenüber den angewendeten Quergasen und lässt auch keine Vergiftung durch diese erkennen. Aufgrund der Tatsache, dass nur ungemischte, in der Halbleiterindustrie standardmäßig verwendete Materialien und Abscheidemethoden zur Herstellung der Sensorschicht benötigt werden, wird dieses Materi-

al/Materialsystem als gassensitive Schicht favorisiert. Neben der Funktionalität ist damit auch eine kostengünstige, standardisierbare und CMOS-kompatible Herstellung gewährleistet.

Eine Analyse der beobachteten Sensorreaktionen lässt die Synthese von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff unter Zuhilfenahme der Platin-Oberfläche als den für die Sensorreaktion grundlegende Reaktionsmechanismus vermuten. Dieser Vorgang ist eine reine Oberflächenreaktion. Dementsprechend wurden starke Hinweise gefunden, wonach die Oberflächenmorphologie und nicht die Dicke des Platins eine entscheidende Rolle bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale spielt.

Durch die Vermeidung nicht-ohmscher Kontakte mit Hilfe einer Pufferschicht aus Titan verbessern sich die Sensoreigenschaften in Bezug auf die Stabilität der Sensorbaseline. Außerdem wirkt diese Zwischenschicht als Haftvermittler, wodurch die mechanische Stabilität der Sensorschicht zunimmt.

Aufgrund der vorliegenden Analysen und Untersuchungen besteht die im Zuge dieser Arbeit entwickelte wasserstoffsensitive Schicht aus einer Titan-Platin Schichtfolge. Als Trägermaterial dient Silizium.

Neben der gassensitiven Schicht wurde auch ein Sensorchip designed und erfolgreich prozessiert. Dieser, auf einem standardmäßigen CMOS-Prozess basierende Chip, unterscheidet sich gegenüber dem für den LaborFET verwendeten Chip durch folgende Punkte: Erhöhung des Verhältnisses zwischen Kanalweite und Kanallänge, Minimierung des Luftspaltes, On-Chip-Heizung und On-Chip-Temperaturfühler, Guardring. Das ebenfalls neu entworfene und prozessierte Gate wird mit Hilfe einer Flip-Chip-Technik und durch Kleben auf dem Sensorchip positioniert und fixiert. Dieser so entstandene Hybrid wird als H2FET bezeichnet. Als Gehäuse dient ein TO-8 Header, auf den der H2FET aufgeklebt wird. Da für den so hergestellten H2Sensor nur Techniken und Methoden verwendet werden, die in der Halbleiterindustrie standardmäßig zur Verfügung stehen, hat dieser ein sehr hohes Potential für eine kostengünstige Fertigung im industriellen Maßstab.

Durch Messungen mit einem vollständig aufgebauten H2FET werden die Ergebnisse aus den Versuchen zur Schichtentwicklung voll bestätigt. Es zeigt sich die sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse sowohl bzgl. der Signalform als auch dem zeitlichen Ansprechverhalten und der Signalhöhen, die innerhalb der Toleranzgrenzen gleich sind. Als Ansprechzeiten des Sensors auf 1 vol% H₂ werden t_{90} -Zeiten ermittelt, die zwischen 5 und 15 Sekunden liegen. Durch die gute Übereinstimmung der Ergebnisse ist die Praktikabilität der LaborFET-Methode zur Auswahl der gassensitiven Schicht experimentell hinterlegt. Auch die Aussage, nach der die Messung der Austrittsarbeit mit einem HSGFET unabhängig vom verwendeten Feldeffekttransistor gültig sind, wird dadurch verifiziert.

Bezüglich der verwendeten Quergase ist der H2FET zwar sensitiv, die ermittelten Quergas-Signalhöhen sind jedoch bei Beaufschlagung der in Deutschland gültigen Maximalen-

Arbeitsplatz-Konzentrationen vernachlässigbar klein. Sie entsprechen maximal einer äquivalenten Wasserstoffkonzentration von 10 ppm. Sowohl das feuchtigkeitsbeeinflusste Sensorsignal als auch die temperaturabhängige Sensorbaseline folgt linearen Gesetzmäßigkeiten. Somit ist diese Beeinflussung über eine entsprechend ausgestattete Sensorelektronik oder Software korrigierbar.

Damit ist für den H₂FET im Rahmen der im Labor durchgeführten Messungen die volle Funktionalität gezeigt. Die angestrebte Alltagstauglichkeit des Sensors kann nur in einem Feldtest und unter realen Bedingungen festgestellt werden.

Zusammenfassend kann geschlossen werden, dass das Ziel dieser Arbeit, einen kostengünstigen Wasserstoffsensor zu entwickeln, der auch bei tiefen Temperaturen schnell anspricht und einen Detektionsbereich bis über 2 vol% H₂ hat, erreicht ist. Die dazu verwendete Methode der Austrittsarbeitsmessung in Verbindung mit den für den Sensoraufbau verwendeten Technologien hat ein großes Potential bzgl. kostengünstiger Herstellung und Miniaturisierung.

1 Einleitung und Motivation

Richtungsweisende Erfindungen und Ereignisse haben die Geschichte der Menschheit seit jeher nachhaltig beeinflusst. So kennzeichnet die durch James Watt vor rund 2 Jahrhunderten im Jahre 1782 patentierte Dampfmaschine [1] den Beginn der Industrialisierung. Dieses Aggregat war der Vorläufer moderner Motoren und ist verantwortlich für die Mobilität zu Lande, zu Wasser und in der Luft, so wie wir sie heute kennen. Mitte des vergangenen Jahrhunderts, im Dezember 1947, wurde von John Bardeen, Walter Brattain und William Shockley der Transistor erfunden [2]. Dies setzte den Startpunkt für eine furiose Entwicklung einer ganz neuen Branche, der Halbleitertechnologie, und ebnete dem Menschen den Weg in das Zeitalter der Informationstechnologie. So unterschiedlich diese beiden epochemachenden Entwicklungen auch sind, haben sie doch eine Gemeinsamkeit: Ohne die freie und kostengünstige Verfügbarkeit von Energie wäre ihre Perfektionierung auf den heutigen Stand nicht möglich gewesen.

Der größte Teil dieser Energie, ca. 90 Prozent, wird heutzutage aus fossilen Primärenergiequellen, überwiegend Erdöl und Erdgas, gewonnen [3]. Zwei primäre Gründe sprechen jedoch gegen die weitere intensive Nutzung dieser Quellen. Zum Einen die Verminderung der Abhängigkeit vom Erdöl/Erdgas, deren Lagerstätten begrenzt sind, und zum Anderen die Steigerung der Energieausnutzung und Reduzierung von Schadstoffemissionen. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Reduzierung des für den globalen Treibhauseffekt verantwortlichen Kohlendioxids (CO_2) und der Stickoxide (NO_x). Untersuchungen zufolge ist am globalen vom Menschen verursachten CO_2 -Eintrag in die Atmosphäre der automobiler Verkehr allein mit

etwa 12 % beteiligt. Dabei darf jedoch nicht vergessen werden, dass zu diesem Anteil im wesentlichen nur die Industrienationen beitragen. Der Rest wird vor allem durch Kraftwerke, Industrie, Hausbrand, Kleinverbraucher-Aktivitäten und Verbrennung von Biomasse beigesteuert. Aus diesen Zahlen ergeben sich enorme Einsparpotentiale bzgl. dem Abgaseintrag in die Umwelt [4]. Eine Schadstoffreduzierung ist bei weiterer Nutzung von fossilen Energieträgern nur durch den Übergang zu Brennstoffen mit einem geringeren Kohlenstoff- und erhöhten Wasserstoffanteil möglich, weil hier die bei der Verbrennung entstehenden Partikel und das Kohlendioxid mit zunehmendem H_2 -Anteil abnehmen [5]. Als geradezu ideal wird daher die Verwendung sowohl von flüssigem (LH_2) als auch gasförmigem (GH_2) Wasserstoff als Energiespeicher und -träger angesehen, da bei seiner Oxidation nur Wasser und kein Kohlendioxid oder andere Schadstoffe entstehen. Zusammen mit der Nutzung von regenerativen Energien zur Wasserstofferzeugung besteht damit erstmals die Möglichkeit, den steigenden Energiebedarf durch eine umweltfreundliche Energiekreislaufwirtschaft zu decken. Dass dieses Thema zunehmende Bedeutung erlangt, zeigt eine Pressemitteilung, wonach in der Bundesregierung über die Einführung umweltverträglicher Kraftstoffe, darunter Wasserstoff, nachgedacht wird [6].

Die Akzeptanz von Wasserstoff in der Bevölkerung ist jedoch durch spektakuläre Unfälle, wie z. B. der Hindenburg-Katastrophe am 6. Mai 1937 in Lakehurst/USA [7] oder die Explosion der Raumfähre Challenger am 28. Januar 1986 [8] auf ein Minimum gesunken. Viele der damit verbundenen Klischees sind jedoch falsch. Wahr ist, dass Wasserstoff sehr leicht diffundiert und in einem weiten Mischungsbereich ein zündfähiges Gemisch in Luft bildet (siehe Anhang B1). Dass trotz allem eine anhaltende Tendenz hin zum Wasserstoff als zukünftigen Energieträger existiert, belegen neueste Meldungen, in denen für die Jahre 2003 bis 2005 erste kommerzielle Techniken für die Deckung des Energiebedarfs von Automobilen und Häusern angekündigt werden (z. B. [9]). Dass sich die Öl-Ära seinem Ende zuneigt, zeigen darüber hinaus verschiedenste Pressemeldungen [10, 11, 12] und die Tatsache, dass Island als erster Staat der Welt noch in diesem Jahrzehnt komplett von Benzin und Diesel auf Wasserstoff umstellen will [13].

Damit ist im ohnehin stark wachsenden Markt für Sensoren [14, 15, 16] ein überproportional zunehmender Bedarf an Wasserstoffdetektoren zu erwarten. Diese können in vielen gewerblichen und privaten Bereichen, in denen Wasserstoff hergestellt und verbraucht wird, eingesetzt (siehe Anhang A3 und A4) werden. Sie sind vor allem dazu notwendig, um im Schadensfall austretenden Wasserstoff zu erkennen und beim Erreichen gefährlicher Konzentrationen geeignete Sicherheitsmaßnahmen einleiten zu können. Für diesen Zweck wurden bisher eine Vielzahl von Sensoren entwickelt, die auf Basis der verschiedensten physikalisch-chemischen Prinzipien funktionieren. Bis dato existiert jedoch kein Sensorsystem, das speziell den Anforderungen für mobile Anwendungen genügt. Diese sind im wesentlichen: ein minimaler Energieverbrauch, Funktionsfähigkeit über einen sehr weiten Konzentrations- und Temperaturbereich, ein sehr schnelles Ansprechen sowie ein niedriger Preis (siehe Kapitel 2). Aus diesem

Grund wird in dieser Arbeit die Entwicklung eines auf Feldeffekttransistoren mit Luftspalt (HSGFET = Hybrid Suspended Gate FET) basierenden Wasserstoffsensors beschrieben, der in der Lage ist, Gaskonzentrationen bis zur unteren Explosionsgrenze zu messen. Das Ziel ist, einen Sensor zu schaffen, der sowohl durch die Nutzung der Methoden aus der Halbleiterindustrie kostengünstig herzustellen ist, als auch aufgrund seines Funktionsprinzips bei möglichst niedrigen Arbeitstemperaturen betrieben werden kann und damit einen minimalen Energieverbrauch gewährleistet.

Im zweiten Kapitel werden dazu zunächst die auf dem Markt erhältlichen Wasserstoffsensoren vorgestellt und deren Vor- und Nachteile erläutert, um schließlich das Funktionsprinzip des HSGFET und der für die Sensorentwicklung benutzten Messplätze darzustellen. Das Kapitel 3 beschreibt die Ergebnisse aus der Entwicklung und Charakterisierung der gas-sensitiven Schichten. Im daran anschließenden Kapitel 4 werden die gefundenen Ergebnisse diskutiert und plausibilisiert. Das Kapitel 5 beschreibt die Herstellung des Sensors von der Chipfertigung bis hin zur Aufbau- und Verbindungstechnik. Im 6. Kapitel werden schließlich die Ergebnisse aus den ersten Messungen mit dem fertigen Sensor präsentiert.

2 Wasserstoffnachweis auf Basis von Austrittsarbets-Messungen

Das aktuelle Kapitel befasst sich zunächst mit den heute verfügbaren Sensoren für die Detektion von Wasserstoff und deren Prinzipien. Ein Vergleich der unterschiedlichen Typen lässt dabei das Potential erkennen, das Sensoren haben, die mit der physikalischen Größe „Austrittsarbeit“ zur Detektion von Wasserstoff arbeiten. Aus diesem Grund wird dann eine Definition der Austrittsarbeit gegeben und deren Vorteile in der Anwendung als Sensorprinzip dargelegt. Daran anschließend wird die Funktionsweise unseres verwendeten Sensors, dem sogenannten Hybrid-Suspended-Gate-Field-Effekt-Transistor, kurz HSGFET, beleuchtet. Bei diesem Bauteil wird die Steuerung der Ladungsträgerdichten im Siliziumsubstrat durch ein an der Gateelektrode angelegtes elektrisches Potential ausgenutzt. Damit gehört er wie die Schottky-Diode, die MIS-Kapazität (MIS = Metal-Insulator-Semiconductor) und der MISFET zu einer Klasse von Halbleiterbauelementen die nach ihrem Arbeitsprinzip als Feldeffekt-Bauelemente benannt sind. Sensoren, die nach diesem Prinzip gebaut sind, nutzen die Änderung der effektiven Austrittsarbeit an einer sensitiven Schicht bei Gasadsorption zur Detektion von Wasserstoff. Deshalb wird vor der Beschreibung des HSGFET, so wie er für die Gasmessungen verwendet wurde, die prinzipielle Funktionsweise von MIS- und MAIS-Sensoren (MAIS = Metal-Air-gap-Insulator-Semiconductor), eingeschränkt auf Feldeffekt-Transistoren, sowie deren Unterschiede kurz dargestellt. Im Anschluss daran folgt ein Überblick des Aufbaus und der Funktion der für diese Arbeit verwendeten experimentellen Gasmessplätze. Die-

se bestehen aus einem, auf dem elektromechanischen Kelvinschwinger basierenden Kelvinsondenmessplatz und einem Feldeffekt-Messplatz, der für die Gasmessungen einen HSGFET-Sensor benutzt. Im Folgenden wird der für die im Labor durchgeführten Messungen verwendete Sensor als LaborFET bezeichnet. Darüber hinaus wird zur Charakterisierung der Ergebnisse aus den Kelvinsondenmessungen der Einfluss der Sondenelektrode auf die gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen abgeschätzt. Für den Feldeffekt-Messplatz wird der verwendete Sensor und die Sensorschaltung skizziert und diskutiert.

2.1 Wasserstoffsensoren: Prinzipien und Anforderungen

Was ist ein Sensor und welche Wasserstoffsensoren gibt es?

Ein Sensor ist laut IEC-Definition (International Electrotechnical Commission) das primäre Element in einer Messkette, welches eine variable Eingangsgröße in ein geeignetes Messsignal umsetzt. In unserem Fall ist die nachzuweisende Eingangsgröße eine Konzentration eines gasförmigen chemischen Stoffes in einem Trägergas (vorzugsweise Luft). Dementsprechend bestehen solche chemischen Sensoren aus einem stofferkennenden Teil und dem sogenannten Transducer, dem die Aufgabe zufällt, eine Energieform (z. B. die Änderung der Austrittsarbeit) in eine andere, messbare (z. B. Stromänderung) umzuwandeln. Unterscheidbar sind die einzelnen Sensoren nach ihren physikalischen Prinzipien, die im stofferkennenden Teil zur Detektion des Wasserstoffs verwendet werden. Dies können die optischen, mechanischen, thermischen oder dielektrischen Eigenschaften, aber auch die Leitfähigkeit und Potentiale sein, die sich unter Wasserstoffeinwirkung verändern.

Tabelle 2.1: Zusammenstellung und Beispiele für die verwendeten stofferkennenden Prinzipien zur Detektion von Wasserstoff

Prinzip	Beispiel
optisch	Dräger-Röhrchen Surface Plasmon Resonance Sensor Elektrochromatischer Sensor Optische Glasfasersensoren
mechanisch	Sorption Switch Sensor
thermisch	Pellistor
dielektrisch	Kapazitäten
Leitfähigkeit	Wärmeleitfähigkeits Sensor Schottky Dioden Metalloxidsensor Varistor
Potential	elektrochemische Zellen ionenleitende Sensoren Feldeffekt Transistor Sensoren

In Tabelle 2.1 sind die Prinzipien und entsprechend zugeordnete Beispiele aufgelistet, wie sie heute in Wasserstoffsensoren verwendet werden und teilweise auch kommerziell erhältlich sind.

- Einen recht einfachen optischen Sensor stellen die sogenannten Dräger-Röhrchen dar. Hier reagiert eine sich in einem Glasröhrchen befindliche Substanz durch Farbänderung auf Wasserstoff. Die Länge der Verfärbung auf einer Scala ist ein Maß für die Konzentration. Es werden zwei Typen von Dräger-Röhrchen für die Konzentrationsbereiche 0,2-2,0 vol% und 0,5-3,0 vol% angeboten [17].
- Wesentlich komplizierter funktionieren die sogenannten Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensoren. Bei dieser Methode befindet sich Palladium als gassensitive Schicht auf einem Prisma. Durch Einstrahlen von monochromatischem Licht werden im Metall Plasmonen erzeugt. Ist die Resonanzbedingung zwischen dem Licht und den Plasmonen erfüllt, wird es total reflektiert. Durch Wasserstoffbeaufschlagung bewirkte Änderungen des Brechungsindex der sensitiven Schicht vermindern die Intensität des reflektierten Lichtes. Diese Dämpfung dient dann als Maß für die Wasserstoffkonzentration [18].
- Eine neue Variante der optischen Wasserstoffsensoren stellt der sogenannte Elektrochromatische Sensor dar. Der Sensor besteht aus einer Lichtquelle, einer H₂-sensitiven Schicht aus Wolframoxid und einem Photodetektor. Kommt das Wolframoxid mit Wasserstoff in Berührung, ändert es seine Farbe und absorbiert damit Licht aus der Lichtquelle. Mit dem Photodetektor wird die dadurch bedingte Modulation des Lichtstromes registriert [19].
- Optische Sensoren mit Glasfasern gibt es in den verschiedensten Ausführungen. Ihr Prinzip beruht aber immer auf der Änderung des Reflexions- oder Adsorptionsverhaltens einer gassensitiven Schicht (z. B. Wolframoxid, Palladium, Platin) bei Kontakt mit Wasserstoff. Solche Sensoren bestehen immer aus einer Lichtquelle, der Adsorptionsstrecke aus Glasfaser und einem Photodetektor (z. B. [20, 21]).
- Mechanische Sensoren nutzen die Volumenänderung von Palladium, wenn es mit Wasserstoff in Berührung kommt. Gemessen wird dabei üblicherweise die Änderung des Abstandes zweier Spiralen, von denen eine mit Palladium beschichtet ist [22, 23].
- Pellistoren oder auch katalytische Sensoren benutzen die Erwärmung eines katalytisch aktiven Materials (meist Edelmetalle) durch die Reaktion mit Wasserstoff. Der Grad der Erwärmung gilt als Maß für die Gaskonzentration. Sie werden in den verschiedensten Ausführungen (Platindrahtwendel, Pille, planar) gebaut und untersucht. Um die Wirkung der Katalysatoren zu verbessern, werden die Pellistoren üblicherweise auf Temperaturen von einigen 100 °C erhitzt [24, 25].

-
- Sensoren, deren dielektrische Eigenschaften sich bei Gasbeaufschlagung verändern, sind meist als sogenannte Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) Kapazitäten ausgeführt. Die sich verändernden Kapazitäten im Silizium (Inversionsschicht, Verarmungszone) können gemessen und ausgewertet werden. Sie dienen als Maß der vorliegenden Wasserstoffkonzentration. Als katalytisch wirkende Materialien werden dazu überwiegend die Übergangsmetalle gewählt [26]. Da bei dieser Art der Sensoren die Diffusion durch das Metall notwendig ist, werden neuerdings Versuche mit auf Siliziumcarbid basierenden Halbleitern unternommen, um die Sensortemperatur erhöhen zu können [27].
 - Die überaus große Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs wird schon seit Jahrzehnten zur Detektion dieses Gases benutzt und ständig weiterentwickelt. Dieses Prinzip nutzt die Temperaturänderung eines beheizten Drahtes bei Anwesenheit von Wasserstoff [28] als Messgröße.
 - Wird ein Metall in direkten Kontakt mit einem Halbleiter gebracht, entsteht ein gleichrichtender Kontakt, also eine Potentialbarriere zwischen diesen. Die Höhe dieser Barriere ist u. a. von der Differenz der Austrittsarbeiten beider Materialien abhängig. Solch ein Bauteil wird als Schottky Diode bezeichnet. Durch Adsorption von Wasserstoff wird die Höhe dieser Potentialschwelle beeinflusst und es kann je nach Verwendung entweder ein konzentrationsabhängiger Strom durch die Diode oder auch die gasmodifizierte Kapazität der Raumladungszone des Bauteils als Konzentrationsmaß benutzt werden (z. B. [29]).
 - Metalloxidsensoren (z. B. Figaro TGS 821 [30]) finden bereits breite Anwendung in Gaswarngeräten. Ihre Funktionsweise basiert auf der Änderung der Leitfähigkeit von Metalloxiden. Da es sich hierbei um halbleitende Materialien handelt, müssen Betriebstemperaturen von einigen 100 °C benutzt werden, um eine ausreichend hohe Grundleitfähigkeit zu erhalten. Als sensitives Material dient zumeist Zinnoxid. Darüber hinaus werden alle Arten von Metalloxiden wie z. B. Titanoxid, Nickeloxid, Molybdänoxid und Galliumoxid verwendet [31, 32, 33].
 - Der Wasserstoffeinfluss auf die Durchbruchspannung einer Widerstandsstrecke aus z. B. Zinnoxid wird bei Varistor-Sensoren (siehe z. B. [34]) als Sensorsignal ausgewertet. Dabei wird die Sensorspannung kontinuierlich von Null bis zur Durchbruchspannung erhöht. Die Verschiebung der Durchbruchspannung ist ein Maß für die Wasserstoffkonzentration. Die Sensitivität solcher Sensoren wird über die Modifizierung der Oberfläche mit Katalysatoren oder anderen Deckschichten (z. B. Oxid oder Diethoxydimethylsilan) beeinflusst. Diese Art von Sensoren arbeitet bei erhöhten Temperaturen von einigen hundert Grad Celsius. Sie sind vergleichbar mit den ionenleitenden Sensoren (siehe unten).
 - In elektrochemischen Zellen wird die Verschiebung chemischer Potentiale durch Reaktionen an einer Messelektrode in einem leitfähigen und meist flüssigen Elektrolyten gegenüber

einer Referenzelektrode zur Bestimmung von Gaskonzentrationen ausgenutzt. Die Messungen können sowohl potentiometrisch, d. h. durch stromlose Spannungsmessungen, als auch amperometrisch, d. h. durch Strommessungen bei konstanter Spannung, durchgeführt werden (siehe z. B. [35]).

- Ein Spezialfall der elektrochemischen Zelle sind ionenleitende Sensoren. Der Elektrolyt besteht aus einem Festkörper, der die Ionenleitung für eine bestimmte oder nur wenige Ionensorten zulässt. Damit ist er selektiver als die elektrochemische Zelle mit flüssigen Elektrolyten. Der wohl bekannteste ionenleitende Sensor ist die Lambda-Sonde zur Messung des Sauerstoffgehalts im Abgas von Verbrennungsmotoren. Für Wasserstoff wurde 1990 ein US-Patent veröffentlicht, das einen Festelektrolytsensor zur Detektion von Wasserstoff beschreibt [36]. Zur Verbesserung der Ionenbeweglichkeit muss auch dieser Sensor auf Temperaturen von einigen hundert Grad Celsius geheizt werden.
- Auf Feldeffekt-Transistoren (FET) basierende Sensoren zur Gaserkennung werden ganz allgemein als GASFET (Gas Sensitive FET) bezeichnet. Sie haben ihren Ursprung im sogenannten ISFET (Ion Sensitive FET), der zum Nachweis von Ionen in Elektrolyten verwendet wird. Beim GASFET kann grundsätzlich differenziert werden zwischen Strukturen ohne (MIS – Metal-Insulator-Semiconductor) und solchen mit Luftspalt (MAIS – Metal-Air-gap-Insulator-Semiconductor). Wasserstoffsensitive MIS-FET gehen auf Lundström [37] zurück und arbeiten mit einem katalytisch aktiven Gatematerial. Durch Änderung der effektiven Austrittsarbeit am Gate bei Wasserstoffbeaufschlagung wird hierbei über die Beeinflussung der Transistorkennlinie der Strom zwischen Drain und Source moduliert. Dieser ist damit ein Maß für die Gaskonzentration. Wie bei den MIS Kapazitäten und den Schottky-Dioden muss auch hier das Gas durch das Gatematerial diffundieren. Bei MAIS-FET Sensoren ist dies nicht notwendig. Ein spezieller Typ ist der sogenannte Suspended Gate FET (SGFET), der auf ein Patent von Janata [38] zurückgeht und an der Universität der Bundeswehr München zum Hybrid Suspended Gate FET, HSGFET, weiterentwickelt wurde. Erste Untersuchungen mit niederen Konzentrationen bis etwa 200 ppm zeigten seine mögliche Eignung als Wasserstoffsensoren [39].

Was muss ein Sensor leisten?

Die an einen Wasserstoffsensoren gestellten Anforderungen leiten sich im Allgemeinen aus den Umweltbedingungen, den sogenannten Mess-Szenarien unter denen der Sensor eingesetzt werden soll, und die von ihm geforderten Messaufgaben (z. B. Absolutwert-Anzeige oder Schwellwert-Erkennung) ab. Unabhängig davon sind die unter dem Schlagwort „die drei S der Gassensorik“ bekannten Attribute hohe Sensitivität, hohe Selektivität und hohe Stabilität (high sensitivity, high selectivity, high stability) für die Beurteilung der Sensorqualität von grundlegender Wichtigkeit. Ebenfalls wesentliche Bedeutung kommt einem kleinen Sensor-

rauschen (noise) zu, da damit die Signalauflösung verbessert wird. Bereits von der Anwendung abhängig ist der Energieverbrauch und der Preis des Sensors. Speziell bei mobilen Anwendungen, wie z. B. im Automobil, können beide die ausschlaggebenden Kriterien für die Beurteilung und Auswahl eines Sensors sein. Insbesondere ist zur Abwendung von Störfällen eine schnelle Erkennung von Wasserstoffleckagen in einem weiten Temperaturbereich unabdingbar. Für automobiler Anwendungen können folgende Richtwerte genannt werden: Temperaturbereich: -40 bis 130 °C, Ansprechzeit: ca. 1 Sekunde, Energieverbrauch für ein Sensorsystem (etwa 4 Sensoren plus Signalauswertung): 10 mW, Preis: bis 150 DM/System. Die Konzentrationen, die im Sicherheitsbereich üblicherweise detektiert werden müssen, sind 20 % der Unteren Explosionsgrenze (UEG) als Warnschwelle bzw. 40 % UEG als Alarmschwelle [40]. Diese Werte sind demnach mit 0,8 und 1,6 % Wasserstoff verhältnismäßig hoch und stellen für Sensoren, die mit dünnen sensitiven Schichten arbeiten eine Herausforderung dar.

Anhand der genannten und als maßgeblich erachteten Kriterien sollen die oben vorgestellten Sensorarten verglichen und im Hinblick auf eine mobile/automobile Anwendung bewertet werden (siehe Tab. 2.2). Weil sich Dräger Röhren nur einmal benutzen lassen und es sich damit um eine nicht reversible Methode handelt, werden diese im aktuellen Vergleich nicht berücksichtigt. Ebenfalls nicht berücksichtigt wird der Elektrochromatische Sensor, da es sich hier um eine Neuentwicklung handelt und keine Daten bzgl. der in Tab. 2.2 aufgestellten Kriterien gefunden werden konnten. Nichts desto trotz scheint dieser Sensor ein großes Entwicklungspotential zu besitzen. Auch nicht berücksichtigt worden sind die Glasfaser-Sensoren. Sie benötigen entweder ein Spektrometer oder eine monochromatische Lichtquelle und haben deshalb von vornherein einen sehr hohen Energieverbrauch und einen komplizierten Aufbau. Zudem sind ihre Ansprechzeiten sehr lang (im Bereich von einigen Minuten [21]) oder die Messungen beziehen sich auf Stickstoff als Referenz- bzw. Trägergas [20] und sind deshalb nicht für die angestrebte Anwendung nutzbar. Als sehr vorteilhaft kann ihr Messbereich angesehen werden, der bis 100 % H_2 reicht. Die auf MIS-Kapazitäten, Schottky-Dioden und Feldeffekt-Transistoren basierenden Sensoren arbeiten alle nach dem gemeinsamen Prinzip der Steuerung über elektrische Felder. Aus diesem Grund sind diese unter dem Oberbegriff Feldeffekt-Sensoren zusammengefasst.

Wegen des hohen Energieverbrauchs scheiden alle Methoden aus, bei denen eine aktive und permanente Heizung des Sensors vonnöten ist (Pellistor, Metalloxidsensor, Ionenleitender Sensor). Dass dieses Thema sehr aktuell ist und an einer Reduzierung der benötigten Heizenergie in den Bereich von 10 mW und darunter mit Hochdruck gearbeitet wird, zeigen jüngste Entwicklungen auf dem Gebiet der Gassensorik (z. B. [41, 42, 43]). Der inakzeptable Energieverbrauch des ungeheizten SPR-Sensors resultiert aus der Benutzung eines Lasers als Lichtquelle. Außerdem wird die hohe Präzision, die an den mechanischen Aufbau gestellt wird, den Preis über das gesetzte Limit treiben. Aufgrund zu erwartender starker Einflüsse

von Stößen und Schwingungen scheidet der mechanische Wasserstoffsensoren für den mobilen Einsatz aus.

Tabelle 2.2: Vergleich und Bewertung der verschiedenen Wasserstoffsensoren. Bewertung: - mangelhaft, o befriedigend, + sehr gut, ? nicht bekannt

Sensortyp		SPR-Sensor	Sorption Switch	Pellistor	Wärmeleitfähigkeits Sensor	Metalloxidsensor	elektrochemische Zelle	Ionenleitender Sensor	Feldeffekt-Sensoren
		Kriterium	Sensitivität	+	o	o/+	o/+	o/+	o
Selektivität	+		+	o	o	-	-	o/+	?
Stabilität	+		?	+	+	-/o	+	+	?
Ansprechzeit	+		o	o/+	o/+	-	-	+	o/+
Temperaturbereich	o		?	+	+	+	-	+	o/+
Energieverbrauch	-		+	-	-	-	+	-	+
Robustheit	o		-	+	+	+	+	+	+
Lebensdauer	?		+	o/+	?	+	-	-	?/+
Preis/Sensor	-		+	+	o	o	-	+	+

Die elektrochemische Zelle ist infolge ihrer geringen Lebensdauer, ihres hohen Preises und sehr eingeschränkten Arbeitstemperaturbereichs ebenfalls auszuschließen. Die Feldeffekt-Sensoren sind dank ihres praktisch leistungslosen Arbeitsprinzips geradezu prädestiniert für den vorgestellten Einsatzzweck. Wird ein FET mit Luftspalt benutzt, kann darüber hinaus die Diffusion durch das Gatematerial vermieden werden. Da damit reine Oberflächeneffekte gemessen werden, ist bei einem solchen Sensor zu erwarten, dass er im geforderten Temperaturbereich ohne Heizung und mit sehr kurzen Ansprechzeiten (einige Sekunden) realisierbar ist. Die Sensitivität, Selektivität und Stabilität sind durch die Auslese und Entwicklung des sensitiven Materials einstellbar.

2.2 Definition der Austrittsrechts

Die Austrittsrechts ist die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um ein gebundenes Teilchen aus einem Kristallverbund herauszulösen. Sie kann sowohl für Elektronen als auch für Ionen oder Neutralteilchen definiert werden [44]. Eine einfache Definition für Elektronen folgt aus dem Sommerfeldschen Potentialtopfmodell [45], wobei die Austrittsrechts W_A die Differenz der potentiellen Energie eines Elektrons im Inneren eines Metalls, welche bei 0 K der Fermie-energie W_F entspricht, und der potentiellen Energie W_{vac} eines in unendlichem Abstand zur Oberfläche¹ im Vakuum ruhenden Elektrons ist [46]:

$$W_A = W_{\text{vac}} - W_F. \quad (2.1)$$

Die Maßeinheit für die Austrittsrechts ist das Elektronenvolt (eV). Oft wird die Austrittsrechts W_A mit dem Austrittspotential ϕ_A gleichgesetzt bzw. vermischt. Um etwaigen Verwechslungen vorzubeugen, muss man beim Gebrauch der beiden Begriffe Sorgfalt walten lassen. Für die Umrechnung gilt:

$$W_A = -e \phi_A. \quad (2.2)$$

Bei der obigen Definition ist zu beachten, dass diese nur für den Fall einer kristallinen Oberfläche gilt [44]. Bei polykristallinen oder gar amorphen Kristallen setzt sich die effektive Austrittsrechts aus den Austrittsrechten der einzelnen Facetten einer Oberfläche zusammen. Diese besitzen jeweils unterschiedliche Austrittsrechten und sind in diesem Fall folglich eine Funktion des Ortes. Es lässt sich ein mittlerer Wert $\langle W_A \rangle$ angeben,

$$\langle W_A \rangle = \sum_i n_i W_{A,i}, \quad (2.3)$$

wobei $W_{A,i}$ die Austrittsrechts der einzelnen Facetten und n_i deren Oberflächenanteile sind.

Wie oben diskutiert, wird bei Sensoranwendungen ein chemischer Stoff durch Reaktion mit einem stofferkennenden Teil nachgewiesen.

In unserem Fall bildet ein Festkörper, genauer ein Metall, den stofferkennenden Partner. Grundsätzlich gibt es hier zwei Arten der Adsorption: Die Physisorption unter Mitwirkung

¹ Ab einem Abstand von typischerweise 10^{-4} cm kann die Wechselwirkung zwischen Elektron und Oberfläche vernachlässigt werden [47].

sogenannter Van-der-Waals-Kräfte [48] sowie die Chemisorption, bei der es zu einer chemischen Bindung, also zu einer elektronischen Wechselwirkung [49] zwischen den beiden Bindungspartnern kommt. In Abb. 2.1 ist ein typisches TD- (Thermal Desorption) Spektrum von an Zinkoxid adsorbierten Sauerstoff gezeigt. Anhand solcher Spektren ist die Stärke der Bindung und der Temperaturbereich, in dem diese vornehmlich wieder gelöst wird, abschätzbar. Dabei wird der gepunkteten Kurve der physisorbierte und der durchgezogenen der chemisorbierte Zustand des adsorbierten Sauerstoffs zugeordnet. Wie man erkennen kann, ist hier die Physisorption vorwiegend bei niederen Temperaturen bis etwa 350 K dominierend und die Chemisorption im Bereich darüber.

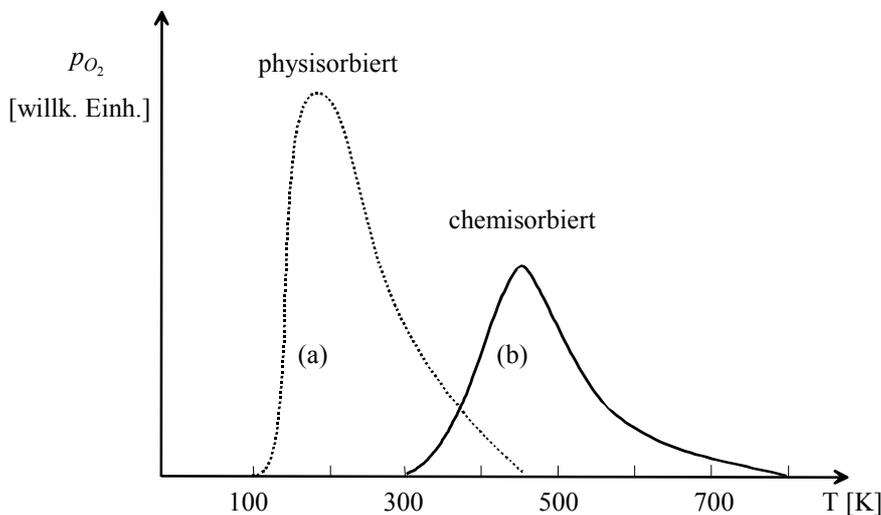


Abbildung 2.1: TD-Spektrum für an Zinkoxid adsorbierten Sauerstoff.
 (a) Dem physisorbierten und (b) chemisorbierten Sauerstoff zugeordnetes Desorptionsmaximum (nach [50])

Dieses Verhalten ist typisch und resultiert aus den unterschiedlichen Bindungsenergien der beiden Bindungsarten. Die Physisorption ist mit typischen Energien W_{phys} von 10 bis 100 meV eine relativ schwache und damit leicht zu lösende Bindung im Gegensatz zur Chemisorption, für die Bindungsenergien W_{chem} von einigen eV typisch sind [51].

Die Austrittsarbeit verändert sich sowohl unter der Einwirkung von physisorbierten als auch chemisorbierten Teilchen. Erstere wird als Austrittsarbeitänderung nur registriert, wenn die Dipole der angelagerten Teilchen nicht willkürlich verteilt sondern gerichtet sind. Dann können physisorbierte Teilchen durch eine Dipolschicht beschrieben werden [52]. Dies führt zu einem Potentialsprung an der Oberfläche [53]. Allgemein ergibt sich bei Bildung einer negativ geladenen Schicht an der Oberfläche eine erschwerte Entfernung eines Elektrons aus dem Material. Damit vergrößert sich die Austrittsarbeit. Bildet sich eine positiv geladene Schicht, wird die Elektronenentnahme erleichtert, die Austrittsarbeit verkleinert sich. Eine Chemisorp-

tion äußert sich, je nachdem ob es sich um einen oxidierenden oder reduzierenden Charakter der Bindung handelt, als Erniedrigung (W_A wird größer) bzw. Erhöhung (W_A wird kleiner) des Fermi-niveaus W_F , wie es in Abb. 2.2 illustriert ist.

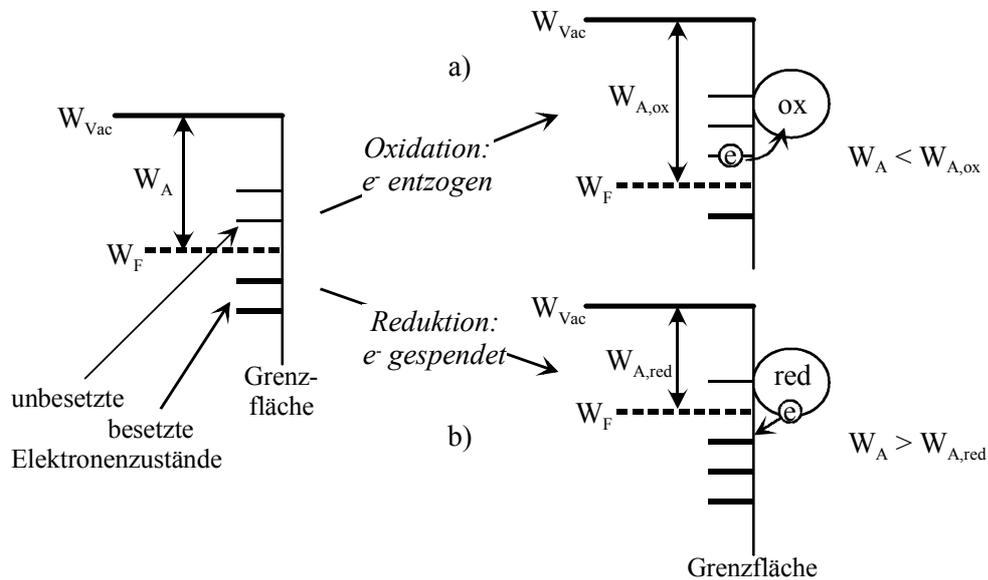


Abbildung 2.2: Illustration von Oxidation und Reduktion an einer Metalloberfläche:

- a) Die Oxidation entzieht dem Metall ein Elektron \rightarrow bisher besetzte Elektronenzustände werden frei $\rightarrow W_A$ nimmt zu
 b) Die Reduktion spendet ein Elektron \rightarrow bisher unbesetzte Oberflächenzustände können besetzt werden $\rightarrow W_A$ nimmt ab

Zwischen den jeweiligen Fällen unterscheidend, können dem Adsorbat analog zur Terminologie der Halbleitertechnologie entsprechende Eigenschaften zugeordnet werden. Im Fall einer Oxidation nimmt das adsorbierte Teilchen ein Elektron auf. Daher wird es als Elektronenakzeptor oder Oxidationsmittel bezeichnet. Ein Reduktionsmittel gibt Elektronen an das Metall ab und wird deshalb als Elektronendonator betitelt. Wasserstoff ist allgemein als starkes Reduktionsmittel bekannt (siehe Anhang A1). Aus diesem Grund wird bei der Anlagerung dieses Gases an eine Oberfläche eine Verringerung der Austrittsarbeit erwartet. Wegen der gezeigten Einflüsse bzgl. der Physisorption und Chemisorption und den damit zusammenhängenden typischen Temperaturbereichen, steht für einen Sensor, der auf der Änderung der Austrittsarbeit basiert, ein erheblich weiterer Temperaturbereich möglicher und damit nachweisbarer Reaktionen zur Verfügung als es z. B. bei Leitfähigkeitssensoren der Fall ist, die nur chemisorbierte Teilchen registrieren und daher überwiegend beheizt sind. Ein Austrittsarbeitssensor ist deshalb in diesem Punkt anderen Sensortypen gegenüber im Vorteil.

Um die Austrittsarbeit zu messen gibt es verschiedene Methoden. Zu den allgemein gebräuchlichen zählen die Methode der thermischen Emission, der Feldemission, der Photoemission und Methoden zur Messung des Kontaktpotentials [54]. Bei den drei

und Methoden zur Messung des Kontaktpotentials [54]. Bei den drei erstgenannten Verfahren wird der Absolutwert der Austrittsarbeit bestimmt. Relativmethoden sind diejenigen, bei denen mit Hilfe des Kontaktpotentials zweier Materialien deren Austrittsarbeitdifferenz ermittelt wird. Sie lassen sich ihrerseits wieder unterteilen in indirekte und direkte Messverfahren. Die wohl bekannteste und älteste direkte Messmethode ist die Kondensatormethode nach Kelvin [55], welche von Zisman [56] weiterentwickelt wurde. Da diese Messmethode nur eine Differenz zweier Materialien zum Ergebnis hat, muss dieses zur Absolutwertangabe auf ein bekanntes Referenzmaterial bezogen werden.

Ebenfalls eine direkte Auswertung der Austrittsarbeitänderung infolge Gasbeaufschlagung ist mit dem **Hybrid Suspended Gate FET (HSGFET)** möglich. Dieses an der Universität der Bundeswehr entwickelte Halbleiterbauelement geht auf ein Patent von Janata [38] zurück. Das Schriftstück beschreibt den Entwurf eines monolithisch aufgebauten FET, der, um ihn zur Gasdetektion einsetzen zu können, einen integrierten Luftspalt besitzt.

2.3 Metall-Isolator-Halbleiter Feldeffektstrukturen

Auf Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) Feldeffektstrukturen basierende Sensoren bestehen aus einem halbleitenden Substrat und einer darüber liegenden Metallisierung, dem sogenannten Gatekontakt. Beide sind durch eine isolierende Schicht von einander getrennt. Um volle CMOS-Kompatibilität und damit industrielle Standard-Fertigung gewährleisten zu können, besteht das Substrat entweder aus p- oder n-leitendem Silizium. Siliziumdioxid, SiO_2 , dient in den überwiegenden Fällen als Isolator. Um die Stabilität des Bauteils zu verbessern, werden jedoch auch Materialien wie Aluminiumoxid, Al_2O_3 , Tantalpentoxid, Ta_2O_5 und Siliziumnitrid, Si_3N_4 , eingesetzt und getestet. Zur Wasserstoffsensibilisierung benutzt man vornehmlich Gatemetallisierungen aus Übergangsmetallen, wobei Palladium, Pd, eindeutig favorisiert ist. Anhand des in Abb. 2.3 gezeigten Bänderschemas eines MIS-Feldeffekt Transistors soll dessen Funktion erläutert werden.

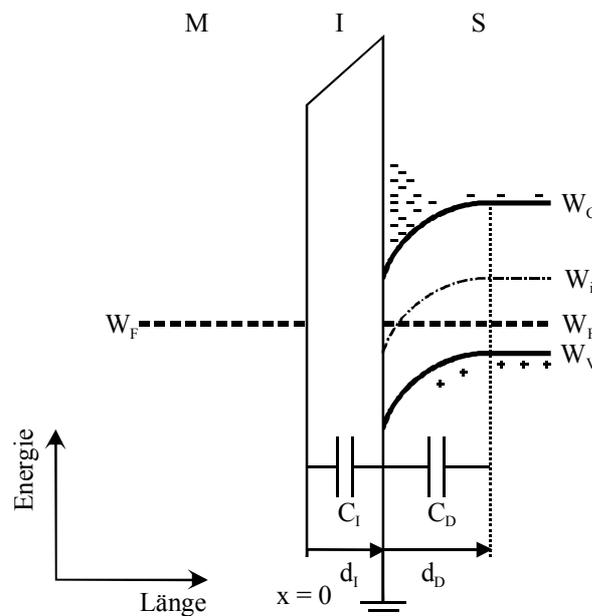


Abbildung 2.3: Bänderschema eines p-Typ MIS-Feldeffekt Transistors unter realen Bedingungen, d. h. unterschiedliche Austrittsarbeiten zwischen Metall und Halbleiter sowie Ladungen im Isolator

Wie man der Abbildung entnehmen kann, bestehen in dieser Anordnung zwei verschiedenen Kapazitäten. Die Kapazität C_I wird durch die Gatemetallisierung auf der einen Seite und durch das Siliziumsubstrat auf der gegenüberliegenden Seite mit dem Oxid als Dielektrikum gebildet. Wegen des hier dargestellten, realen Falls kommt es durch die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Gatemetall und Halbleiter, $W_{A,M} - W_{A,S}$, sowie Ladungen Q_I im Isolator zu einer Bandverbiegung im Silizium und einer damit zusammenhängenden Bildung einer Raumladungszone mit Verarmung an Majoritätsladungsträgern (hier: Löcher). Diese Raumladungszone bildet ihrerseits eine, der Kapazität C_I in Reihe geschalteten, Kapazität C_D . Wird

über ein entsprechend gepoltes, externes Potential die Raumladungszone noch erweitert tritt schließlich der Fall ein, dass die Anzahl der Minoritätsladungsträger (hier: Elektronen) an der Grenzfläche zwischen Isolator und Halbleiter die Zahl der Majoritätsladungsträger übersteigt. Unter diesen Bedingungen spricht man von Inversion. Es hat sich somit eine leitfähige Schicht gebildet, dessen Ladungsträgerkonzentration gemessen werden kann. Die für die Inversion nötige Spannung wird als Einsatzspannung U_T bezeichnet.

$$U_T = \varphi_{A,MS} - \frac{Q_I}{C_I} + 2\varphi_F - \frac{Q_D}{C_I} \quad (2.4)$$

Darin ist $\varphi_{A,MS}$ die oben erwähnte Austrittsarbeitspotentialdifferenz zwischen Metall und Halbleiter sowie Q_I die Ladung im Isolator:

$$Q_I = \frac{1}{d_I} \int_0^{d_I} x\rho(x)dx . \quad (2.5)$$

φ_F bezeichnet die Differenz zwischen Fermienergie und intrinsischem Energieniveau und Q_D die Ladung in der Raumladungszone. In Anwesenheit von Wasserstoff, wird dieser an der Metalloberfläche dissoziiert, diffundiert an die Pd-SiO₂ Grenzfläche wo er mit dem Proton zum Isolator gewandt adsorbiert wird und eine Dipolschicht bildet [57]. Diese Dipolschicht hat eine Änderung hin zu kleinerer Austrittsarbeit zwischen Metall und Halbleiter zur Folge. Als Resultat verschiebt sich proportional zur Wasserstoffkonzentration die Einsatzspannung U_T des MISFET.

$$U_{T,H_2} = U_T + \Delta\varphi_{A,MS} \quad (2.6)$$

Dies kann z. B. durch Messung der Ladungsträgerdichte in der Inversionsschicht des FET registriert werden, indem man die Modulation des Kanalstromes in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration aufnimmt. Dazu muss der MISFET in Inversion betrieben werden. In diesem Fall ist die Kapazität C_D bedeutungslos und die einzig wirkende Kapazität ist die der Isolatorschicht. Das Potential an der Gateelektrode wirkt dementsprechend direkt auf die Ladungsträgerkonzentration im Kanal. Der Strom durch diesen kann, für den Fall dass die Gatespannung viel kleiner als die Drain-Source Spannung ($V_G \ll V_D$) ist, näherungsweise wie folgt geschrieben werden:

$$I_{DS} = \mu C_1 \frac{W}{L} (U_G - U_T(\varphi_{A,MS})) U_{DS} \quad (2.7)$$

μ bezeichnet die Ladungsträgerbeweglichkeit, W und L die geometrischen Abmessungen Kanalweite bzw. Kanallänge des Transistors.

Bei der beschriebenen Sensorreaktion handelt es sich um eine reine Bulk-Reaktion. Diese Art von Sensor ist auf die Diffusion von Wasserstoff durch das Gatemetall angewiesen. Aus diesem Grund sind Temperaturen von größer 100 °C typische Arbeitstemperaturen solcher Sensoren. Um den Zugang des Wasserstoffs zur aktiven Grenzfläche zu erleichtern wird versucht, die Gateelektrode durchlässiger zu gestalten. Unter anderem wird hier mit porösem Silizium, Temperaturbehandlung des Gatemetalls zur Bildung von Rissen oder Durchlöcherung des Metalls [58] gearbeitet. Ebenfalls einschränkend ist eine mögliche Behinderung dieser Diffusion durch bereits an der Oberfläche angelagerte Gase. Z. B. wird in [59] über die Erschwerung der Diffusion durch die gassensitive Schicht bei der Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff berichtet: Durch Adsorption von Kohlenmonoxid kann die Diffusion des Wasserstoffs sowohl bei der Adsorption als auch Desorption vollständig unterdrückt werden. Ein Resultat daraus ist der vollständige Sensitivitätsverlust des Sensors gegenüber Wasserstoff.

Adsorptionsbedingte Ladungsverschiebungen an der Grenzfläche zwischen Gas und Gatemetall spielen für den Sensoreffekt keine Rolle, da diese durch die sehr kleine Abschirmlänge² (Debye-Länge) von Metallen sich nicht im Halbleiter bemerkbar machen können. Ein Sensoreffekt ohne Diffusion ist daher nicht möglich.

² Debye-Länge L_D : Die charakteristische Länge, bei der ein Potential in einem Festkörper auf 1/e abgefallen ist. Bei Metallen beträgt diese Länge typischerweise einige Atomlagen [60].

2.4 Metall-Luftspalt-Isolator-Halbleiter Feldeffektstrukturen

Gassensoren, die mit frei zugänglichen Oberflächen arbeiten, lassen sich unter dem Oberbegriff Metal-Airgap-Insulator-Semiconductor (MAIS) Feldeffektstrukturen zusammenfassen. Der entscheidende Unterschied zu den oben vorgestellten Sensoren ist der Luftspalt zwischen dem Gate und dem Isolator des Halbleiters. Diese Strukturen wurden z. B. als Suspended-Gate-FET (SGFET) mit einer Platin-Membran als Gate in einem Abstand von etwa $0,7 \mu\text{m}$ zum Gateisolator [61] oder als Surface-Accessible-FET (SAFET) mit einem freigeätzten Polysilizium Gate und einem Luftspalt von etwa $1 \mu\text{m}$ [62] Mitte der 80er Jahre vorgestellt. Aufbauend auf dem von Janata [38] vorgeschlagenen SGFET, der zum ersten mal Siliziumnitrid als Gateisolator verwendet, wurde der CMOS-kompatible monolithische SGFET [63] an der UniBw-München entwickelt und später zum Hybrid-Suspended-Gate-FET (HSGFET) [64] weiter verbessert. Der sogenannte Capacitively-Controlled-FET (CCFET) [65] ist eine weitere Variante der MAIS-Strukturen deren Funktionsweise anhand Abb. 2.4 erklärt wird.

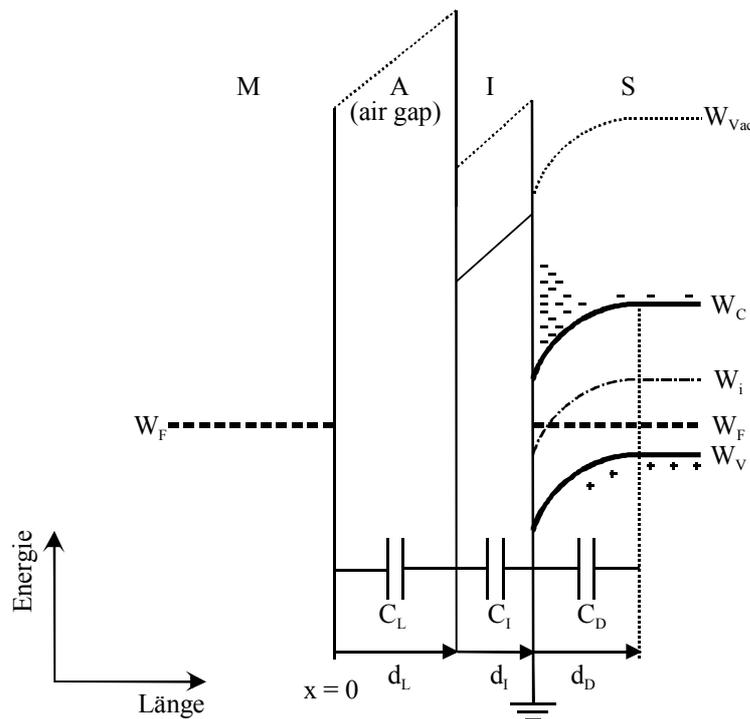


Abbildung 2.4: Bänderschema eines p-Typ MAIS-Feldeffekt Transistors unter realen Bedingungen, d. h. unterschiedliche Austrittsarbeiten zwischen Metall und Halbleiter sowie Ladungen im Isolator

Die prinzipielle Funktion des MAISFET ist identisch zu der eines MISFET. Durch den Luftspalt ist jedoch eine zusätzliche Kapazität hinzugekommen, deren Dielektrizitätskonstante im wesentlichen der normaler Luft ($\epsilon_r \approx 1$) entspricht. Die bei Inversion herrschende Gesamtkapazität

pazität setzt sich folglich zusammen aus einer Reihenschaltung von Luftkapazität C_L und Isolatorkapazität C_I . Es gilt:

$$C = \frac{C_I C_L}{C_I + C_L} \quad (2.8)$$

Da für eine Kapazität

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.9)$$

gilt (ϵ_0 = Vakuumdielektizitätskonstante, ϵ_r = relative des Isolators, A = Kondensatorfläche, d = Abstand zwischen den Kondensatorplatten), folgt daraus für einen realen MAISFET, der eine typische Luftspaltbreite von einigen Mikrometern und eine Isolatorstärke von einigen Nanometern besitzt, dass sich die Gesamtkapazität im wesentlichen aus der Luftkapazität ergibt. Diese Kapazität kann um Größenordnungen kleiner sein als die Isolatorkapazität und wirkt sich auf das Steuerverhalten des HSGFET aus. Insbesondere verkleinert sich dadurch das Signal-Rausch Verhältnis eines solchen Sensors. Diese hängt hauptsächlich ab von der Steilheit g_m der Eingangskennlinie des Transistors, die als Ableitung des Drain-Stromes (Glg. 2.10) nach der Gatespannung bei konstanter Drain-Source Spannung definiert ist und die Änderung des Stromes I_D bei Variation der Gatespannung angibt:

$$g_m = \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial U_G} \right|_{U_{DS}=\text{konst}} = \mu C \frac{W}{L} U_{DS}. \quad (2.10)$$

Aus Glg. 2.10 in Verbindung mit Glg. 2.9 ist die umgekehrt proportionale Abnahme der Transistorsteilheit mit größer werdender Luftspaltbreite direkt abzulesen. Dem kann durch eine Vergrößerung des W/L -Verhältnisses entgegengewirkt werden.

Durch die MAIS-Struktur ist neben der sensitiven Schicht auch die Grenzfläche des Isolators über dem Halbleiter frei zugänglich. Bei Gasadsorption gibt es aus diesem Grund zwei Beiträge zur Einsatzspannung und somit zum Drain-Strom.

$$U_{T,H_2} = f(W_{A,S}, W_{A,I}). \quad (2.11)$$

Die Einsatzspannung U_T ist demnach beeinflusst durch die Änderung der Austrittsarbeiten sowohl der sensitiven Schicht, $W_{A,S}$ als auch des Isolators $W_{A,I}$.

2.4.1 Funktionsprinzip des HSGFET

Der HSGFET gehört aufgrund seiner Konstruktion zu den MAISFET. Daher sind auf ihn die oben vorgestellten Prinzipien anzuwenden. In diesem Abschnitt wird sein Aufbau vorgestellt und das Prinzip der Auswertung des wasserstoffabhängigen Drain-Stromes gezeigt. Wie in Abb. 2.5 dargestellt, handelt es sich beim HSGFET um eine MAIS-Struktur mit separatem Gate, das einen Gaseinlass hat, durch die Umgebungsluft eindiffundieren kann.

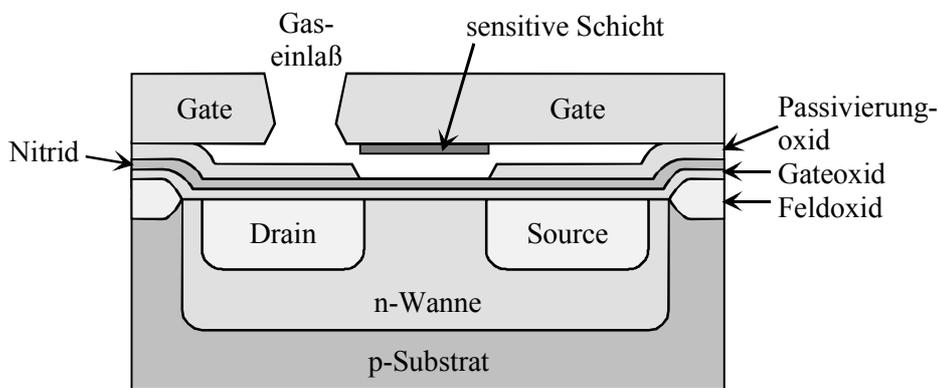


Abbildung 2.5: Schematisch dargestellter Aufbau des HSGFET

Dieses strukturierte Gate wird in einem separaten Arbeitsgang gefertigt. Dabei kommen Standardmethoden der Halbleitertechnologie zur Anwendung [66]. Dem entsprechend handelt es sich hier um einen hybriden Aufbau. Die sensitive Schicht befindet sich direkt über dem Kanalbereich auf der Unterseite des Gates. Sie wird nach der Gateherstellung aufgebracht. Aufgrund der hybriden Fertigungsweise des Sensors unterliegt man bei der Wahl der Schicht-Abscheideverfahren keinerlei Einschränkungen. Die jeweils zweckmäßige Art und Weise hängt nur vom Schichtmaterial ab. Mit Hilfe einer geeigneten Aufbau- und Verbindungstechnik wird das Gate auf die FET-Struktur montiert [67]. Es liegt dabei wie ein Deckel über dieser und schützt sowohl vor mechanischen Beeinträchtigungen als auch vor Lichteinflüssen.

Der Transistor ist wie ein normaler FET aufgebaut. Im Substrat implantierte und hoch dotierte Gebiete (Drain, Source) stellen die Kontakte für den bei Inversion gebildeten leitfähigen Kanal dar. Zum Schutz vor Umwelteinflüssen ist der Halbleiter über der Feld- bzw. Gateoxidschicht mittels einer zusätzlichen dünnen Schicht aus Siliziumnitrid bedeckt. Dieses Material wurde gewählt, da es im Gegensatz zu Siliziumoxid hydrophob ist und für Wasserstoff als

Diffusionssperre fungieren kann [68]. Da es sich dabei zudem um ein beinahe inertes Material handelt [72], ist damit eine optimale freie Oberfläche gewährleistet.

Für seine elektrische Funktionsweise gelten die oben beschriebenen Gleichungen. Die Gesamtkapazität setzt sich wegen des gezeigten Schichtaufbaus aus den Teilkapazitäten (pro Flächeneinheit) des Siliziumdioxids C_{Ox} , des Siliziumnitrids C_{Nitr} und des Luftspaltes C_{Luft} zwischen der FET-Struktur und dem Gate zusammen. Somit folgt für diese:

$$C_{\text{ges}} = \left(\frac{1}{C_{\text{Ox}}} + \frac{1}{C_{\text{Nitr}}} + \frac{1}{C_{\text{Luft}}} \right)^{-1} = \epsilon_0 \left(\frac{d_{\text{Ox}}}{\epsilon_{\text{Ox}}} + \frac{d_{\text{Nitr}}}{\epsilon_{\text{Nitr}}} + d_{\text{Luft}} \right)^{-1}. \quad (2.12)$$

ϵ_{Ox} und ϵ_{Nitr} sind die jeweiligen Dielektrizitätskonstanten der Oxid- und Nitridschicht. Für ϵ_{Luft} wurde 1 angenommen ($\epsilon_{\text{Luft}} \approx 1,000576$ [69]). d_{Ox} , d_{Nitr} sowie d_{Luft} sind die entsprechenden Dicken der Oxid-, Nitridschicht sowie die Breite des Luftspaltes. Wie oben diskutiert, besteht C_{ges} im wesentlichen aus der kleinen Luftspaltkapazität, was die Einsatzspannung hin zu hohen Werten verschiebt. Daraus resultiert, dass als HSGFET nur normally-on- (depletion) Feldeffekttransistoren verwendet werden können, da sich normally-off (enhancement) Typen nur mit entsprechend hohen Gatepotentialen aufsteuern ließen. Als normally-on-FET werden Transistoren bezeichnet, die ohne angelegter Gatepannung leitfähig sind. Transistoren, die unter diesen Umständen nichtleitend sind, werden entsprechend als normally-off-FET bezeichnet. Außerdem arbeiten die verwendeten normally-on-Typen bei angestrebten Gatespannungen von einigen Volt im linearen Bereich [70]. Betrieben wird der HSGFET mit einer Sensorschaltung, deren Prinzip in Abb. 2.6 gezeigt ist.

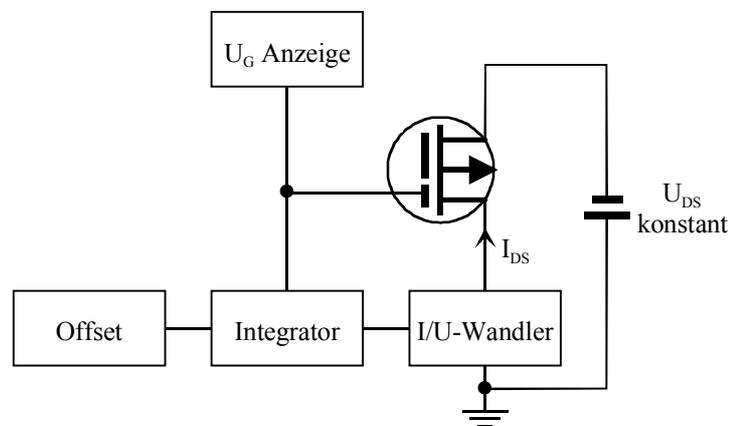


Abbildung 2.6: Prinzip der Feedback-Sensorschaltung

Es ist dabei ein p-Kanal, normally-on Sensortyp dargestellt, dessen hybrider Aufbau mittels dem durchbrochen gezeichneten Gate symbolisiert ist. Bei dieser Schaltungsvariante arbeitet der HSGFET im sogenannten Feedbackbetrieb, was bedeutet, dass der Drainstrom I_{DS} konstant gehalten wird. Dies wird durch Umwandlung des Stromes I_{DS} in eine äquivalente Spannung erreicht, die über einen Integrator mit dem Gate rückgekoppelt ist. Die Offsetspannung dient als konstantes Bezugspotential für den Integrator. Mit ihr wird der Arbeitspunkt des Sensors eingestellt. Die Drain-Source Spannung bleibt dabei ebenfalls konstant. Die technische Ausführung der für die Messung benutzten Schaltung wird im Abschnitt 2.5.2 vorgestellt.

Bei einer Änderung des Austrittspotentials um $\Delta\phi_{A,MS}$, verschiebt sich die Einsatzspannung U_T entsprechend Gleichung 2.6. Damit der Drainstrom konstant gehalten werden kann, muss die Gatespannung um einen Wert ΔU_G nachgeregelt werden, wodurch sich für diesen

$$I_{DS} = \text{const.} = \mu C_{\text{ges}} \frac{W}{L} U_{DS} \left[(U_G + \Delta U_G) - (U_T + \Delta\phi_{A,MS}) \right] \quad (2.13)$$

ergibt. Ändern sich bei Gasbeaufschlagung die Austrittsarbeiten von sensitiver Schicht und Referenzschicht zusammen um $\Delta W_{A,MS}$, so kann dies direkt anhand der sich veränderten Gatespannung

$$\Delta U_G = \Delta\phi_{A,MS} = -\frac{\Delta W_{A,MS}}{e} \quad (2.14)$$

gemessen werden. Gleichung (2.14) stellt im Feedbackbetrieb den für die Sensormessung grundlegenden Zusammenhang dar.

2.5 Die verwendeten Messplätze

Zur Charakterisierung der hergestellten Schichten bzgl. der Austrittsarbeitsänderung bei Gasbeaufschlagung standen zwei verschiedene Messanordnungen zur Verfügung. Der eine Messplatz arbeitet nach der Kelvinmethode, der andere nach der Feldeffektmethode mit einem HSGFET. Die Kelvinmethode wird im folgenden Abschnitt 2.5.1 noch genauer erklärt (Feldeffektmethode siehe Abschnitt 2.4.1). Der prinzipielle Messplatzaufbau für beide Methoden ist ähnlich und in Abb. 2.7 skizziert. Sie verfügen über eine gemeinsame zentrale Testgas- und Trägergasversorgung, eine Gasmisch- und Steuerungseinheit, eine Probenkammer mit Probenheizung, einen Signalumformer (Kelvin-Control bzw. Sensorschaltung), ein Voltmeter zum Messen der Signalspannungen und einen Rechner für die Steuerung der Gasmischeinheit sowie Messwerterfassung und -speicherung.

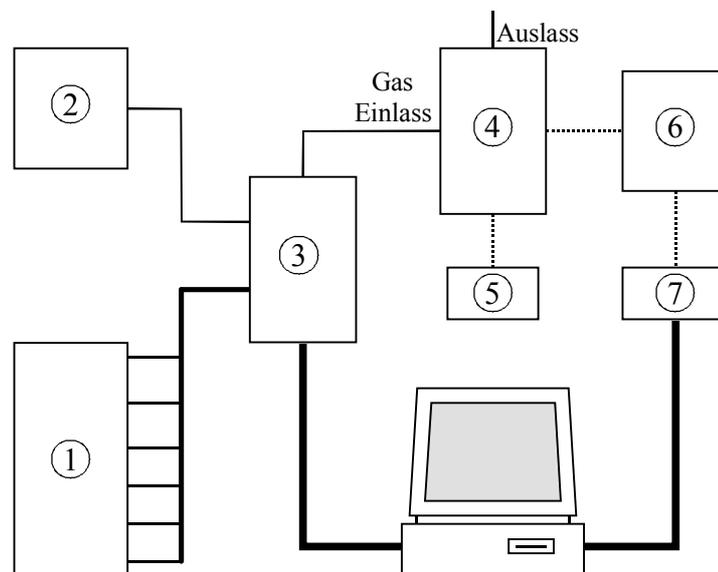


Abbildung 2.7: Blockbild der verwendeten Gasmessplätze: 1. zentrale Testgasversorgung mit den Standardgasen CO , Cl_2 , SO_2 , NH_3 , NO_2 und dem Zielgas H_2 , 2. Trägergasversorgung 3. Gasmisch- und Steuerungseinheit, 4. Probenkammer, 5. Probenheizung, 6. Signalumformer, 7. Messwertaufnahme. — Gasleitungen, elektrische Leitungen, — Steuerleitungen

In der zentralen Gasversorgung sind die Prüfgase zusammengefasst. Sie bestehen aus einer Auswahl von in realen Umgebungen typischerweise vorkommenden und relevanten Gasen (CO , Cl_2 , SO_2 , NH_3 , und NO_2) - im folgenden als Quergase bezeichnet - sowie dem Zielgas Wasserstoff. In Flaschen abgefüllte Synthetische Luft (SL) - eine kohlenwasserstofffreie Mischung aus 20 vol% Sauerstoff und 80 vol% Stickstoff - dient als Trägergas. Später, ab ca. März. 2000, wurde die Trägergasversorgung von Flaschenluft umgestellt auf einen

Reinstluftgenerator der Fa. Peak Scientific. Die Konzentration des Zielgases wurde aus Sicherheitsgründen auf maximal 2 vol% H₂ in SL (50 % UEG) beschränkt. Für die Messungen fanden zwei Flaschenkonzentrationen Verwendung. Eine Konzentration war nominell 2 vol% H₂ in SL, die andere hatte eine Konzentration von 1000 ppm Wasserstoff in SL. Beide Flaschenkonzentrationen werden benutzt, um die Konzentrationsabhängigkeit der gassensitiven Schichten über mehrere Größenordnungen (10 ppm bis 20000 ppm H₂) hinweg messen zu können.

Die Gasmisch- und Steuerungseinheit enthält jeweils drei Mass-Flow-Controller, MFC, und deren Steuergerät. Damit können die Gasflüsse reguliert und die in die Messkammer eingeleiteten Gaskonzentrationen durch Mischung der jeweiligen Test- und Trägergasflüsse eingestellt werden. Der Kelvinsondenmessplatz benutzt einen der MFC's zur Gasbefeuchtung. Die relative Feuchtigkeit (r. F.) kann damit zwischen 0 und ca. 90 % eingestellt werden. Beim Sensormessplatz kann ausschließlich das Trägergas zu ca. 90 % befeuchtet werden. Aus diesem Grund wurde auf Messungen unter feuchten Bedingungen weitgehend verzichtet, da durch die Zumischung von trockenem Testgas zum feuchten Trägergas sich sowohl die Gaskonzentration als auch der Feuchtegehalt ändert. Quantitative Aussagen über den Feuchteinfluss auf die Signalhöhen sind daher nur eingeschränkt möglich. Qualitative Angaben können damit dennoch gemacht werden. Untersuchungen über die Veränderung der Sensorbaseline sind mit dieser Anordnung uneingeschränkt durchführbar. Der verwendete Gesamtgasfluss beträgt in beiden Fällen 200 ml/min. Nach Umstellung auf den Reinstluftgenerator konnte der Gesamtfluss auf 300 ml/min erhöht werden, wodurch der volle Einstellbereich der MFC's ausgenutzt wird.

Im Fall des Kelvinsondenmessplatzes befindet sich in der Probenkammer die Kelvinsonde mit heizbarem Probenhalter bzw. der heizbare ISFET im Fall des Sensormessplatzes (Beschreibung siehe unten). Der Signalumformer besteht im Fall der Kelvinanordnung aus der sog. Kelvin Control bzw. einer Anpassschaltung für den HSGFET. Um die Temperatureinflüsse auf Anpassschaltung ausschließen zu können, ist diese zusammen mit der Probenkammer in einem Klimaschrank bei konstanter Temperatur (ca. 25 °C) untergebracht. Der Aufbau und Funktion des Kelvin- sowie des Feldeffekt-Messplatzes werden nachfolgend genauer beschrieben.

2.5.1 Kelvinmethode

Bringt man zwei Materialien mit unterschiedlichen Fermi-Niveaus in Kontakt, so gibt das Metall mit der geringeren Austrittsarbeit solange Elektronen ab, bis sich eine Spannung - die sog. Kontaktspannung - eingestellt hat, die entgegengesetzt gleich der Differenz der Fermi-Niveaus ist. Dieses Prinzip wird bei der Kelvinmethode, dessen Prinzipbild in Abb. 2.8 dargestellt ist, zum Messen der Austrittsarbeitdifferenz zweier Materialien verwendet. Hier werden jedoch die Materialien nicht direkt in Kontakt gebracht, sondern sie bilden einen Konden-

sator, dessen Elektroden ruckseitig verbunden sind und zwischen denen sich die Kontaktspannung

$$U_K = -(\varphi_E - \varphi_P) \quad (2.15)$$

einstellt. Dabei bilden zum einen die schwingende Kelvinelektrode mit der Austrittsarbeit W_E und zum anderen die Probe mit der Austrittsarbeit W_P die Platten des Kondensators.

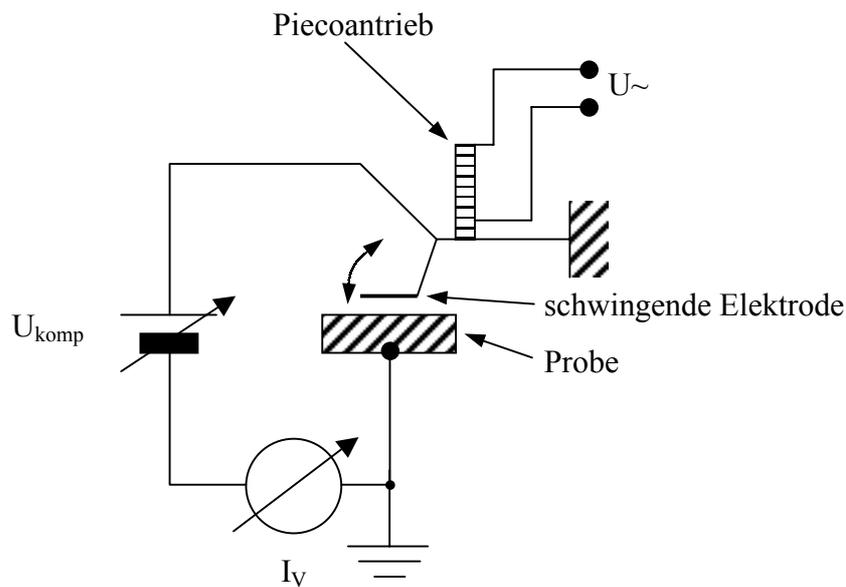


Abbildung 2.8: Prinzipbild der Kelvinmethode

Legt man an den Kondensator die zusätzliche Spannung U_{komp} , dann ergibt sich

$$U_K = -(\varphi_E - \varphi_P) + U_{\text{komp}}. \quad (2.16)$$

Die Ladung Q , welche der Kondensator der Kapazität C trägt, ist somit:

$$Q = C \left(-(\varphi_E - \varphi_P) + U_{\text{komp}} \right). \quad (2.17)$$

Die Elektrode wird mit Hilfe eines Piezoantriebs in Schwingung versetzt, wodurch sich die Kapazität des Kondensators ändert. Der daraus resultierende Verschiebungsstrom I_V

$$I_V = \frac{dQ}{dt} = \frac{dC}{dt} \left(-(\varphi_E - \varphi_P) + U_{\text{komp}} \right) \quad (2.18)$$

wird mittels entsprechender Kompensationsspannung U_{Komp} zu Null geregelt:

$$U_{\text{komp}} = (\varphi_E - \varphi_P) \quad (2.19)$$

Wie man sieht, kann man mit dieser Methode die Austrittsarbeitdifferenz

$$\Delta W = -e (\varphi_E - \varphi_P) \quad (2.20)$$

zweier Materialien bestimmen.

Auf diese Weise lässt sich auch die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz CPD der beiden Elektroden während der Adsorption eines Gases messen. Üblicherweise wird die Messung mit einer selbstkompensierenden Messanordnung durchgeführt (siehe Abb. 2.9).

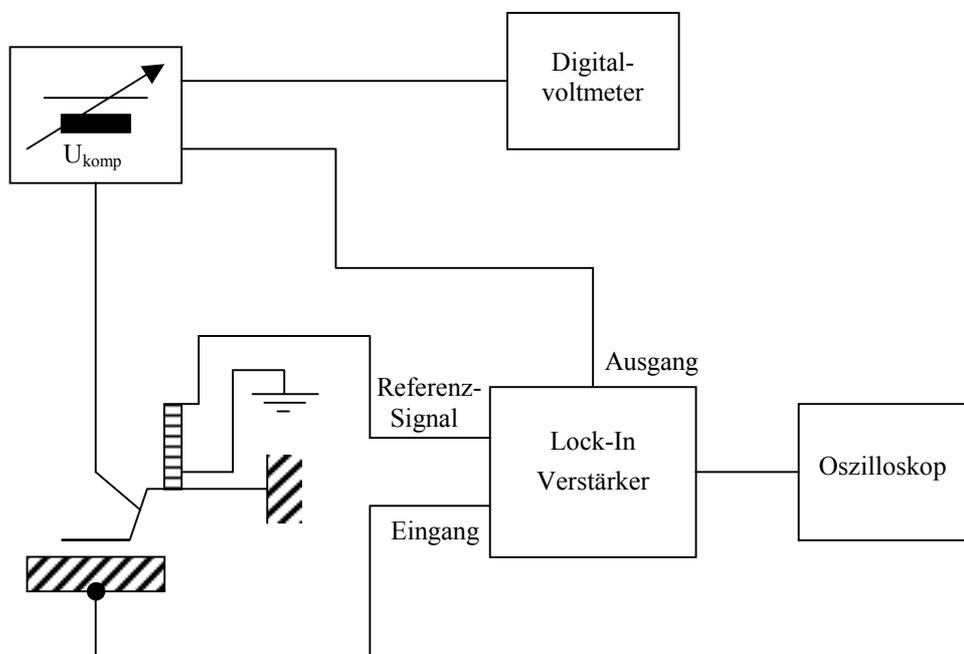


Abbildung 2.9: Prinzip eines selbstkompensierenden Kelvinsonden-Messplatzes

Ein solcher Messaufbau verfügt neben der Kelvinsonde über einen Lock-In-Verstärker, eine regelbare Spannungsquelle, ein Oszilloskop und ein Voltmeter. Am Eingang des Lock-In-Verstärkers liegt der Wechselstrom zwischen der schwingenden Elektrode und der Probe an. Dieser wird verstärkt und gemessen. Am Ausgang liegt eine Gleichspannung an, deren Größe abhängt von der Amplitudenhöhe des Eingangssignals. Mit dieser Gleichspannung wird die steuerbare Spannungsquelle so geregelt, dass der Strom am Eingang zu Null kompensiert wird. Die dazu benötigte Kompensationsspannung U_{komp} wird durch ein Multimeter angezeigt. Diese Spannung entspricht der Austrittsarbeitsdifferenz nach Glg. 2.19. Das Referenzsignal dient zum Antrieb des Piezoquarzes und liefert die Referenzfrequenz für den Lock-In. Mit dem Oszilloskop wird die Signalform und Größe des Eingangssignals angezeigt und überwacht.

Ein Vorteil der Kelvinmethode ist der einfache Messaufbau und ihre große Genauigkeit, die bei einigen mV liegt. Nachteilig ist, dass die Elektrode und die Probe nicht räumlich getrennt sind, so dass in einer Gasatmosphäre sowohl an der Elektrode als auch an der Probe eine Adsorption erfolgt und sich folglich die Austrittsarbeiten beider Elektroden ändert. Eine Trennung dieser beiden Anteile ist nur durch eine Eichmessung der Referenzelektrode möglich. Einfacher ist es, die Messwerte auf eine möglichst inerte Referenzschicht zu beziehen [72]. Die im Zusammenhang mit den Wasserstoffmessungen aufgetretene Referenzproblematik wird in Abschnitt 2.5.1.2 diskutiert und führt zu einer Abschätzung des Beitrags der benutzten Kelvinelektrode zu den CPD-Signalen.

2.5.1.1 Kelvin-Messplatz

Die in Abbildung 2.11 gezeigte Messkammer beinhaltet neben dem Probenhalter die in Abbildung 2.10 skizzierte Kelvinsonde.

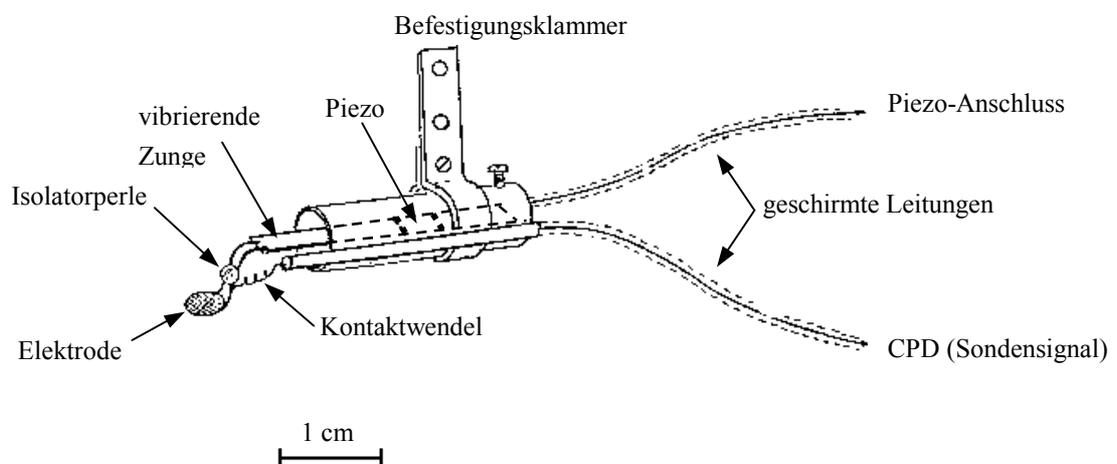


Abbildung 2.10: Skizze der im Kelvinsondenmessplatz verwendeten Kelvinsonde.

Deren mit Gold besputterte Stahlelektrode ($\varnothing \approx 2,5$ mm) ist über zwei Drähte mit einer Metallzunge verbunden. Die Elektrode ist dabei mittels einer Glasperle vom Rest der Sonde elektrisch isoliert und über einen flexiblen Kontaktwendel mit einem geschirmten Kabel verbunden, über das das Sondensignal nach außen zum Lock-In-Verstärker geführt wird. Ein zweites geschirmtes Kabel ist für die Spannungsversorgung des Piezo vorgesehen. Das Quarz ist unter der Metallzunge montiert und versetzt diese mit Hilfe einer Rechteck-Erregerspannung in Schwingung. Die Befestigungsklammer dient zum Fixieren in der Probenkammer, deren Aufbau in Abb. 2.11 zu sehen ist.

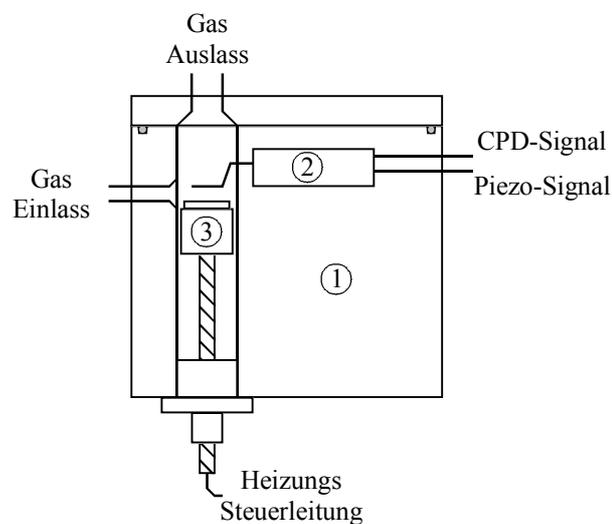


Abbildung 2.11: Prinzipbild der Kelvin-Messkammer. 1. Messkammer aus Aluminium. 2. Kelvinsonde, 3. heizbarer Probenhalter mit Höhenjustage

Der Gas-Ein- bzw. -Auslass ist, wie in Abb. 2.7 gezeigt, in die Peripherie eingebunden. Der Probenhalter ist bis etwa 400 °C heizbar. Als Heizung dient eine Konstantanwendel. Die Temperatur wird über eine externe Spannungsversorgung (Eurotherm-Regler) eingestellt, wobei ein Pt100 als Istwert-Geber für die Temperatur dient. Die Probentemperatur wird mit Hilfe einer Eichskala festgelegt. Mit einem Feingewinde ist die vertikale Position der Probe relativ zur Kelvinsonde einstellbar, so dass der optimale Arbeitsabstand gewählt werden kann. Dieser liegt bei etwa 1 mm. Der Probenhalter ist geerdet. Um den elektrischen Kontakt zum Probenhalter sicherzustellen, werden die Probenstückchen mit Leitsilber darauf befestigt.

2.5.1.2 Die Referenzproblematik

Wie oben bereits angemerkt, ist die Kelvinmethode eine Relativmethode. Es wird hierbei die Austrittspotentialdifferenz, CPD, zweier Materialien gemessen. In unserem Fall ist das die sensitive Schicht und die mit Gold besputterte Stahlelektrode der Kelvinsonde. Im Idealfall

einer inerten Kelvinsondenelektrode entspricht die Änderung der Austrittspotentialdifferenz bei Gasbeaufschlagung allein der Änderung des Schichtaustrittspotentials $\Delta\varphi_{A, \text{Schicht}}$. Wie bereits früher für verschiedene Gase gezeigt wurde, handelt es sich bei der benutzten Kelvin-elektrode jedoch um keine Inertelektrode [72], sondern sie liefert einen eigenen, zusätzlichen Signalbeitrag, der im schlechtesten Fall das Signal der sensitiven Schicht sogar vollständig kompensieren kann. Das Kelvinsondensignal während der Gasbeaufschlagung setzt sich damit wie folgt aus den Änderungen der sensitiven Schicht und Kelvinelektrode, $\Delta\varphi_{A, \text{Schicht}}$ und $\Delta\varphi_{A, \text{Elektrode}}$, zusammen:

$$\text{CPD} = \Delta\varphi_{A, \text{Schicht}} - \Delta\varphi_{A, \text{Elektrode}} \quad (2.21)$$

Ein Vergleich der Ergebnisse aus den Messungen mit Kelvinmethode und Feldeffektmethode zeigen zum Teil recht große Unterschiede zwischen den Signalen. Diese stammen offensichtlich aus dem Anteil der Kelvinelektrode. Um deren Einfluss abschätzen zu können wurden vergleichende Messungen mit Palladium-Nickel-Legierungen (siehe Kapitel 3) durchgeführt. Dazu ist eine Probe des vorher erwähnten Materials in die Kelvinsonde eingebaut und bei 30 °C sowie 0 % r. F. für 10 Stunden mit SL konditioniert worden. Anschließend wurde Wasserstoff mit den Konzentrationen 0,1, 0,5, 1 und 2 vol% beaufschlagt. Ein Messzyklus besteht dabei aus einer 40 min langen Testgasbeaufschlagung gefolgt von einer ebenfalls 40 min langen Spülphase. Eine Mess-Sequenz soll hier als drei hintereinander und mit gleicher Gaskonzentration ausgeführten Messzyklen definiert sein. Sie wird im folgenden als 40/40 Mess-Sequenz bezeichnet. Zwei 40/40 Mess-Sequenzen unterschiedlicher Testgaskonzentration sind jeweils unterbrochen durch eine 10 Stunden lange Spülphase.

Die Ergebnisse (Abb. 2.12, oben) sind zusammen mit der gefundenen Differenz (Abb. 2.12, unten) zu den bei der Feldeffekt-Messung ermittelten Konzentrationsabhängigkeit in Kapitel 3 in Abb. 2.12 dargestellt (Rechtecke). Als Konzentrationsabhängigkeit wird dabei das Kelvinsonden- bzw. Sensorsignal in Abhängigkeit der Testgaskonzentration bezeichnet. Zusätzlich sind im unteren Abschnitt des Bildes die ermittelten Differenzen der Messungen mit Iridium (Dreiecke) und Platin (Kreise) eingetragen. Wie man im oberen Bildteil sehen kann, wird die Konzentrationsabhängigkeit ab 0,5 vol% Wasserstoff sehr flach und die Signalhöhe nimmt bei 2 vol% Wasserstoff sogar ab. Daraus könnte irrtümlicherweise geschlossen werden, dass dieses Material bereits ab Konzentrationen von 0,5 vol% Wasserstoff zu sättigen beginnt (die Signalhöhe nimmt mit weiter steigender Gaskonzentration nicht mehr zu). Wie die späteren Messungen in Kapitel 3 jedoch zeigen, ist das nicht der Fall. Das gefundene Verhalten ist durch den Kelvinsondenanteil des CPD-Signals bedingt. Dieser kann näherungsweise durch Differenzbildung aus den gefundenen CPD-Signalen und den Feldeffekt-Messungen ermittelt werden. Die Werte für Palladium-Nickel, Platin und Iridium sind im unteren Teil der Abbildung eingetragen. Für die Konzentrationen von 1 und 2 vol% Wasserstoff ergeben sich

innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmungen. Im Fall der niedrigsten Konzentration weichen die für Iridium und Platin gefundenen Werte erheblich vom Mittelwert des Palladium-Nickel ab.

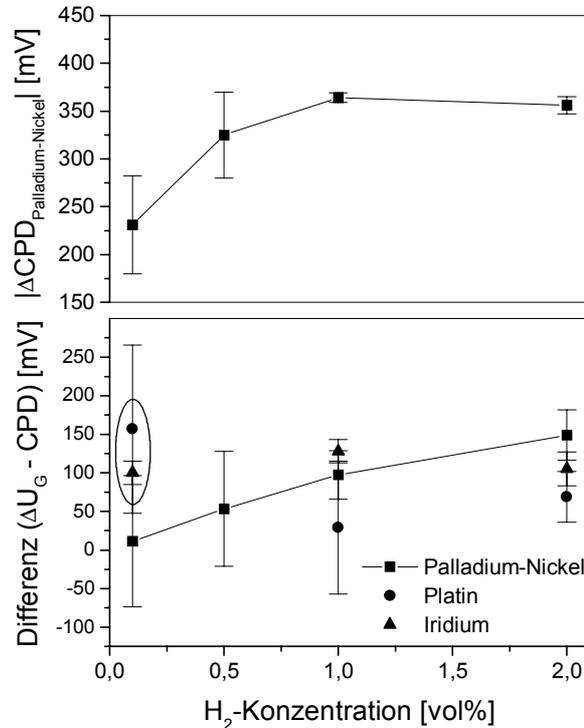


Abbildung 2.12: Oben: Ergebnisse aus den Kelvinsondenmessungen mit Palladium-Nickel bei 30 °C und 0 % r. F., Unten: Differenzen der Kelvinsondenmessungen zu den Feldeffekt-Messungen von Palladium-Nickel, Iridium und Platin

Vermutlich liegt die Ursache dieser Abweichung darin, dass sich unter den gewählten Bedingungen das Gleichgewicht zwischen der Schicht und Atmosphäre noch nicht vollständig eingestellt hat. Auch möglich sind Abweichungen durch die verschiedenen Signalhöhen der einzelnen Materialien. Anhand der gesammelten Daten kann der Elektrodenanteil an den Kelvinsondensignalen wie folgt abgeschätzt werden.

Tabelle 2.3: Abgeschätzter Anteil des Elektrodenanteils der Kelvinsonde an den Kelvinsondenmessungen bzgl. Wasserstoff bei 30 °C unter trockenen Bedingungen

H_2 -Konz. vol%	0,1	0,5	1	2
Elektrodenanteil [mV]	11 ± 85	53 ± 75	84 ± 132	107 ± 88

Für die Zahlen bei 1 und 2 vol% Wasserstoff sind dabei die Mittelwerte der Messungen von Iridium, Platin und Palladium-Nickel in Betracht gezogen worden. Bei 0,1 und 0,5 vol% wurde wegen der geringen Verlässlichkeit der Messungen von Iridium und Platin auf diese Werte verzichtet und nur die des Palladium-Nickel verwendet.

Diese Untersuchung zeigt, dass die Kelvinsondensignale auch bei der Verwendung von Wasserstoff als Testgas teils erhebliche Abweichungen durch die Sondenelektrode erfahren. Die oben abgeschätzten Anteile der Elektrode stellen nur Richtwerte dar. Sie machen jedoch deutlich, dass mit der Kelvinsonde bei kleiner werdenden Konzentrationen zunehmend genauer und verlässlicher gemessen werden kann. Mit steigender Konzentration setzt eine immer stärker werdende Verfälschung der Signalhöhen ein, so dass diese Werte nicht mehr vertrauenswürdig sind und versucht werden muss, die Messwerte durch andere Methoden zu verifizieren. Der Einfluss der Temperatur wurde hier nicht untersucht. Jedoch ist anzunehmen, dass die gefundenen Werte dadurch überdies verfälscht werden. Ebenfalls kritisch ist der zusätzliche Einfluss angefeuchteter Testgase. Im vorliegenden Fall zeigt sich, dass sich hierbei die Signalhöhen sogar im Vorzeichen ändern können, was eine vollständige Überdeckung des eigentlichen Schichtsignals bedeutet. Dieser Effekt kann jedoch durch ausreichend oft hintereinander ausgeführte Gasbeaufschlagungen rückgängig gemacht werden. Außerdem ist durch die gezeigten starken Abweichungen bei 0,1 vol% zwischen den einzelnen Messungen, die Geltung der Messhistorie klar geworden. Dies ist durch die ausschließliche Verwendung des Kelvinsonden-Messplatzes mit nur einem Testgas (hier Wasserstoff) zu verbessern.

2.5.2 LaborFET-Messplatz

Die Sensormethode basiert auf dem oben beschriebenen HSGFET. Für den Messaufbau wird ein p-Kanal ISFET (FET ohne Gate) verwendet, der am Fraunhofer Institut für Festkörpertechnologie in München hergestellt wurde [73]. Dieser wird auf einen TO-8 Header mit Epoxidkleber aufgeklebt, wobei die Verbindungen zwischen den Anschlusspads des Transistors und den Kontakten des Headers über Al-Bonddrähte realisiert ist. Zusammen mit einem Temperaturmesswiderstand aus Platin, kurz Pt-100, befindet sich an der Unterseite des Headers ein Heizer mit dessen Hilfe die Temperatur des Transistors über eine vorgegebene Heizspannung eingestellt und via Pt-100 in situ überwacht werden kann. Gemeinsam bilden diese Komponenten den Mess-Sensor mit dem die Gasmessungen durchgeführt werden und dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 2.13 gezeigt ist.

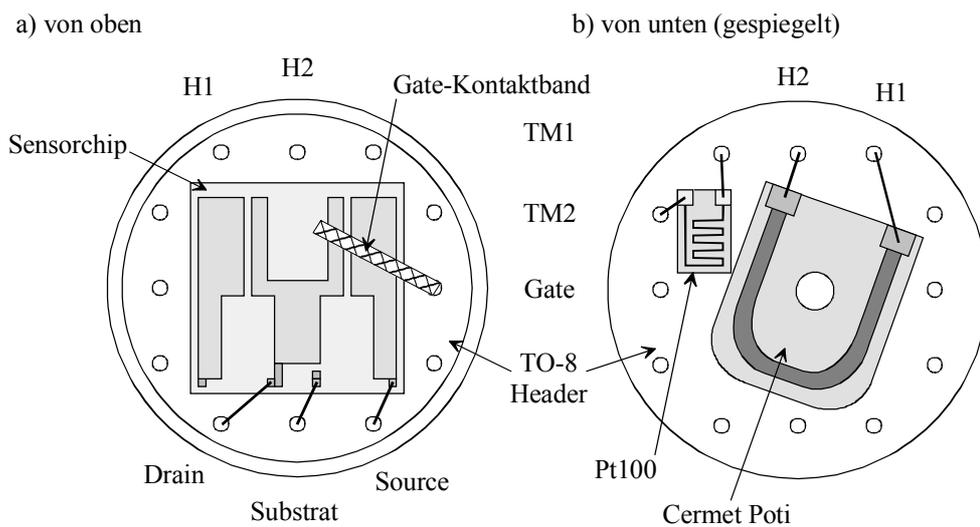


Abbildung 2.13: Komponenten des Mess-Sensors, dessen Aufbau und Anschlussbelegung. a) von oben (TO-8 Header + Sensorchip (IS-FET) + Gate-Kontaktband) und b) von unten (TO-8 Header + Heizer + Pt-100 Temperaturmesswiderstand).

Der LaborFET (Mess-Sensor plus Gate) ist in der, einem Strömungskanal ähnlich geformten Messkammer untergebracht. Das Gate wird im Gegensatz zum Sensor nicht durch Kleben festgehalten, sondern besteht aus einem losen, kleinen Stück Siliziumwafer (etwa $1 \times 2 \text{ cm}^2$), das einseitig mit der gassensitiven Schicht bedeckt ist. Dieses Gateschnipsel wird mit der gasempfindlichen Schicht nach unten, also dem ISFET-Kanal zugewandt, auf diesem platziert und durch einen rückseitig angebrachten Stempel mit einem Gewicht von ca. 1000 g fixiert (siehe Abb. 2.14). Mit einem Kupferband wird das Gateschnipsel von der Rückseite aus nach außen kontaktiert. Als Heizer wird ein Keramik Potentiometer (Cermet) mit einem Wider-

stand von 200Ω benutzt. Sämtliche Kunststoffteile sind von diesem vollständig entfernt worden, um bei hohen Temperaturen vor ausgasenden Substanzen, welche die Messungen beeinflussen könnten, sicher zu sein.

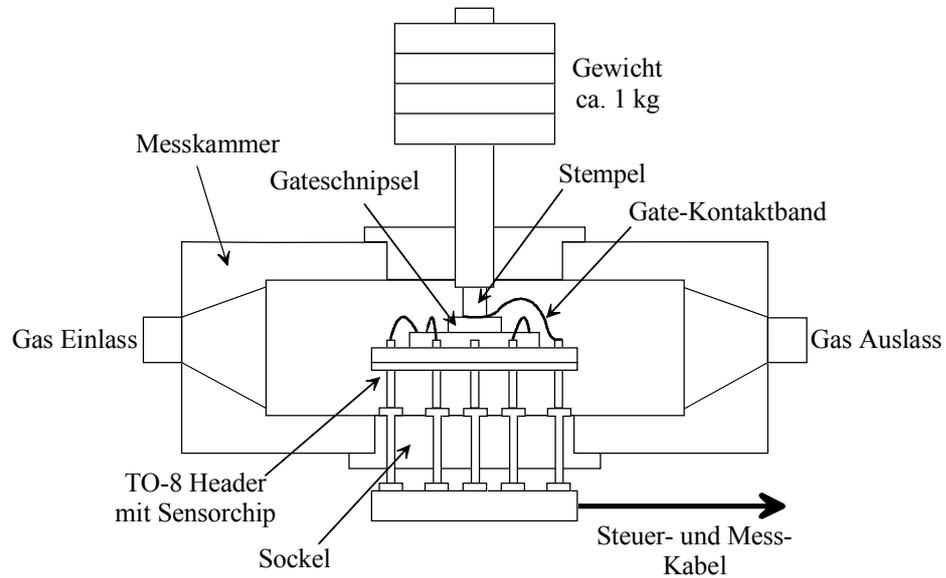


Abbildung 2.14: Prinzipbild der Messkammer: Mess-Sensor auf TO-8 Header, Gateschnipsel und Stempel mit Gewichten

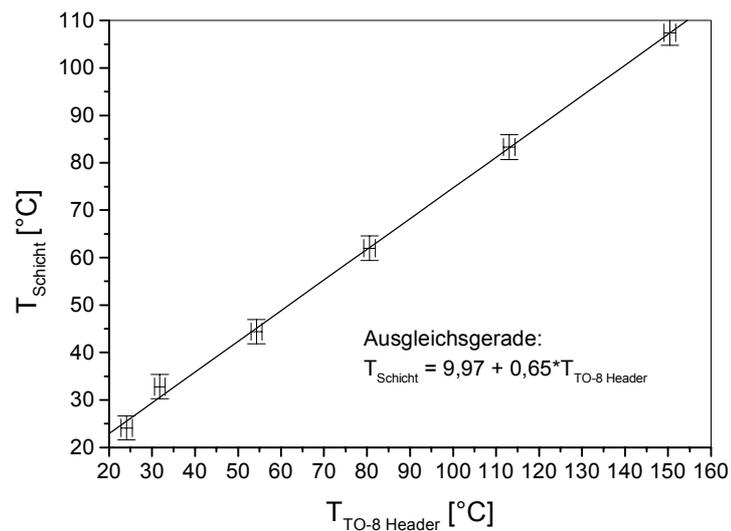


Abbildung 2.15: Kalibrierkurve der Sensorheizung mit gefitteter Ausgleichsgerade

Die elektrischen Anschlüsse des Potentiometers sind in Weichlot ausgeführt. Aus diesem Grund können damit nur Temperaturen bis ca. $200^{\circ}C$ erreicht werden. Da durch den massi-

ven Stempel und dem damit verbundenen Wärmeabtransport die Temperatur zwischen Header und dem Gateschnipsel stark abweicht, mussten zur Ermittlung der eigentlichen Schichttemperatur Kalibriermessungen durchgeführt werden. Mit Hilfe eines Pt-100, der anstatt des Gates zwischen ISFET und Stempel geklemmt war, kann somit die Abhängigkeit der Schichttemperatur von der Headertemperatur ermittelt werden. Anhand dieser Kalibrierkurve ist es möglich der jeweiligen Heizspannung die entsprechende Schichttemperatur zuzuordnen (siehe Abb. 2.15). Über das Steuer- und Messkabel ist der Sensor mit der Spannungsversorgung der Heizung und der Sensorschaltung verbunden.

Die nach dem oben erklärten Feedback Modus arbeitende Sensorschaltung und deren Dimensionierung ist in Abb. 2.16 skizziert.

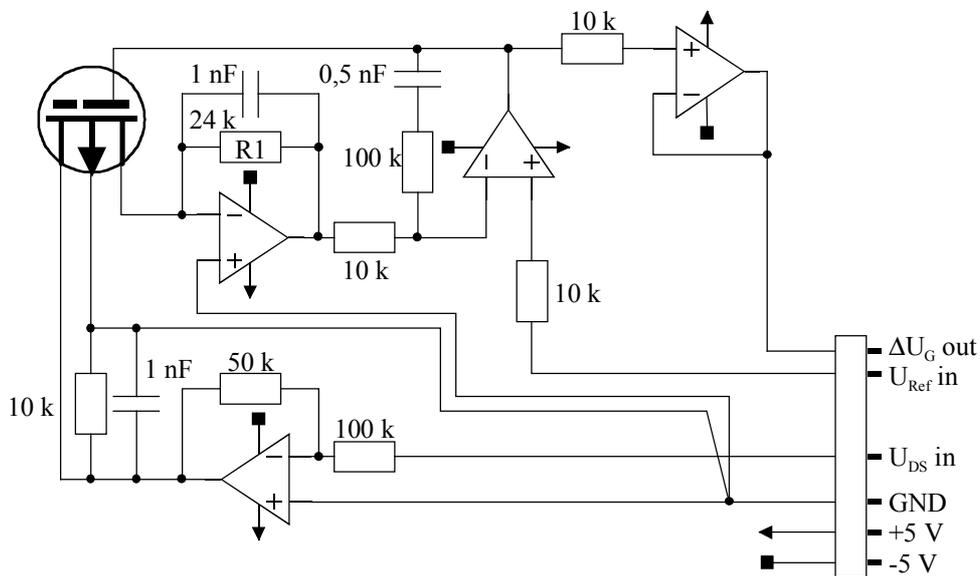


Abbildung 2.16: Für die Schichtentwicklung verwendete Sensorschaltung mit Dimensionierung

Der in der Schaltung enthaltene Strom-Spannung-Wandler (I/U-Wandler) misst den Drain-Source Strom und wandelt ihn in eine stromäquivalente Spannung um. Der Widerstand R1 bestimmt die Verstärkung des Wandlers und muss dem jeweiligen HSGFET angepasst werden. Für den derzeit benutzten Sensorchip ist ein Wert von $24 \text{ k}\Omega$ geeignet. Der Integrator vergleicht die Ausgangsspannung des I/U-Wandlers mit der extern eingespeisten Referenzspannung. Im Laufe der Untersuchungen hat sich der verwendete PI-Regler (Proportional-Integral-Regler) mit den angegebenen Werten als stabilste Konfiguration herausgestellt. Der Ausgang des Integrators wird zur Regelung des I_{DS} Stroms auf das Gate des LaborFET rückgekoppelt. Die Gatespannung U_G stellt das Messsignal dar. Sie wird über einen Spannungsfollower ausgekoppelt und mit einem Digitalmultimeter, DMM, zur Anzeige gebracht. Ein geschirmtes Kabel verbindet die Sensorschaltung mit dem DMM. Die konstante Drain-Source Spannung wird mit Hilfe eines Verstärkers aus einer ebenfalls extern eingespeisten Spannung

generiert. Das LaborFET-Substrat ist direkt mit der Schaltungsmasse verbunden. Generell wurde beim Aufbau der Schaltung auf möglichst kurze Leitungsführung der als kritisch angesehenen Verbindungen geachtet. Dies sind insbesondere die Verbindungen zwischen Source - I/U Wandler, Ausgang I/U Wandler - Integrator sowie Integratorausgang und Gateanschluss. Die Masseanschlüsse wurden so weit wie möglich sternförmig angelegt. Mit der so veränderten Sensorschaltung konnte stabil und mit geringem Rauschen gemessen werden.

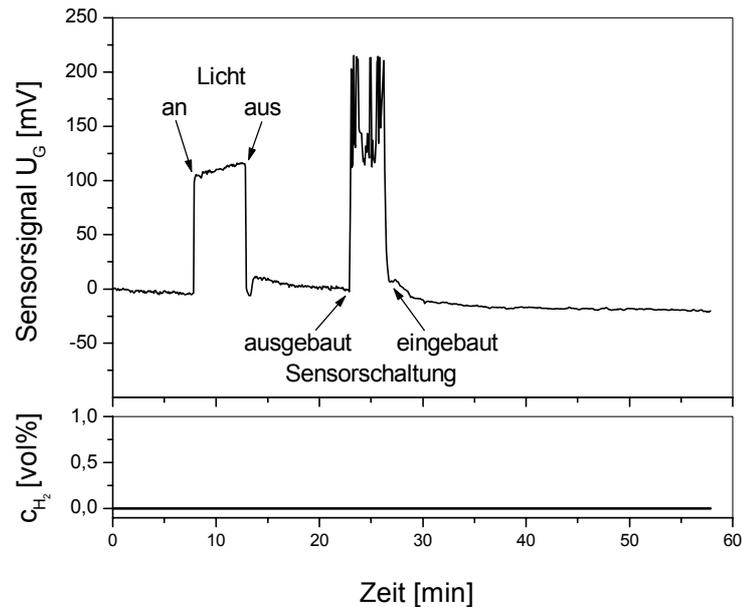


Abbildung 2.17: LaborFET-Baseline bei 100 °C und trockenem Trägergas

Abb. 2.17 zeigt eine Testmessung bei einer LaborFET-Temperatur von 100 °C. Während des Versuches wird kein Testgas beaufschlagt, sondern nur mit trockener synthetischer Luft gespült. Die erste Störung stammt von einer Beleuchtung der Messkammer, bei der zweiten wurde die Sensorschaltung aus- und wieder eingebaut. Nach beiden Ereignissen schwingt sich der Sensor wieder auf seine alte Baseline ein. 40 Minuten nach Beginn der Messung ist auch die Baselinedrift nahezu verschwunden. Das Rauschen hängt wesentlich davon ab, wie gut der Gateschnipsel über dem Kanal justiert ist. Während dieser Messung ist es kleiner als 5 mV. Typischerweise werden Werte von kleiner 10 mV festgestellt. Die Betriebsspannung der Sensorschaltung ist symmetrisch und hat einen Wert von ± 5 V. U_{DS} ist während sämtlicher Messungen gleich. Sie beträgt -200 mV.

Der Vorteil, den die Feldeffekt-Methode mit dem LaborFET bietet, ist der direkte Bezug der Austrittsarbeitsänderung des gassensitiven Materials auf das Referenzmaterial Nitrid, welches sich in vorangegangenen Versuchen als weitgehend inertes Material herausstellte. Zudem entspricht dieser experimentelle Sensoraufbau beinahe den geometrischen Verhältnissen im zukünftigen Sensor. Da die Änderung des Gatepotentials im Feedback Modus nur von der Modifikation der Austrittsarbeit der sensitiven Schicht bei Gasbeaufschlagung abhängt (Glei-

chung 2.14), ist das Sensorsignal unabhängig vom Leitungstyp des LaborFET. Die mit diesem Aufbau gewonnenen Ergebnisse sind dadurch auf den neuen Sensor unmittelbar übertragbar und eine Schichtentwicklung ohne Einschränkung mit dieser Methode durchführbar. Als weiterer wichtiger Aspekt bietet sich damit, ähnlich zur Kelvinsonde, die Gelegenheit eines relativ unkomplizierten und schnellen Tausches der zu testenden Materialien, ohne einen vollständigen Sensor aufbauen zu müssen.

3 Schichtentwicklung und Charakterisierung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Charakterisierung und Entwicklung gassensitiver Schichten für den Nachweis von Wasserstoff. Die Untersuchungen zur Wasserstoffsensitivität werden an den Metallen Iridium (Ir), Palladium (Pd) und Platin (Pt) in verschiedenen Modifikationen durchgeführt. Diese Elemente sind der 8. Nebengruppe im Periodensystem zugehörig und zählen zu den Edelmetallen. Zusammen mit Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), und Osmium (Os) bilden sie ihrerseits eine Untergruppe, die sogenannten Platinmetalle. In dieser wird zusätzlich unterschieden zwischen den leichten (Ru, Rh, Pd: $\rho \approx 12 \text{ g/cm}^3$) und schweren Platinmetallen (Os, Ir, Pt: $\rho \approx 22 \text{ g/cm}^3$). Ihre Farbe ist stahlgrau bis silbrig. Sie sind hart und korrosionsbeständig und unterscheiden sich vorwiegend im Aufbau der zweitäußeren Elektronenschale, also der 4. (leichte Platinmetalle) bzw. der 5. Elektronenschale (schwere Platinmetalle). Aus diesem Grund unterscheiden sie sich in ihren chemischen Eigenschaften nur geringfügig. Der Unterschied der erwähnten Materialien bzgl. ihrer Austrittsarbeitsänderung bei Gasbeaufschlagung wird in diesem Kapitel behandelt.

3.1 Iridium

Das von S. Tennant [74, 75] im Jahre 1803 entdeckte Platinmetall ist das dichteste ($\rho \approx 22,65 \text{ g/cm}^3$) aller Elemente und dabei das korrosionsbeständigste Metall. Es verdankt seinen Namen den vielfarbigen Verbindungen die Iridium eingeht (von griech. iris = Regenbogen). Bei Iridium handelt es sich um ein weiß-gelbliches, sehr hartes und sprödes Schwermetall. In kompakter Form ist es beständig gegen alle Säuren und ist chemisch sehr reaktionsträge. Erst bei Rotglut bildet sich in Sauerstoff das schwarze IrO_2 . Es findet vorwiegend Verwendung in harten Platinlegierungen z. B. für elektrische Kontakte.

3.1.1 Probenpräparation

Die Proben wurden in einer UHV-Anlage des Instituts für Astro-Teilchenphysik (Lehrstuhl E15) der Technischen Universität München hergestellt [76]. Dabei wird das hoch reine Iridium aus einem Elektronenstrahlverdampfer heraus als dünne Schicht auf einem $10 \times 20 \text{ mm}^2$ großen Siliziumsubstrat abgeschieden, wobei das Substrat vorher durch Erhitzen auf ca. $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ von Verunreinigungen und dem natürlichen Oxid befreit wurde. Die resultierende Schichtdicke konnte mit einem Stepper zu 130 nm bestimmt werden. Als Ergebnis erhält man einen dünnen Iridium-Film ohne erkennbare Struktur der Oberfläche.

3.1.2 Kelvinsondenmessungen

Mit Hilfe der Kelvinsonde wird das Iridium auf seine Konzentrationsabhängigkeit (Signalhöhe als Funktion der Testgaskonzentration) hin getestet. Nach Einbau der Probe in die Messkammer und einer zehnstündigen Spülphase mit synthetischer Luft wurden 0,1, 1 und 2 vol% Wasserstoff in drei aufeinanderfolgenden 40/40 Mess-Sequenzen beaufschlagt. Die Auswertung der Messungen ergab eine gute Wasserstoff-Abhängigkeit der Schichtreaktion. Da Wasserstoff ein stark reduzierendes Gas ist und damit negative Austrittsarbeitsänderungen zu erwarten sind (siehe Abschnitt 2.2), ist auffällig, dass das Kelvinsondensignal auf 1000 ppm H_2 entgegen den Erwartungen positive Signale zeigt (siehe Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Ergebnisse aus den Kelvinsondenmessungen mit Iridium bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie 0 % und 30 % r. F. Gaszyklus: 3 mal 40 min Gas ein, 40 min Gas aus

H ₂ -Konz.	0,1 %	1 %	2 %	1 %, 30 % r. F.
CPD [mV]	+23	-29	-76	-26

Eine wiederholte Messung bestätigte diese Ergebnisse, so dass ein Messfehler ausgeschlossen werden kann. Dieses Verhalten ist auf den in Abschnitt 2.5.1.2 diskutierten Einfluss der Referenzelektrode zurückzuführen. Ebenfalls charakteristisch ist das langsame Ansprechen auf das Testgas Wasserstoff: Während 40 min Gasbeaufschlagung wurde weder bei der 1 vol% noch bei 2 vol% H₂ Konzentration eine Sättigung des Signals erreicht. Gleiches gilt für die Desorption, die nach 40 min nicht abgeschlossen war. Die daraus resultierende Signalform erinnert an ein Sägezahnsignal dessen Grundlinie mit der Zeit wandert. Zudem ist bemerkenswert, dass beim Übergang zu 30 % r. F. die Signalhöhe nur minimal beeinflusst wird.

Durch weiterführende Untersuchungen mit den anderen zur Verfügung stehenden Testgasen, wird die Querempfindlichkeit des Iridium getestet. Dabei wird die oben erwähnte 40/40 Messsequenz nacheinander und in folgender Reihenfolge NO₂, CO, NH₃, SO₂ und Cl₂ durchgeführt, wobei beim Wechsel zu einem neuen Testgas eine verlängerte Spülphase von 6 Stunden eingeschoben ist. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 angeführt.

Tabelle 3.2: Kelvinondensignale von Iridium bei 30 °C und 0 % r. F. auf verschiedenen Testgase

Konz. [ppm]	100 NO ₂	1000 CO	70 NH ₃	100 SO ₂	1 Cl ₂
CPD [mV]	+65 mV	+31	-51	0	+10

Im Vergleich zu den Kelvinondensignalen in Bezug auf Wasserstoff scheinen diese Werte sehr hoch. Zieht man jedoch in Betracht, dass für die Messungen Gaskonzentrationen verwendet wurden, die weit über den in Deutschland geltenden MAK-Werten (siehe Anhang B2) liegen, kann man davon ausgehen, dass das Ansprechen auf die Quergase in einer realen Sensoranwendung signifikant kleiner ist.

Eine Kontrolle der Iridium-Schicht mit einem optischen Mikroskop ergab keine sichtbaren Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit. Die Schicht wird durch die Beanspruchung bei Gasadsorption nicht angegriffen und ist stabil. Aus diesem Grund werden weiterführende Messungen mit dem Sensoraufbau durchgeführt.

3.1.3 Feldeffektmessungen

Bezüglich der Signalhöhen zeigen die Feldeffektmessungen einen deutlichen Unterschied zu den Kelvinsondenmessungen. Die ermittelten Signalhöhen für die Reaktion auf 1 und 2 vol% Wasserstoff bei Verwendung der oben erwähnten Gassequenz sind -120 mV und -190 mV. Weitere Messungen bei niedrigeren Konzentrationen zeigen auch nicht die bei den Kelvinmessungen gefundene Umkehr des Messsignals. Aus beiden Ergebnissen kann geschlossen werden, dass diese Diskrepanz durch die Messmethode selbst verursacht ist. Wie bereits oben erläutert, stellt das Messsignal bei der Kelvinmethode nicht den Absolutwert sondern einen

Differenzwert zwischen den Austrittsarbeitsänderungen der Probe und dem Sondenmaterial dar. Wenn letztgenanntes nicht inert gegenüber Gasbeaufschlagung ist, kommt es zu den beobachteten Verfälschungen der Schichtsignale. Dieser Sachverhalt gibt Anlass zu einer gesonderten Untersuchung dieses Problems. Die dazu durchgeführten Analysen sind bereits in Abschnitt 2.5.1.2 präsentiert worden.

In Abbildung 3.1 ist die gemessene Konzentrationsabhängigkeit des Sensorsignals U_G von Iridium gezeigt. Sie wurde bei 30 °C und in trockener Atmosphäre ermittelt. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen ist hierbei die Zeit der Gasbeaufschlagung und Spülphase verlängert worden. Sie betragen 2 bzw. 6 Stunden.

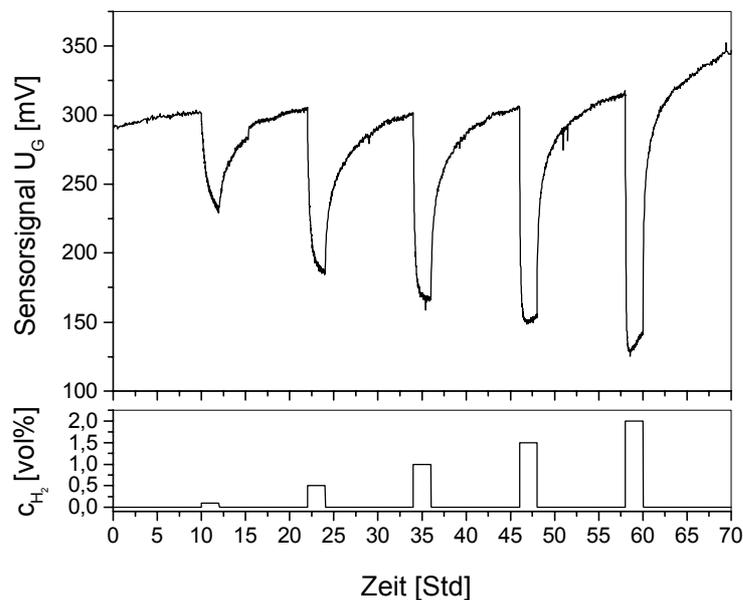


Abbildung 3.1: Konzentrationsabhängigkeit des Sensorsignals bei 30 °C und 0 % r. F., die verwendeten H_2 Konzentrationen waren: 0,1, 0,5, 1, 1,5 und 2 vol% bei 2 Std. Gas ein und 6 Std. Spülen mit synthetischer Luft.

Wie schon anhand der Kelvinmessungen gezeigt werden konnte, zeigt die Reaktion auf Wasserstoff reversible Reaktionen und eine sehr gute Abhängigkeit bzgl. der beaufschlagten Wasserstoffkonzentrationen. Das Sensorsignal in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Es sind zwei Messreihen eingetragen, eine mit zweistündiger (Quadrate) und eine mit zwei Minuten langer Gasbeaufschlagungszeit. Der Graph verdeutlicht die hervorragende Konzentrationsabhängigkeit und lässt keine Abnahme der Steigung im hohen Konzentrationsbereich erkennen. Unter den gegebenen Voraussetzungen verhält sich die Schicht mit einer linearen Steigung annähernd ideal. Die Messwertschar aus der kurzen Beaufschlagungszeit ist parallel nach unten verschoben und ist Ausdruck dessen, dass sich die Schicht noch nicht im Gleichgewicht befindet. Betrachtet man daher Abbildung 3.1 genauer, so erkennt man zwei stark einschränkende Verhalten. Zum einen ist die Adsorptions- und

Desorptionszeit sehr lang und zum anderen fällt auf, dass im letzten Abschnitt der Messung (bei 2 vol% H₂) das Sensorsignal zu driften beginnt. Um den Zeitpunkt der Sättigung ermitteln zu können, werden Messungen mit verlängerten Beaufschlagungszeiten unternommen. So wird die „Gas ein“ Zeit von bisher 2 Std. auf 5 und 15 Stunden verlängert.

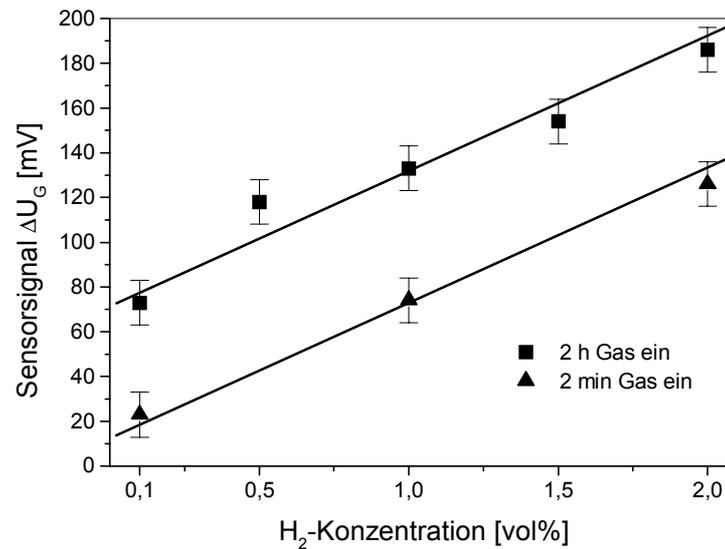


Abbildung 3.2: Absolutwerte des Sensorsignals von Iridium in Abhängigkeit der H₂ Konzentration bei 30 °C und 0 % r. F. für 2 Stunden und 2 Minuten lange Gasbeaufschlagung

Abbildung 3.3 zeigt den zeitlichen Verlauf des Sensorsignals bzgl. einer H₂-Konzentration von 0,1 vol%. Wie man sieht, sättigt das Signal während der 5-stündigen Gasbeaufschlagung nicht. Die Signalthöhe steigt von ca. 70 mV (siehe Abb. 3.1) bei 2 Stunden Beaufschlagung auf etwa 104 mV. Wertet man die Messung mit der 15-stündigen Beaufschlagung aus, so ist selbst nach dieser langen Zeit keine Sättigung zu erkennen und die Signalthöhe steigt weiter an auf einen Wert von ca. 110 mV. Nimmt man die Signalthöhe von $\Delta U_G = 97$ mV (vertikale Linie in Abbildung 3.4) dieser Messung nach 5 Stunden, so stellt man allerdings eine bemerkenswert gute Übereinstimmung zur Messung aus Abbildung 3.3 fest, wo eine Signalthöhe von 103 mV erreicht wurde. Ähnlich langsam verläuft auch die Wasserstoffdesorption beim Iridium. Wie oben gezeigt (siehe Abb. 3.3), wird die Baseline des Sensorsignals selbst nach 10 Std. spülen nicht wieder erreicht. Dies gilt auch für den Fall einer auf 15 Std. verlängerten Spülphase, welche ebenfalls nicht ausreicht, um die Baseline erneut zu erreichen. Das zweite Problem der Signaldrift bei Gasbeaufschlagung wird ausgeprägt sichtbar, wenn die Zeiten der Gasbeaufschlagung verlängert werden. In Abbildung 3.4 ist eine Messung gezeigt, bei der neben 0,1 vol% sowohl 1 vol% H₂ als auch 2 vol% H₂ für 15 Stunden durch die Messkammer geleitet wird. Während das 1 vol% H₂-Sensorsignal innerhalb der 15 Stunden nur um etwa 25 mV in Richtung positivere Werte driftet, ist die Drift beim anschließenden 2 vol% H₂-

Messpuls mit ca. 150 mV sehr deutlich ausgeprägt. Auffällig ist das verzögerte einsetzen der Drift nach ca. ½ bis 1 Stunde (Vergrößerung: Pfeil). Bis dahin scheint das Signal stabil und in Sättigung bzw. die Drift vernachlässigbar klein. Danach folgt ein Rückgang des Signals um ca. 150 mV.

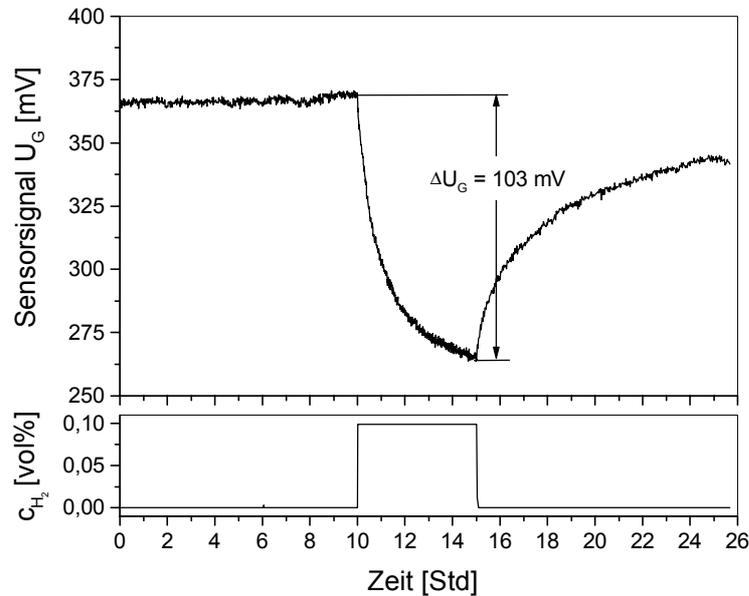


Abbildung 3.3: Zeitverhalten von Iridium während 5-stündiger Beaufschlagung von 0,1 vol% Wasserstoff bei 30 °C und 0 % r. F. Signalhöhe: 103 mV

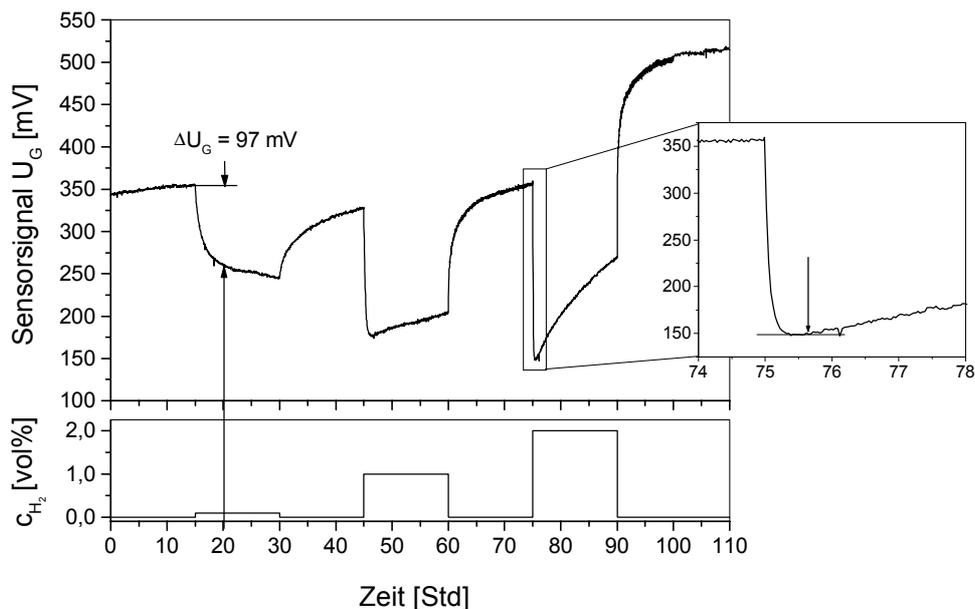


Abbildung 3.4: Sensorreaktion auf eine 15 Stunden lange Beaufschlagung von 0,1, 1 und 2 vol% H_2 bei 30 °C und 0 % r. F. Signalhöhe nach 5 Stunden 0,1 vol % H_2 (vertikale Linie): 97mV.

Die anschließende Desorptionsphase ist nach etwa 20 Stunden abgeschlossen und führt auf eine neue um ca. 160 mV versetzte, jedoch stabile Baseline. Aufgrund dieses Verhaltens kann vermutet werden, dass es sich dabei um einen durch Wasserstoffdiffusion bestimmten, irreversiblen Vorgang handelt.

Ähnliche Drifterscheinungen wurden bei Wasserstoffmessungen an Pd-MOS Strukturen beobachtet [77]. Im Gegensatz zu dem von uns verwendeten Schichtaufbau (Ir direkt auf Si abgeschieden) ist bei den Pd-MOS Strukturen die gassensitive Schicht durch Siliziumdioxid vom Silizium getrennt. Die beobachtete Drift wurde in der zitierten Arbeit auf die Verunreinigung des SiO₂ durch positive Ionen von Alkalimetallen zurückgeführt, welche z. B. während der Herstellung des Siliziumoxids in der Schicht eingelagert werden können. Da in der genannten Arbeit die beobachtete Drift im Gegensatz zu der hier vorliegenden das Vorzeichen nicht ändert, das Sensorsignal daher vergrößert wird, kann geschlossen werden, dass der Ursprung der von uns beobachteten Drift ein anderer ist als die der zitierten. In [78] wird gezeigt, wie diese sog. wasserstoffinduzierte Drift (HID) durch eine dünne Aluminiumschicht zwischen dem gassensitiven Material und dem Siliziumoxid behoben werden kann. Dies deutet darauf hin, dass die Grenzfläche zwischen der gassensitiven Schicht und dem Trägermaterial hierfür maßgeblich verantwortlich ist. Es handelt sich also um einen sekundären Effekt, dessen Auswirkungen mit einer Modifikation der inneren Grenzfläche verändert bzw. sogar vermieden werden kann.

3.1.4 Mit Platin modifiziertes Iridium

Zur Verbesserung der Schichteigenschaften wird versucht, das Iridium mit einem bzgl. Wasserstoff katalytisch wirkenden Material zu modifizieren. Geeignete Kandidaten dazu sind Palladium und Platin. Wegen der mit Palladium gemachten Erfahrungen im Hinblick auf die Stabilität des Materials (siehe Abschnitt 3.2.2), wird jedoch Platin favorisiert (IrPt). Dieses kann mit Hilfe der am Institut vorhandenen Sputteranlage abgeschieden werden. Die für die Messungen verwendete Schichtdicke beträgt ca. 4 nm. Kelvinsonden- und LaborFET-Messungen geben Auskunft über die dadurch erzielten Verbesserungen.

3.1.4.1 Kelvinsondenmessungen

Die bei reinem Iridium beobachtete und konzentrationsabhängige Änderung des Messsignals konnte nach Einführung der Platin Deckschicht nicht mehr gefunden werden. Die Signalhöhen sind durchwegs negativ und steigen von – 65 mV für 1000 ppm Wasserstoff auf – 351 mV und – 376 mV für 1 vol% bzw. 2 vol% H₂ (siehe Tabelle 3.3) und sind damit um ein vielfaches höher. Mit der Signalhöhe hat sich auch das Desorptions- und Adsorptionsverhalten grundlegend geändert. Wie in Abbildung 3.5 zu sehen, ist das Ansprechen auf H₂ wesentlich verkürzt, so dass jetzt innerhalb weniger Minuten der Maximalwert erreicht wird und sich dieser während der 40 Minuten langen Gasphase nicht wesentlich ändert. Die 40 Minuten

lange Spülphase reicht ihrerseits jedoch nicht ganz zur vollständigen Desorption. Es lässt sich aber aus der Abschlussphase abschätzen, dass innerhalb von zwei Stunden die Desorption abgeschlossen ist. Eine Zusammenfassung der aus den Kelvinsondenmessungen erhaltenen Ergebnisse ist in der nachstehenden Tabelle aufgelistet.

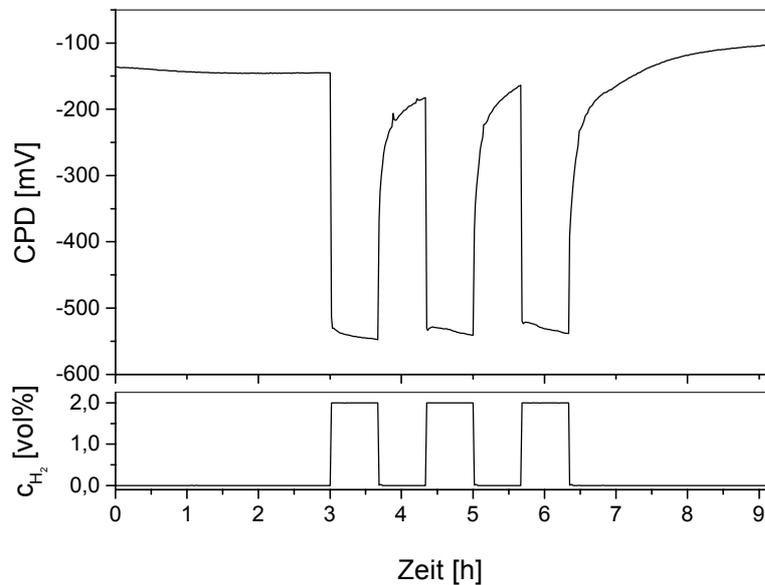


Abbildung 3.5: Kelvinsondensignal von Ir+Pt auf 2 vol% H₂ bei 30 °C und 0 % r. F.

Tabelle 3.3: Ergebnisse aus den Kelvinsondenmessungen bei 30 °C und 0 % r. F. für die 40/40 Mess-Sequenz

H ₂ -Konz. [vol%]	0,1	1	2
CPD [mV]	- 65	- 351	- 376

3.1.4.2 Feldeffektmessungen

Ein Vergleich mit den Feldeffektmessungen zeigt in Bezug auf das zeitliche Verhalten der Sensorschicht eine sehr gute Korrelation zu den bereits gewonnenen Ergebnissen. In Abbildung 3.6 ist die Sensorantwort auf 2 vol% H₂ mit der 40/40 Mess-Sequenz gezeigt. Die Reaktion erfolgt spontan und so schnell, dass das Sensorsignal dem Einschwingverhalten des H₂-MFC folgt (siehe Abbildung 3.7). Sättigung wird innerhalb der ersten Minuten nach Gasbeaufschlagung erreicht und über den ganzen Zeitraum der Begasung ohne nennenswerte Drift erhalten. Dazu zeigt die Sensorbaseline im Gegensatz zu den Messungen mit reinem Iridium ebenfalls keine Tendenz zur Drift. Selbst nach zweistündiger Wasserstoffbeaufschlagung

konnte keine wesentliche Änderung der Baseline festgestellt werden. Jedoch wird die sich bereits aufgrund der Kelvinmessungen abzeichnende Tendenz langer Desorptionszeiten auch von den Feldeffektmessungen bestätigt. Die 40 Minuten Spülzeit reichen gerade aus, das Sensorsignal um 80 bis 90 % zu reduzieren. Vollständige Desorption kann erst nach etwa drei Stunden erreicht werden.

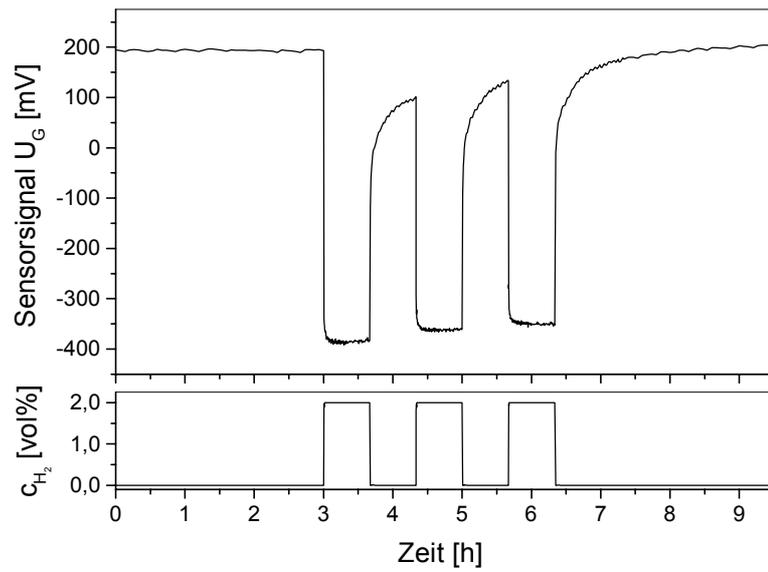


Abbildung 3.6: LaborFET-Signal von Ir+Pt auf 2 vol% H_2 bei 30 °C und 0 % r. F.

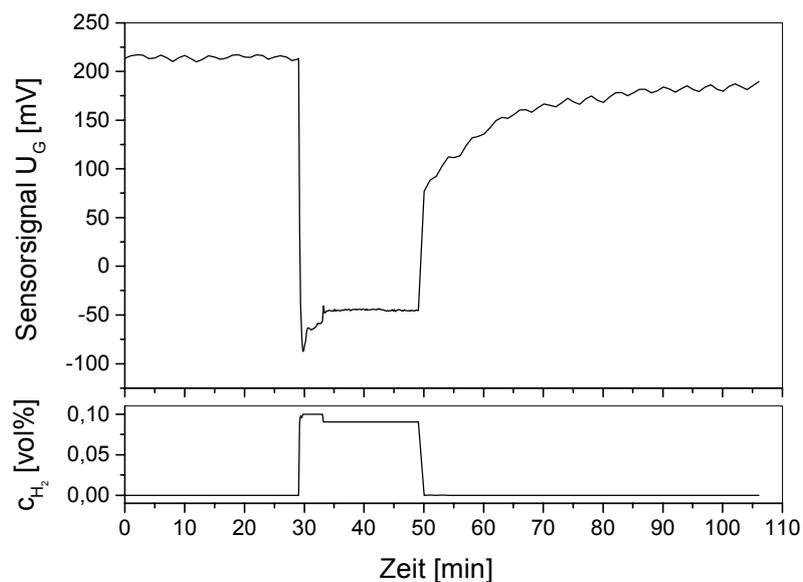


Abbildung 3.7: Schnelle Sensorreaktion von Ir+Pt auf die Beaufschlagung von 0,1 vol% H_2 bei 30 °C und 0 % r. F.: Das Signal folgt dem Einschwingverhalten des H_2 MFC

Damit liegt zwischen der Zeitkonstante für die Adsorption und Desorption ein Faktor von mehreren Größenordnungen. Aufgrund der Messanordnung, welche nicht dafür konstruiert ist, schnelle Gaswechsel zuzulassen, darf angenommen werden, dass das Zeitverhalten der Sensorreaktion im wesentlichen durch die Gaswechselzeiten des Messplatzes bestimmt sind. Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 3.4 zusammenfassend aufgelistet.

Tabelle 3.4: Ergebnisse der LaborFET-Messungen bei 30 °C und 0 % r. F. für die 40/40 Mess-Sequenz

H ₂ -Konz. [vol%]	0,1 %	1 %	2 %
ΔU_G [mV]	- 241	- 513	- 544

Trotz der guten Übereinstimmung des zeitlichen Verhaltens der verschiedenen Messmethoden, ergeben sich erhebliche Unterschiede beim Vergleich zwischen den Absolutwerten der gefundenen Messsignale (Tab. 3.3 und Tab. 3.4). Als Grund dafür wird abermals der Referenzelektrodeinfluss der Kelvinsonde (siehe Abschnitt 2.5.1.2) vermutet.

3.1.5 Fazit

An Iridium durchgeführte Messungen haben gezeigt, dass es möglich ist, mit diesem Material als gassensitive Schicht Wasserstoffkonzentrationen bis 2 vol% nachzuweisen. Die Messungen zeigen reversible und reproduzierbare Signale, wobei im Fall der unmodifizierten Oberfläche eine nahezu lineare Konzentrationsabhängigkeit (siehe Abb. 3.2) vorliegt. Dies muss jedoch unter der Einschränkung nicht vollständiger Adsorption gesehen werden, denn Messungen mit verlängerten Beaufschlagungszeiten haben gezeigt, dass bei diesem Material Sättigung, d. h. bei Gasbeaufschlagung zeitlich konstante Sensorsignale, selbst nach 15 Stunden Gasexposition nicht erreicht wird. Dies stellt eine starke Einschränkung im Hinblick auf eine mögliche Sensoranwendung dar, da hier die Forderung nach einem möglichst schnellen Erreichen des Gleichgewichtswertes gestellt wird. Ebenfalls nicht zu vernachlässigen ist die gefundene wasserstoffinduzierte Drift des Sensorsignals. Dies manifestiert sich in einer Reduzierung des eigentlichen Signals und geht einher mit einer offensichtlich irreversiblen Verschiebung der Sensorbaseline (siehe Abb. 3.4), welches für eine reale Anwendung nicht brauchbar ist.

Mit Einführung einer dünnen und katalytisch wirkenden Deckschicht aus Platin konnten sowohl die langen Adsorptions- und Desorptionszeiten als auch die Baselinedrift verbessert werden. Die Schichtreaktion erfolgt in diesem Fall um ein vielfaches beschleunigt, so dass sich jetzt sogar das Einschwingen des Wasserstoff-MFC im Sensorsignal abzeichnet. In Bezug auf die Sensordrift konnte eine wesentliche Änderung der Baseline nicht mehr festgestellt werden. Warum dieser Effekt ohne zusätzliche Gegenmaßnahmen verschwindet, konnte nicht

geklärt werden. Es darf jedoch vermutet werden, dass die Reaktion und das Ausbleiben der Sekundärreaktion hauptsächlich durch die Verwendung von Platin beeinflusst ist.

3.2 Palladium

Palladium wurde im Jahr 1803 von H. W. Wollaston [74] entdeckt und nach dem ein Jahr zuvor gesichteten Planetoiden Pallas benannt. Es ist das reaktionsfreudigste Platinmetall und ist vor allem durch seine im Jahr 1866 durch T. Graham [74] entdeckte Fähigkeit bekannt, Wasserstoff in großen Mengen zu absorbieren. Dabei kann das reine Metall bei Zimmertemperatur etwa das 600-fache seines Eigenvolumens an Wasserstoff, als kolloidale Palladium-Lösung sogar das 3000-fache davon aufnehmen [79]. Bei diesem Adsorptionsvorgang wird der Wasserstoff als Proton im kubisch flächenzentrierten Palladium-Gitter gelöst. Das Elektron des H-Atoms wird dabei an das nicht vollständig gefüllte d- bzw. s-Band des Palladiums abgegeben [80], wohingegen das Proton ausschließlich die Oktaederlücken im Kristall besetzt [81].

3.2.1 Probenpräparation

Die gassensitiven Schichten für die Austrittsarbemessungen werden durch Sputtern hergestellt. Als Substrat dient ein p^+ (Bor) dotierter Siliziumwafer der Orientierung $\langle 100 \rangle$ mit einem spezifischen Widerstand ρ von etwa $10 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Nach dem Einbau des Substratmaterials in die Beschichtungsanlage wird durch Rückspultern mit Argonionen die Oberfläche des Wafers vom natürlichen Oxid befreit und anschließend das Palladium im RF-Modus (13,56 MHz) mit einer Hochspannung $U_{\text{RF}} = 2,5 \text{ keV}$ bei einem Arbeitsdruck (Argon Partialdruck) von $7 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ aufgebracht. Der Kathodenstrom I_{K} und die Kathodenspannung U_{K} beträgt dabei ca. 100 mA bzw. etwa 100 V. Mit Hilfe der Sputterrate und der Prozesszeit kann die Schichtdicke eingestellt werden. Bei der vorliegenden Sputterrate von $35 \text{ \AA}/\text{min}$ und der verwendeten Prozesszeit von 28 min folgt eine Schichtdicke von annähernd 100 nm.

3.2.2 Kelvinsondenmessungen

Bei Messungen am Palladium konnte entgegen früherer Aussagen [82] keine Sättigung der Konzentrationsabhängigkeit oberhalb 1200 ppm gefunden werden. Die Signalhöhen bei einer Temperatur von ca. $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und trockener Atmosphäre steigen von 250 mV für 100 ppm H_2 auf 425 mV und 550 mV bei 1 vol% bzw. 2 vol% Wasserstoff. Dies steht im Einklang mit von N. Yamamoto et al. [83] gefundenen Ergebnissen, welcher in dieser Arbeit Kelvinsondenmessungen an Palladium auf Titandioxid mit Wasserstoffkonzentrationen bis 4000 ppm präsentiert. In dieser Arbeit wurde bis zu den genannten Konzentrationen ebenfalls von keiner Sättigung berichtet. Die dabei gemessenen Austrittsarbemänderungen betragen ca. 300 mV. Wie in Abb. 3.8 zu sehen, ist der für 2 vol% Wasserstoff angegebene Signalhub nur mit Einschränkung gültig. Die anfängliche schnelle Reaktion auf die Wasserstoffbeaufschlagung und das hohe Signal wird nach ca. 10 Minuten abrupt (siehe Pfeil) auf etwa 340 mV reduziert. Die nachfolgenden Gasreaktionen erfolgen ebenfalls schnell. Ihre Endwerte liegen auf Höhe des

reduzierten 1. Signals und sind sehr gut reproduzierbar. Da die gefundene Reaktion nur während der Erstbeaufschlagung auftritt kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um einen einmaligen und nicht reversiblen Vorgang handelt.

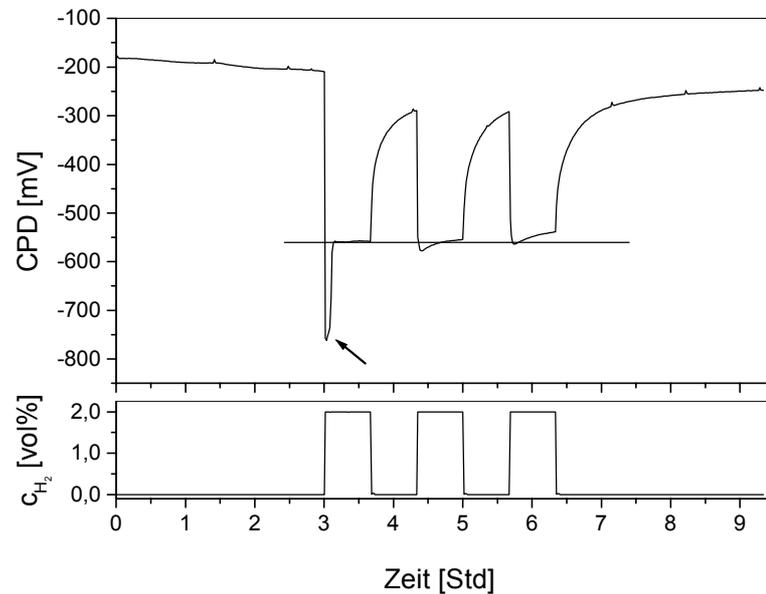


Abbildung 3.8: Kelvinsondensignal von Pd auf 2 vol% Wasserstoff bei 30 °C und 0 % r. F.

Bestätigt wurde dies durch eine optische Kontrolle der Palladiumschicht nach den Gasmessungen. Sie zeigten eine starke Veränderung der Schichtmorphologie.

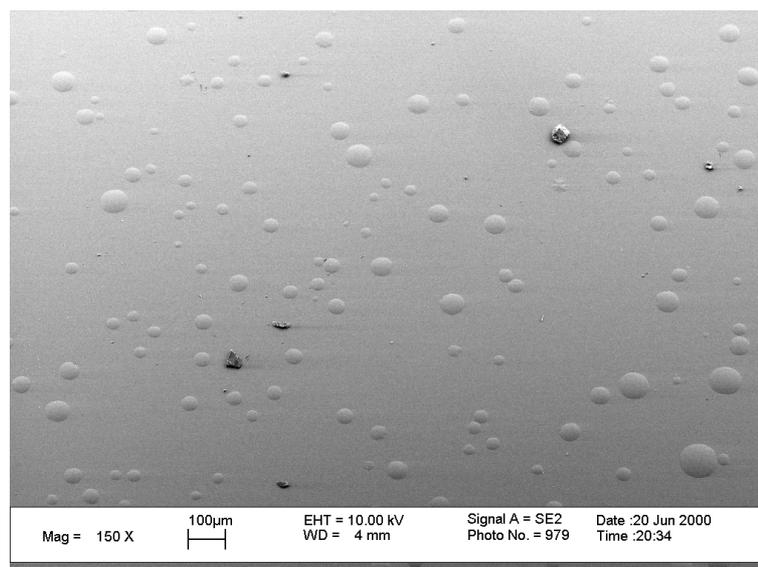


Abbildung 3.9: Blasenförmige Modifikation der Pd Oberfläche nach Beaufschlagung von Wasserstoff

Anstatt der glatten und unstrukturierten Oberfläche wie sie die Schicht nach der Herstellung hat, ist sie jetzt glanzlos und rau. Außerdem besteht die Schicht den sog. Tape-Test nicht mehr, das heißt, dass sich das Material beim abziehen eines vorher aufgebracht Klebebandes vom Substrat löst und am Klebeband haften bleibt. Untersuchungen der Schichtoberfläche mit Hilfe eines **Raster Elektronen-Mikroskops** (REM) (Funktion siehe z. B. [84]) brachte eine gravierend veränderte Oberfläche zum Vorschein. Neben einigen Verunreinigungen sind kreisrunde, erhabene und unregelmäßig verteilte Gebilde zu sehen (siehe Abb. 3.9). Sie haben einen Durchmesser von einigen 10 Mikrometern und erinnern an Blasen. Das beobachtete Phänomen ist durch die Aufweitung des Palladiumgitters bei Wasserstoffabsorption zu erklären. Röntgenbeugungs- [85] und Wasserstofflöslichkeits-Experimente [86] haben gezeigt, dass es unterhalb der kritischen Temperatur T_c von etwa 568 K durch die oben beschriebene Einlagerung des H-Protons in die Zwischengitterplätze des Palladiums zu einem Phasenübergang von der wasserstoffarmen α -Phase (homogene Lösungsphase) hin zur wasserstoffreichen β -Phase kommt. Dieser Effekt ist abhängig von der Temperatur und dem Beladungsgrad n , welcher als Verhältnis zwischen den im Metall gelösten Wasserstoff-Atomen und der Zahl der Metallatome definiert ist. Kennzeichnend ist, dass sich bei diesem Phasenübergang die Gitterparameter von $a_0 = 3.902 \text{ \AA}$ für gesättigtes α -Palladium ($n \approx 0,08$) sprunghaft auf $a_0 = 4.026 \text{ \AA}$ in der β -Phase vergrößert. Durch diese Gitteraufweitung kommt es zu starken Scherkräften an der Grenzfläche zwischen dem Trägermaterial und der Palladiumschicht. Übersteigt diese mechanische Beanspruchung die Adhäsionskräfte zwischen den Materialien, kommt es zur beobachteten Blasenbildung die bereits früher von anderen Gruppen beobachtet und dokumentiert wurde [87].

3.2.3 Fazit

Die Messungen haben gezeigt, dass man mit dünnen, gesputterten Palladium-Filmen als gassensitives Material in der Lage ist, mittels Austrittsarbemessungen Wasserstoff bis 2 vol% nachzuweisen. Durch die materialspezifische Eigenschaft eines Phasenübergangs von der α - zur β -Phase und der damit verbundenen irreversiblen Modifikation der Sensorschicht, ist dieses Material ohne zusätzlichen Stabilisierungsaufwand für kommerzielle Sensoranwendungen nicht brauchbar. Eine einfache Methode, um die Haftung des Palladiums auf dem Trägermaterial Silizium zu verbessern, ist die Einführung eines dünnen Haftvermittlers aus Titan zwischen Substrat und Metall, wie es z. B. von T. L. Poteat [26] vorgeschlagen wurde. Da das ursächliche Problem der Gitteraufweitung bestehen bleibt, ist daher eine daraus resultierende vorzeitige Degradation des Sensors zu erwarten. Aus diesem Grund werden Methoden favorisiert, bei denen dieser Effekt nicht auftritt oder zumindest minimiert werden kann. Erreichbar sind diese Ziele z. B. durch die Verwendung von Palladiumlegierungen. Die damit gewonnenen Ergebnisse werden im Folgenden dargelegt.

3.2.4 Palladiumlegierungen

Um der Zerstörung der gassensitiven Palladiumschicht durch Einwirkung des Wasserstoffs entgegenzuwirken, wurde versucht das Palladium durch Herstellung von Palladiumlegierungen zu stabilisieren. Eine solche Vorgehensweise wurde bereits früher von Janega [88] und Hughes [89] für MIS-Sensoren und Schottky-Dioden [90] vorgeschlagen bzw. schon teilweise kommerzialisiert. Im Zuge dieser Arbeit konnten in Zusammenarbeit mit S-SENCE and Division of Applied Physics, Department of Physics and Measurement Technology der Universität Linköping, Schweden, Palladiumlegierungen synthetisiert und in Verbindung mit Austrittsstrommessungen mittels des LaborFET getestet werden.

3.2.4.1 Herstellung

Für die Versuche wurden dünne Filme aus Palladium-Nickel- (PdNi) und Palladium-Silber- (PdAg) Legierungen hergestellt. Mittels einer UHV-Kammer sind diese beide Schichten bei einem Basisdruck von etwa $1,3 \times 10^{-10}$ mbar auf $\langle 100 \rangle p^+$ (Bor) dotierten Siliziumwafern mit einem spezifischen Widerstand von etwa $10^{-2} \Omega\text{cm}$ abgeschieden worden. Eine Reinigung der Wafer mit einer Mischung aus H_2SO_4 und H_2O_2 sowie anschließendem HF-Dip ging dem Einbau in die UHV-Anlage unmittelbar voraus. Aufgrund der Erfahrungen mit Palladium und Platin (siehe Abschnitt 3.3), wurde vor der Abscheidung der eigentlich sensitiven Schichten eine Schicht aus 20 nm Titan aufgebracht. Dadurch wird sowohl die Haftung verbessert als auch der Einfluss des Siliziumsubstrates vermindert. Durch gleichzeitiges Verdampfen von Pd und Nickel (Ni) mit zwei Elektronenstrahlverdampfern (ESV) entstand die PdNi-Legierung. Im Falle der PdAg-Legierung wurde das Silber aus einer Effusionszelle heraus evaporiert. Die Verdampfungsrate wurde mit Hilfe eines kalibrierten Quarz-Schichtdickenmessgerätes (QMB) bestimmt. Sie betragen 0,29 nm/s für Palladium bzw. 0,039 nm/s für Nickel sowie 0,16 nm/s und 0,065 nm/s für Palladium und Silber im Falle der PdAg-Legierung. Ein Arbeitsdruck von ca. $5,7 \times 10^{-6}$ mbar herrschte in der Prozesskammer während der Schichtabscheidung. Rechnet man die angegebenen Wachstumsraten in Atomkonzentrationen um, so bestehen die Schichten aus 85 % Palladium und 15 % Nickel ($\text{Pd}_{85}\text{Ni}_{15}$) bzw. aus 74 % Palladium und 26 % Silber ($\text{Pd}_{74}\text{Ag}_{26}$). Die resultierenden Schichtdicken betragen bei beiden Legierungen 50 nm. Zusätzlich zu den Angaben aus den Abscheideparametern wurde die Schichtzusammensetzung mit Auger-Elektronenspektroskopie (AES) kontrolliert (siehe Abb. 3.10 und 3.11). Dazu kam eine VG Scientific Microlab 310-F Anlage mit einer Primärenergie von 10 keV und einer konstanten Verzögerungsrate von 4 zum Einsatz. Anhand der Tiefenprofile kann man ablesen, dass die Zusammensetzung beider Pd-Legierung mit Ausnahme direkt an der Oberfläche über die ganze Dicke hinweg konstant ist. An der Oberfläche dominieren die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff, welche von normalen Verunreinigungen durch Kohlenoxide und Kohlenwasserstoffe aus der Umgebungsluft stammen. Dies verdeutlicht die Vorbelegung mit bereits adsorbierten Stoffen welche evtl. für die Sensorreaktion von

Belang sind. Ab einer Sputterzeit von 350 bzw. 400 Sekunden ist deutlich die zwischen der Legierung und dem Substrat liegende Titan-Pufferschicht zu erkennen. Weiterhin zeigen die Auger-Messungen, dass die Schichtzusammensetzungen von denen der QMB-Messungen abweichen. Die aus den AES-Messungen ermittelten Konzentration von Nickel bzw. Silber sind jeweils kleiner als erwartet. Sie liegen bei etwa 10 % Ni und 20 % Ag. Da diese Diskrepanzen jedoch innerhalb der Messunsicherheit des AES liegen, wird nicht weiter darauf eingegangen.

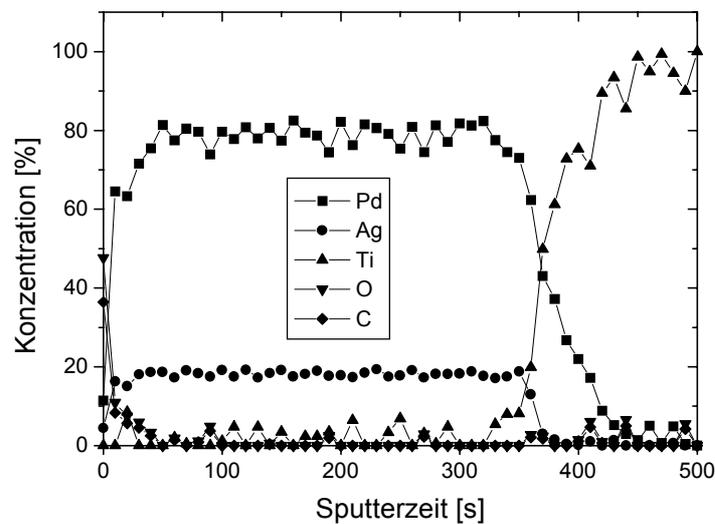


Abbildung 3.10: AES Tiefenprofil der UHV PdAg-Legierung

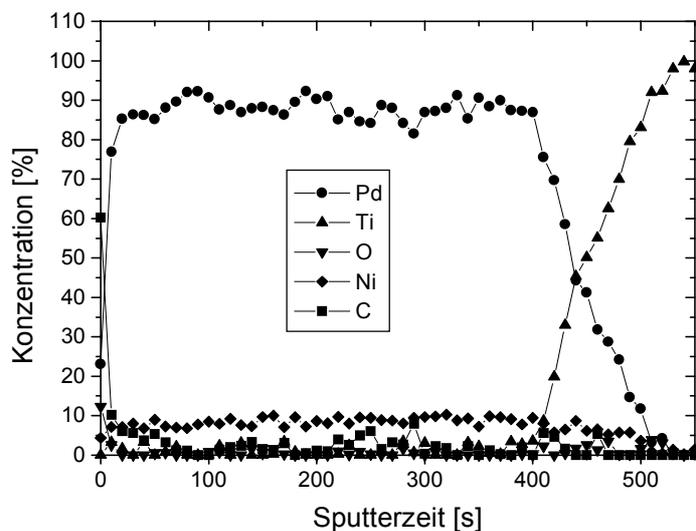


Abbildung 3.11: AES Tiefenprofil der UHV PdNi-Legierung

Raster-Elektronenmikroskop (REM) Untersuchungen der Schichtoberflächen ließen sowohl bei PdAg als auch bei PdNi keine Strukturierung der obersten Sensorschicht erkennen. Wie bei Schichtabscheidungen im UHV erwartet, sind die Oberflächen eben und glatt.

3.2.4.2 Palladium-Silber-Legierung

Die Messungen mit dem MessFET an dieser Schicht zeigen unter trockenen Bedingungen ein sehr schnelles Ansprechen auf Wasserstoff. Die Reaktion erfolgt so rasch, dass das Sensorsignal in der Lage ist, der Einschwingkurve des H₂-MFC zu folgen. Daraus kann auf eine Ansprechzeit von kleiner 30 Sekunden geschlossen werden. Die Reaktionen sind reversibel und bei einer Konzentration von 1000 ppm H₂ konnten Signalthöhen von etwa 180 mV gemessen werden (siehe Abb. 3.12). Nicht zufriedenstellend ist jedoch die Stabilität der Sensorbaseline. Während der Gasbeaufschlagung driftet das Signal in Richtung positiver Werte. Dabei entspricht die Drift während der Beaufschlagung in etwa der Baselinedrift während der Spülphase. Wie es scheint, bleibt die Baseline auf dem neuen Niveau weitgehend erhalten, so dass bei diesem Vorgang von einer irreversiblen Reaktion ausgegangen werden kann. Messungen bei Konzentrationen bis 2 vol% Wasserstoff und zusätzlich durchgeführte Untersuchungen mit der Kelvinsonde bestätigten dieses Verhalten.

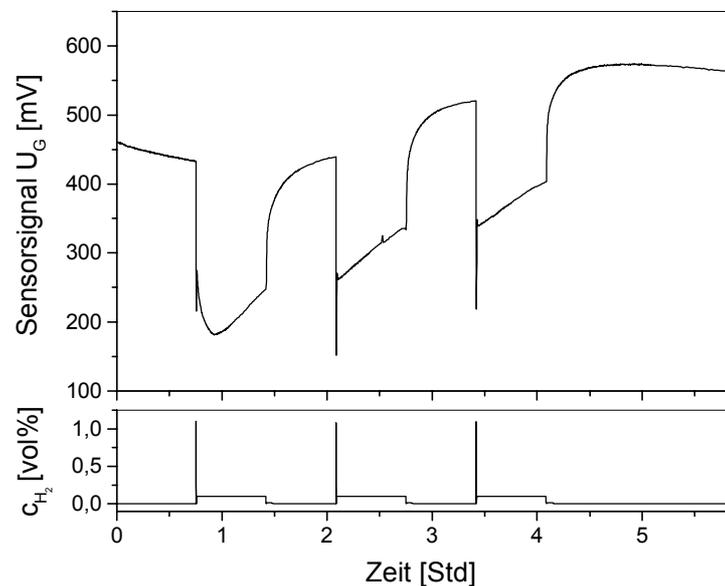


Abbildung 3.12: Feldeffekt Messung mit PdAg bei ca. 100 °C unter trockenen Bedingungen. 40/40 Mess-Sequenz bei einer H₂ Konzentration von 1000 ppm

Unter einem optischen Mikroskop konnte keine äußerliche Veränderung der Schicht beobachtet werden, jedoch zeigte eine REM Analyse der Probenoberfläche eine starke Veränderung ihrer Morphologie. Für diese Untersuchung wurde eine Probe verwendet, die in der Kelvinsonde bei 30° und 130 °C in trockener sowie mit 30 % r. F. beladener Atmosphäre auf ihre

Gassensitivität hin vermessen wurde. Das Schichtmaterial war dabei während der Standard 40/40 Mess-Sequenz folgenden Gasen ausgesetzt: 100 ppm NO₂, 1000 ppm CO, 70 ppm NH₃, 100 ppm SO₂, 1 ppm Cl₂ und 1000 ppm H₂. Entgegen den Bildern direkt nach der Schichtabscheidung, sind auf dieser REM-Aufnahme (siehe Abb. 3.13) deutliche Strukturen zu erkennen. Die Oberfläche ist nicht mehr glatt und unstrukturiert, sondern ist mit 50 bis 100 nm großen Ausscheidungen übersät.

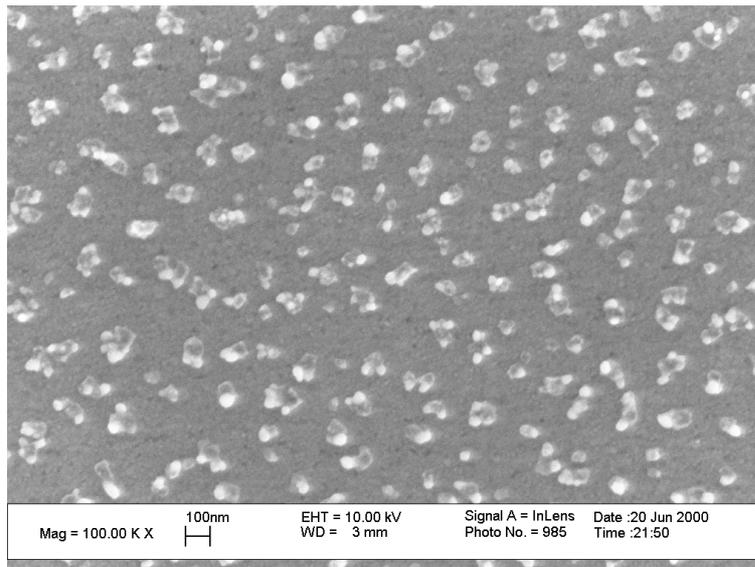


Abbildung 3.13: REM-Aufnahme der modifizierten PdAg-Oberfläche nach Messungen mit der Kelvinsonde bei ca. 30°C und 130 °C unter Beaufschlagung verschiedener Testgase

Eine mit dem AES durchgeführte Konzentrationsanalyse hat zusätzlich ergeben, dass sich unter dem Einfluss der Messungen neben der Morphologie auch die Zusammensetzung der Probe dramatisch verändert hat. Wie anhand Abbildung 3.14 abgelesen werden kann, ist es an der Oberfläche zu einer gleichzeitigen Anreicherung von Silber und Abreicherung von Palladium gekommen (siehe Pfeil in Abb. 3.14 und Vergleich zu Abb. 3.10). In der Tiefe ist die ursprünglich vorherrschende Zusammensetzung erhalten geblieben. Begleitet wird diese Änderung der Schichtkomposition durch vermehrt auftretendes Chlor an der Oberfläche. Dies deutet möglicherweise auf einen vergrößerten Haftkoeffizienten von Chlor in Zusammenhang mit Silber oder auf Bildung von Silberchlorid, einem Silberhalogenid, hin. Unklar ist bislang, ob der Ursprung dieser Veränderung durch Temperatur, eines der Testgase oder vielleicht durch die Kombination von Wasserstoff und erhöhter Temperatur induziert ist.

In der einschlägigen Literatur können Hinweise gefunden werden, dass es bei Legierungen zu Abweichungen der Zusammensetzung zwischen der Oberfläche und dem Bulk speziell bei erhöhter Temperatur von einigen hundert °C kommen kann. R. Anton et al. zeigt in seiner Studie an 15 bis 40 nm dicken Filmen aus Palladium-Silber verschiedener Zusammensetzung,

dass dieser Effekt jedoch schon bei Temperaturen von 50 °C zu beobachten ist [91]. Die vorgestellten Ergebnisse stammen aus Versuchen im HV bei Temperaturen zwischen RT und ca. 600 °C. Sie zeigen auch, dass sich die Zusammensetzung ab etwa 400 °C unabhängig von der ursprünglichen Komposition nicht mehr wesentlich ändert. Damit besteht vor den Gasmessungen die Gelegenheit einer eventuellen Schichtstabilisierung durch Temperaturbehandlung.

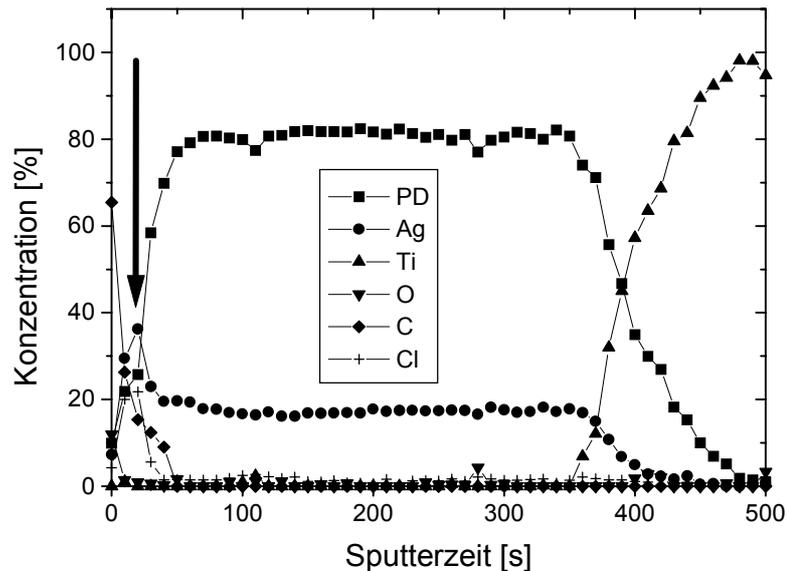


Abbildung 3.14: AES-Tiefenprofil von PdAg nach den Testmessungen bei 130 °C

Ähnliches berichtet Wouda et al., der für Pd₆₇Ag₃₃ bei etwa 550 °C eine Palladiumkonzentration an der Oberfläche zwischen 0,05 % und 5 % feststellen konnte [92]. Daneben wird in dieser Veröffentlichung von einem eindeutigen Zusammenhang der Segregation von der Kristallorientierung berichtet. Anhand einer rechnerischen Modellierung der Ergebnisse wurden die verschiedenen Oberflächenenergien der einzelnen Legierungskomponenten als treibende Kraft für die Segregation identifiziert. Der Vorgang beruht damit auf der Minimierung der Oberflächenenergie des Kristalls.

In der Arbeit von J. Shu wird dagegen von der Palladium- bzw. Silber-Segregation in PdAg Membranen hin zur Oberfläche unter Einwirkung von Wasserstoff berichtet [93]. Hier wurden verschieden vorbehandelte PdAg-Membranen bei 400 °C mit Wasserstoff unter Normaldruck behandelt. Es offenbarte sich eine von der Vorbehandlung unabhängige Palladiumanreicherung auf der wasserstoffreichen Seite der Membran. Weitere Versuche bei 200 °C und RT lieferten analoge Ergebnisse, so dass auf eine durch Chemisorption von Wasserstoff bedingte Segregation geschlossen wurde. Obwohl diese zitierten Ergebnisse auf Versuche im HV zurückzuführen und damit nicht ohne weiteres auf die von uns gewonnenen Erkenntnisse übertragbar sind, zeigen sie doch die Instabilität der PdAg-Oberfläche bzgl. Temperatur und Wasserstoff. Damit könnte die beim PdAg festgestellte Baselineshift und Modifikation der

Oberfläche des PdAg sowohl von der Temperatur als auch der Wasserstoffexposition ableitet sein. Um dies zu klären, wurden Versuche mit und ohne Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. PdAg-Proben, die bei Raumtemperatur und 100 °C mit 2 vol% Wasserstoff behandelt worden waren, zeigen weder unter dem REM noch mit dem Atomic-Force-Microscope (AFM) Änderungen der Oberflächenstruktur. Gleiches gilt für Proben, die mehrere Stunden bei etwa 250 °C ohne Wasserstoff in normaler Atmosphäre getempert wurden. Aus diesem Grund kann sowohl der Einfluss des Wasserstoff als auch der Temperatur als alleiniger Auslöser der beobachteten Oberflächenmodifikation (siehe Abb. 3.13) ausgeschlossen werden. Ein lagerungsbedingter Alterungseffekt ist ebenfalls nicht in Betracht zu ziehen, da Referenzmessungen an unberührten PdAg-Proben weder eine Veränderung der Oberflächenstruktur noch der Zusammensetzung gezeigt haben. Damit liegt die oben gegebene Vermutung einer Reaktion von Silber und Chlor zu Silberchlorid nahe. Eventuell wird dieser Vorgang durch die Einwirkung von Wasserstoff bzw. Wasser zusätzlich unterstützt. Mit Oberflächenanalysemethoden des oberflächenmodifizierten PdAg, die eine Aussage über die Art der Bindung zulassen (z. B. XPS), könnte dieser Punkt geklärt werden.

3.2.4.3 Palladium-Nickel-Legierung

Unter den gleichen Bedingungen wie die PdAg-Schicht getestet wurde, wird nun die PdNi-Legierung getestet. Abb. 3.15 zeigt eine Messung mit dem Feldeffekt-Aufbau bei einer Temperatur von 100 °C unter trockenen Bedingungen.

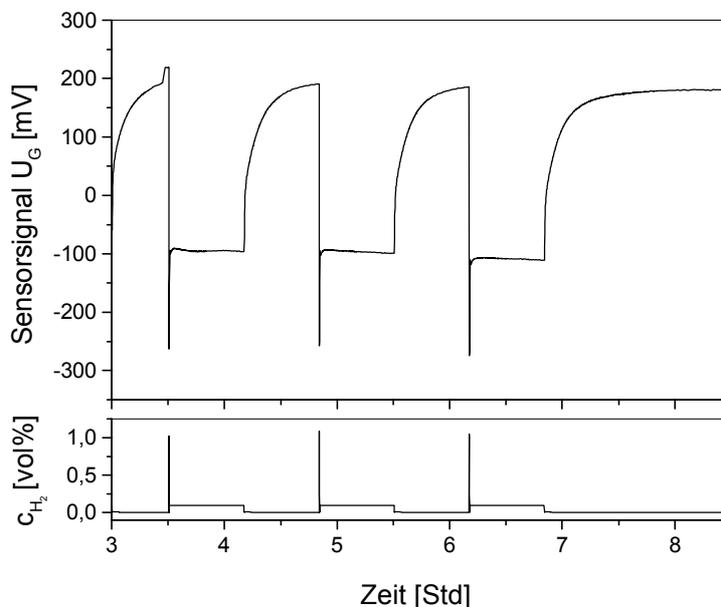


Abbildung 3.15: Feldeffekt Messung mit PdNi bei 100 °C und 0 % r. F. Messung mit der 40/40 Mess-Sequenz und 1000 ppm H_2

Bei dieser Messung wurde während einer 40/40 Mess-Sequenz 1000 ppm Wasserstoff beaufschlagt. Sie zeigt ebenso wie PdAg sehr schnelle Reaktionen auf das Testgas, wobei auch hier

binnen 30 Sekunden 90 % des maximalen Sensorsignals erreicht wird. Im Gegensatz zu dem oben besprochenen Material kann sowohl eine stabile Baseline als auch Sättigung beobachtet werden. Die Signalthöhe ist mit etwa 300 mV erheblich größer als bei PdAg und lässt daher eine erhöhte Sensitivität dieses Materials im Vergleich zu PdAg vermuten. Nach 40 Minuten ist die Desorption weitgehend abgeschlossen, so dass keine Drift der Baseline auftritt. Anhand von Messungen mit angefeuchtetem Trägergas konnte festgestellt werden, dass sich die Desorptionszeit unter solchen Bedingungen verkürzen lässt. Die Schicht reagiert jetzt rasch genug, um das stufenförmige Konzentrationsprofil wie es in Abbildung 3.16 zur Anwendung kam genügend scharf abzubilden.

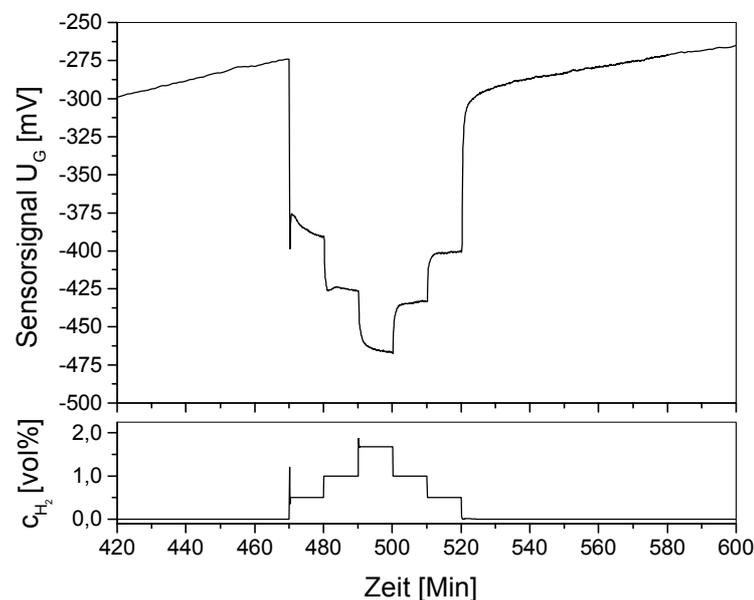


Abbildung 3.16: Antwortsignal des PdNi bei 100 °C und befeuchteter Atmosphäre sowie stufenförmiger Beaufschlagung von 0,5, 1, 2, 1 und 0,5 vol% Wasserstoff á 10 Minuten. Die Baseline drift wird durch zu kurze Wartezeit nach dem Umschalten auf Feuchte verursacht.

Die zu erkennende Drift der Grundlinie ist auf das noch nicht gefundene Gleichgewicht zwischen der befeuchteten Atmosphäre und der sensitiven Schicht zurückzuführen, da erst kurz vor dieser Messung mit dem Befeuchten der Trägerluft begonnen wurde.

Aufgrund der gezeigten Ergebnisse wurde das Material auch bei niederen Temperaturen auf seine Adsorptionseigenschaften hin untersucht. Es wurde festgestellt, dass das PdNi auch bei Temperaturen von etwa 25 °C sehr gut auf Wasserstoff reagiert. Das Sensorsignal ist dabei ohne wesentliche Drift. Die Adsorption erfolgt jedoch etwas langsamer als bei einer erhöhten Temperatur von 100 °C. Anhand der in Abbildung 3.17 dargestellten Messung konnte eine t_{90} Zeit von kleiner als 1 Minute ermittelt werden. Messungen bis hinunter zu 10 ppm H_2 zeigten,

dass die Adsorption in diesem Fall wesentlich langsamer verläuft. Innerhalb der 10 Minuten langen „Gas ein“-Zeiten wird hier keine Sättigung erreicht.

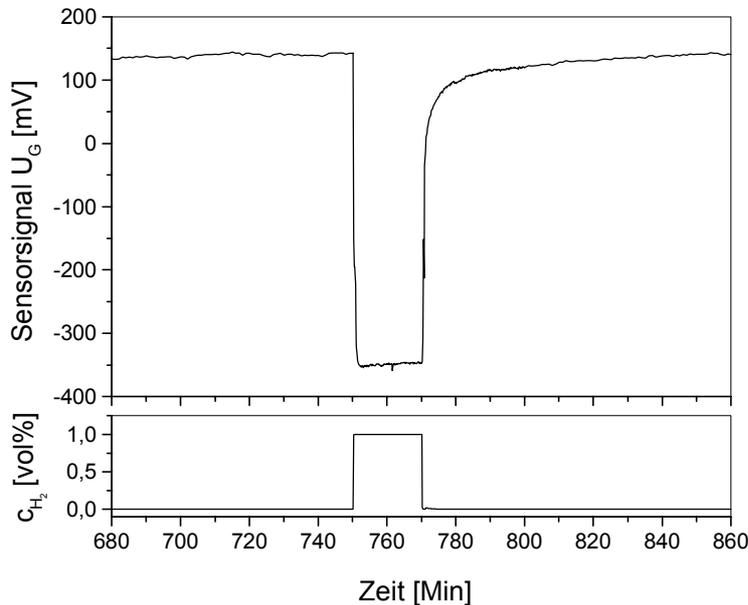


Abbildung 3.17: Das Sensorsignal von PdNi bzgl. 20 min. langer Beaufschlagung von 1 vol% H₂ bei Raumtemperatur und trockener Umgebung (Ausschnitt aus einer mehrere Stunden langen Messung)

Bei 20 ppm werden dazu etwa 15 Minuten und bei 100 ppm etwa 10 Minuten benötigt. Diese Zeit verkürzt sich mit steigender Konzentration. Bei der vorliegenden Messung wird nach Erreichen der Sättigung bei einer Signalhöhe von etwa 490 mV diese über einen Zeitraum von 20 Minuten auf konstanter Höhe gehalten. Die Desorption ist nach etwa 1,5 Stunden vollständig abgeschlossen. Die beobachtete Stabilität und das rasche Ansprechen auf das Zielgas macht es möglich, Konzentrationsstufen mit guter Auflösung zu messen. Wie anhand des nachfolgenden Bildes zu sehen ist, wird die stufenförmig veränderte Gaskonzentration sehr gut abgebildet. Bei jeder eingestellten Konzentration (0,2, 0,5, 1 und 2 vol% H₂) wird während der Beaufschlagungszeit von 10 Minuten ein stabiles Gleichgewicht erreicht. Mit Ausnahme bei der Erstbeaufschlagung erfolgt das bei einer t_{90} Zeit von kleiner als 1 Minute. Die unerwartete Signalform der ersten Stufe ist auf das Einschwingverhalten des H₂-MFC zurückzuführen (nadelförmige Spitze im Konzentrationsprofil). Im Vergleich zu den Messungen mit 1 vol% H₂ ist auch in diesem Fall die Desorption nach 90 Minuten vollständig abgeschlossen, so dass bei diesen hohen Konzentrationen kein wesentlicher Einfluss auf die Geschwindigkeit der Sensorerholung durch die vorangegangene Konzentrationshöhe gefunden werden konnte. Ebenfalls ersichtlich ist aus dieser Abbildung die gute Konzentrationsabhängigkeit des Materials. Zwischen 0,2 vol% und 1 vol% Wasserstoff gibt es scheinbar einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen der Gaskonzentration und dem Sensorsignal (siehe eingezeichnete Linie). Bei der höchsten Konzentration weicht das

Linie). Bei der höchsten Konzentration weicht das Signal aber deutlich von dieser Linearität ab (Pfeil). Das Material beginnt offensichtlich zu sättigen. Diese Tendenz ist auch in der Konzentrationsabhängigkeit des Sensorsignals wiederzufinden die anschließend (siehe Abb. 3.19) gezeigt ist.

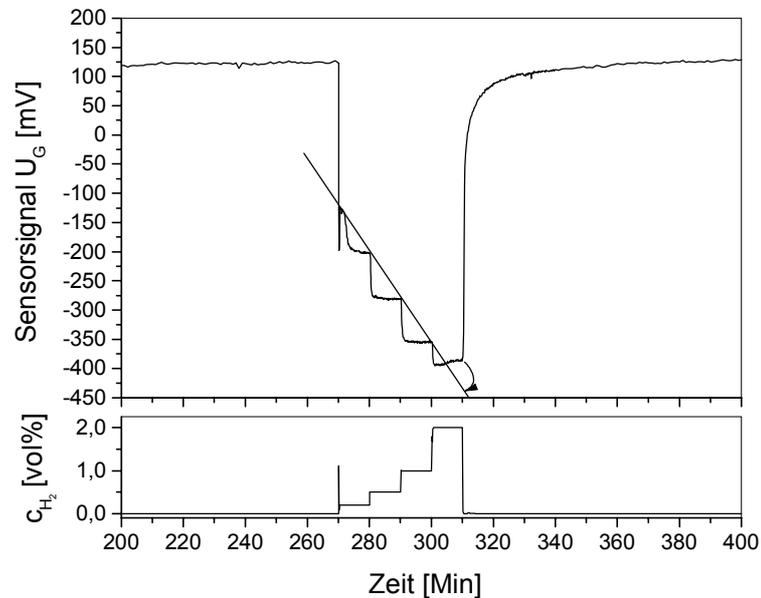


Abbildung 3.18: Sensorantwort von PdNi bei Raumtemperatur und trockener Atmosphäre sowie stufenförmiger Beaufschlagung von 0,2, 0,5, 1 und 2 vol% Wasserstoff á 10 Minuten.

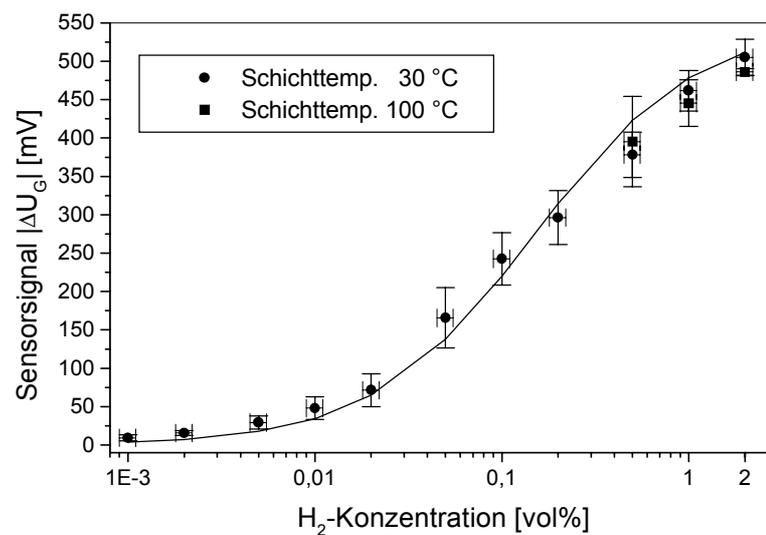


Abbildung 3.19: Konzentrationsabhängigkeit von PdNi bei RT und etwa 100 °C in halblogarithmischer Darstellung

Diese Graphik stellt die mit der Feldeffekt-Methode gefundenen Mittelwerte der Signaländerungen über einen Konzentrationsbereich von mehr als 3 Größenordnungen dar. Die Messwerte wurden jeweils bei Sättigung des Sensorsignals unter trockenen Bedingungen und bei Schichttemperaturen von etwa 25 °C sowie 100 °C aufgenommen. Wie aus nachstehender Abbildung zu entnehmen ist, gibt es neben den bereits erwähnten Unterschieden im zeitlichen Adsorptionsverhalten bei hohen Konzentrationen keinen Einfluss der Temperatur auf die Signalhöhe. Die Werte für 0,5, 1 und 2 vol% H₂ sind praktisch identisch. Damit verhält sich die Schicht bei hohen Temperaturen bzgl. deren Einflüsse ideal. Betrachtet man die Kurvenform genauer, so ist ein s-förmiger Verlauf zu erkennen. Daraus kann auf eine Adsorptionsisotherme geschlossen werden, die bei hohen Konzentrationen asymptotisch einem maximalen Sensorsignal zustrebt, wie es z. B. bei Isothermen vom Langmuir-Typ der Fall ist. Aufgrund der driftfreien Feldeffekt-Messungen und der stabilen Signale während der Wasserstoffmessungen wird keine Veränderung der Morphologie und Zusammensetzung der Palladium-Nickel Legierung erwartet. Um dies zu überprüfen, wurden wie bei den PdAg Schichten REM Bilder der Oberfläche sowie AES Analysen nach Gasmessungen durchgeführt. Diese Analysen bestätigen die stabilen Gasmessungen. Die Schicht ist in Oberflächenstruktur und Zusammensetzung vollkommen identisch mit den Gegebenheiten wie sie nach der Herstellung analysiert wurden: Die Oberfläche ist weiterhin glatt und unstrukturiert. Die Stöchiometrie ist von der Oberfläche bis durch die ganze Schichtdicke unverändert geblieben. Daher kann resümiert werden, dass die PdNi Legierung in dieser Zusammensetzung stabil gegen Wasserstoffkonzentrationen bis 2 vol% ist und damit das bekannte Phänomen der Blasenbildung vermieden wird, Palladium also in dieser Art und Weise stabilisierbar ist.

3.2.5 Querempfindlichkeit

Neben der Wasserstoffabhängigkeit wurden die Schichten mit der Kelvinsonde auch auf ihre Querempfindlichkeit hin untersucht. Dabei wurden folgende Gase mit der 40/40 Messsequenz ohne und mit (ca. 30 % r. F.) Feuchte beaufschlagt: 100 ppm NO₂, 1000 ppm CO, 70 ppm NH₃, 100 ppm SO₂ und 1 ppm Cl₂. Die in Tabelle 3.5 angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus den drei Messungen der verwendeten Mess-Sequenz in Millivolt. Wie anhand der Tabellenwerte zu sehen ist, gibt es auf jedes Gas Querempfindlichkeiten. Da es das Ziel ist, eine Sensorschicht zur Detektion von hohen Wasserstoffkonzentrationen zu entwickeln und die für die beaufschlagten Quergase relevanten MAK-Werte (siehe Anhang B1) wesentlich unterhalb der verwendeten Konzentrationen liegen, sind die gefundenen Querempfindlichkeiten nicht einschränkend für eventuelle Anwendungen von PdAg und PdNi zur Wasserstoffdetektion.

Tabelle 3.5: Querempfindlichkeit in mV von PdAg und PdNi bei 30 °C sowie 0 % und 30 % r. F. Es wurden die Gase NO₂, CO, SO₂, NH₃ und Cl₂ mit der 40/40 Mess-Sequenz beaufschlagt

Konz. [ppm]	100	1000	70	100	1	
Gas	NO ₂	CO	NH ₃	SO ₂	Cl ₂	
Schicht	ΔCPD [mV]					
PdAg	0 % r. F.	72	6	-26	12	-22
	30 % r. F.	-15	0	-25	5	-31
PdNi	0 % r. F.	81	-53	-55	25	17
	30 % r. F.	179	32	-25	14	-35

Die sehr geringe Reaktion der Schichten auf das Kohlenmonoxid ist in diesem Zusammenhang besonders bemerkenswert da, speziell dieses Gas bei vielen Wasserstoff-Sensoren als Hauptquerempfindlichkeit auftritt.

3.2.6 Fazit

Wie in diesem Abschnitt gezeigt werden konnte, ist man in der Lage das Phänomen der Blasenbildung bei Palladium unter Einwirkung von Wasserstoffkonzentrationen bis 2 vol% durch Herstellung von Pd-Legierungen (PdAg und PdNi) zu verhindern. Beide Materialien zeigen Wasserstoff-Sensitivität bei Austrittsarbemessungen.

Bei der Palladium-Silber-Legierung wurde nach den Gasmessungen durch REM und AES-Analysen eine Veränderung in der Schichtmorphologie und Zusammensetzung der Metallmischung festgestellt. Wie in der oben zitierten Literatur berichtet wird, können Veränderungen in der Schichtzusammensetzung an der Oberfläche sowohl durch chemisorbierten Wasserstoff als auch durch erhöhte Temperatur herbeigeführt sein. Dabei sind für diese Abweichungen in der Schichtzusammensetzung bereits Temperaturen von 50 °C ausreichend. In unserem Fall sind daher beide Einflüsse von Belang und können sich dadurch unter realen Bedingungen möglicherweise in der Summe verstärken. Hinweise zur veränderten Schichtmorphologie konnten in der Literatur nicht aufgefunden werden. Die am PdAg durchgeführten Tests bei erhöhter Temperatur ohne H₂-Beaufschlagung und Versuche, die nur unter Verwendung von Wasserstoff als Testgas durchgeführt wurden, ließen keine Modifikation der Oberflächenstruktur erkennen. Aus diesem Grund ist vermutlich eine Reaktion von Silber mit einem der anderen verwendeten Testgase für diese neue Struktur verantwortlich. Vorstellbar ist eine Reaktion vom verwendeten Chlorgas und Silber zu Silberchlorid. Unabhängig davon ist sowohl die Veränderung der Schichtmorphologie als auch der -zusammensetzung für die Anwendung in einem oberflächensensitiven Sensor nicht erwünscht. Dies folgt aus der Tatsache, dass sich durch die Oberflächenmodifikationen eine Abwandlung sowohl der katalytischen

Eigenschaften als auch der Austrittsarbeit des Materials ergeben werden. Damit ist neben einer von den Umgebungsbedingungen abhängigen Sensorreaktion auch eine langfristige Drift des Sensors zu erwarten. Die mit dieser Schicht erzielten Ergebnisse belegen diese Vermutung. Dieses Material muss daher für einen Austrittsarbeitssensor mit Luftspalt als nicht geeignet klassifiziert werden.

PdNi hingegen zeigt nach den Messungen sowohl bei seiner Morphologie als auch seiner Stöchiometrie keinerlei Veränderungen. Diese Schicht ist stabil gegenüber den benutzten hohen Wasserstoffkonzentrationen. Bezüglich seiner Wasserstoffsensitivität ist dieses Material sehr gut als Sensormaterial geeignet. Es reagiert selbst bei Raumtemperatur sehr gut auf das Zielgas. Die bei 1 vol% Wasserstoff und 100 °C gefundene Zeit, um 90 % des Maximalsignals zu erreichen (t_{90} -Zeit), von kleiner 30 Sekunden ist bei 25 °C etwas länger und konnte zu kleiner 60 Sekunden bestimmt werden. Im getesteten Konzentrationsbereich war ein Temperatureinfluss auf die Signalhöhen nicht feststellbar. Diesbezüglich verhält sich die Schicht nahezu ideal. Die gefundene Konzentrationsabhängigkeit deutet auf eine Isotherme vom Typ Langmuir hin. Aufgrund dieser Feststellung ist davon auszugehen, dass oberhalb 2 vol% Wasserstoff eine Sättigung der Konzentrationsabhängigkeit eintritt, die Signalhöhen als einem maximal zu erreichenden Wert zustreben. Damit sind hohe Konzentrationen nur noch schwer unterscheidbar.

Abschließend kann das PdNi als für den Sensor geeignetes Material angesehen werden. Zu untersuchen bleibt, ob sich die Reaktionsgeschwindigkeit und die sich abzeichnende Sättigung bei 2 vol% Wasserstoff durch Variation der Schichtzusammensetzung beeinflussen lässt. Damit bestünde die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Metallanteile eine den gewünschten Eigenschaften entsprechende gassensitive Schicht zu arrangieren.

3.3 Platin

Platin ist ein silberweißes und geschmeidiges Schwermetall, das von J. C. Scaliger [94] im Jahre 1557 entdeckt wurde. Sein Name ist abgeleitet von der spanischen Verkleinerungsform des Silbers (span. platina = Silberchen) und ist das häufigste und technisch wichtigste Platinmetall. Es ist dafür bekannt, insbesondere als Platinschwamm, selbst bei Raumtemperatur große Wasserstoffmengen bis zum hundertfachen seines Eigenvolumens aufnehmen zu können. In geringerem Maße gilt das auch für Sauerstoff. Die darauf beruhende katalytische Wirkung stellte Sir H. Davy [74, 95] im Jahr 1817 erstmals fest und ist heutzutage eines der Hauptanwendungsgebiete des Platins, wobei es vorwiegend in Katalysatoren zur Reinigung von Abgasen und der Schwefelsäureherstellung eingesetzt wird. Daneben ist es häufig in hochfesten und temperaturbeständigen Legierungen zu finden, wie z. B. in Düsen, Raketenspitzen, Heizdrähten und Zahnersatz.

3.3.1 Herstellung

Die für die Messungen verwendeten dünnen Platinschichten wurden wie das Palladium mit der vorhandenen Sputteranlage hergestellt. p^+ (Bor) dotierte Siliziumwafer mit der Orientierung $\langle 100 \rangle$ und einem spezifischen Widerstand von $\rho \approx 10 \text{ m}\Omega\text{cm}$ dienen wie bei den vorangegangenen Materialien als Substrat, welches für die Kelvinsonden- und Feldeffektmessungen passend verkleinert wurde. Vor der Abscheidung wurden das Substratmaterial durch Rückspütern gereinigt, wobei die Prozessparameter denen der Palladiumabscheidung entsprachen. Die Schichtdicke wurde abermals mit Hilfe der Prozesszeit kontrolliert und auf 100 nm eingestellt.

3.3.2 Kelvinsondenmessungen

Erste Messungen haben ergeben, dass das Material schon im Konzentrationsbereich zwischen 100 und 1000 ppm sehr gut auf Wasserstoff reagiert. Abbildung 3.20 zeigt eine Messung bei 30 °C und 0 % relativer Feuchte. Zwölf Stunden nach Einbau der Probe hat sich die Baseline der Messung annähernd eingestellt, zeigt aber noch eine leichte negative Tendenz. Bei der ersten Beaufschlagung von 100 ppm H_2 folgt eine langsame Schichtreaktion, die während 40 Minuten nicht in ein Gleichgewicht führt. Da die Reaktion auf den zweiten Gaspuls wesentlich schneller vor sich geht und sich eine neue Baseline einstellt, liegt die Vermutung nahe, dass während dieser ersten Gasbeaufschlagung die Schicht konditioniert wird. Bei den darauffolgenden Gasreaktionen ist zu beobachten, dass die Geschwindigkeit der Reaktion mit zunehmender Konzentration anwächst und schließlich bei 600 ppm das Signal einen nahezu rechteckförmigen Verlauf zeigt. Mit Signalthöhen von 169, 225 und 264 mV für den 2., 3. bzw. 4. Gasimpuls ist eine gute Konzentrationsabhängigkeit des Platins in diesem Konzentrationsbereich gegeben. Weiterführende Messungen bis Konzentrationen von 2 vol% Wasser-

stoff bestätigen diesen Trend. Wie in Abbildung 3.20 zu sehen ist, erfolgt die Reaktion auf das Gas unmittelbar und schnell.

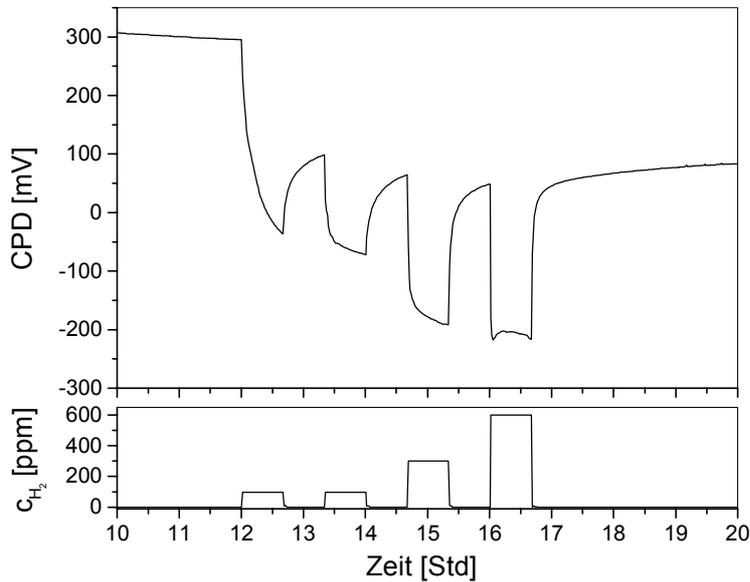


Abbildung 3.20: Kelvinsondenmessung von Platin bei 30 °C und 0 % r. F. Verwendete Gaskonzentrationen: 100/300/600 ppm H₂

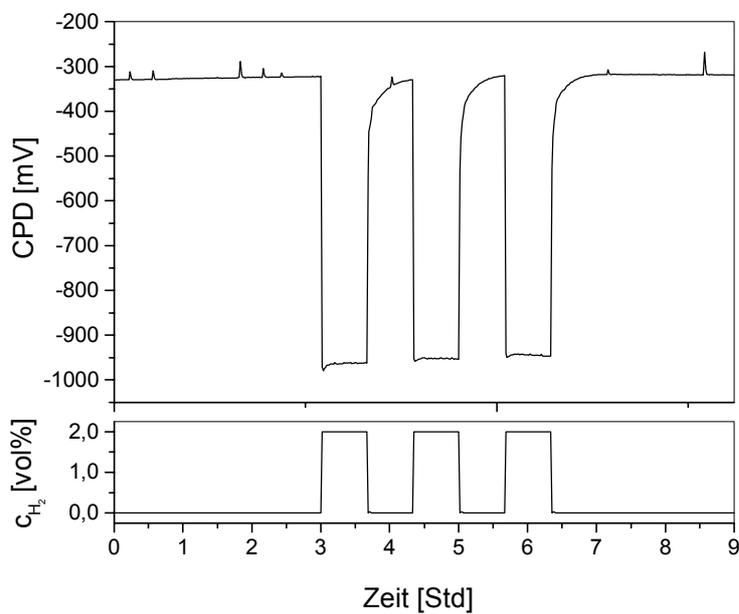


Abbildung 3.21: Kelvinsondenmessung von Platin bei 30 °C, 0 % r. F. und 2 vol% Wasserstoff

Innerhalb von 60 Sekunden wird 90 % des Maximalsignals erreicht und dieser während 40 Minuten ohne nennenswerte Drift gehalten. Die anschließende Spülphase reicht aus, um die Desorption weitgehend abzuschließen, so dass man während der 40/40 Mess-Sequenz drei

nahezu identische Signale erhält. Bemerkenswert ist außerdem, dass die Baseline ohne erkennbare Drift erhalten bleibt. Gleiches gilt für die Messungen mit 1 vol% H₂, deren Ergebnisse zusammen mit den anderen in Tabelle 3.6 aufgelistet sind. Daran fällt sofort auf, dass die gewonnenen Werte für die Konzentration von 1000 ppm Wasserstoff sehr stark von den vorher präsentierten Messungen abweichen. Diese ergaben Werte von ca. 260 mV bei einer Konzentration von 600 ppm und liegen daher um ca. 130 mV über denen der in Tab. 3.6 angegebenen. Dieser Unterschied kann von der Regelcharakteristik der am Messplatz verwendeten MFC's stammen. Da mit einer Ausgangskonzentration von 2 vol% Wasserstoff gearbeitet wurde, ist bei einem Gesamtfluss von 200 ml/min und einer Verringerung der Konzentration um den Faktor 20 ein eingestellter Istwert des Testgas-MFC von 10 ml/min nötig. Mit diesem Wert bewegt man sich jedoch an der unteren Grenze des Einstellbereichs, so dass daher die eingestellten Werte mit großen Fehlern behaftet sein können. Abhilfe bringt Messen mit kleineren Flaschenkonzentrationen, wie im folgenden geschehen.

Tabelle 3.6: Ergebnisse der Kelvinsondenmessungen für Platin bei 30 °C sowie 0 % und 30 % r. F. für die 40/40 Mess-Sequenz

H ₂ -Konz. [vol%]		0,1	1	2
ΔCPD [mV]	trocken	- 131	- 610	- 629
	30 % r. F.	-	-500	-

Als Zweites fällt der geringe Unterschied zwischen dem Konzentrationsprung von 1 vol% auf 2 vol% H₂ auf. Er beträgt nur etwa 20 mV und lässt darauf schließen, dass die Schicht bei diesen hohen Konzentrationen bereits sättigt und damit mit ihrer Adsorptionsisotherme zunehmend in den flachen Bereich übergeht oder sich bereits darin befindet. Klären lässt sich dieser Punkt nur anhand von Feldeffektmessungen, welche unabhängig vom Einfluss der Goldelektrode sind. Die zusätzlich gemachten Messungen mit 30 % relativer Feuchte zeigten eine Verringerung der Signalhöhe, wodurch geschlossen werden kann, dass durch die zusätzlich mit molekularer Feuchte oder Hydroxylgruppen belegte Oberfläche die Adsorption durch Wasserstoff hemmt, für beide Reaktionen also gleiche Adsorptionsplätze verwendet werden. Gleichzeitig wird jedoch die Desorptionszeit drastisch verkürzt, so dass diese binnen 20 Minuten vollständig abgeschlossen werden konnte. Dies und die Tatsache, dass beim Wechsel von trockener zu feuchter Atmosphäre sich die Baseline nur um etwa 20 mV in Richtung negativer Werte veränderte, lässt auf keine drastische Einschränkung der Sensitivität durch Feuchtigkeit schließen.

3.3.3 Feldeffektmessungen

Die Kelvinsondenmessungen bzgl. Platin haben gezeigt, dass man mit dieser Schicht in der Lage ist, Wasserstoffkonzentrationen mit Hilfe der Austrittsarbeitsänderung bei Gasbeaufschlagung reversibel zu messen. Das schnelle Ansprechen und der geringe Einfluss der Feuchtigkeit zusammen mit ihrer einfachen Herstellung lassen ein sehr gutes Potential dieses Materials zur Schaffung eines einfachen Wasserstoffsensors erwarten. Aus diesem Grund wurde diese Schicht eingehend auf ihre Eignung hin mit dem Sensormessplatz untersucht. Schwerpunkte dieser Messungen waren die Schichtstabilität, die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Signale sowie die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktion auf evtl. auftretende Quergase.

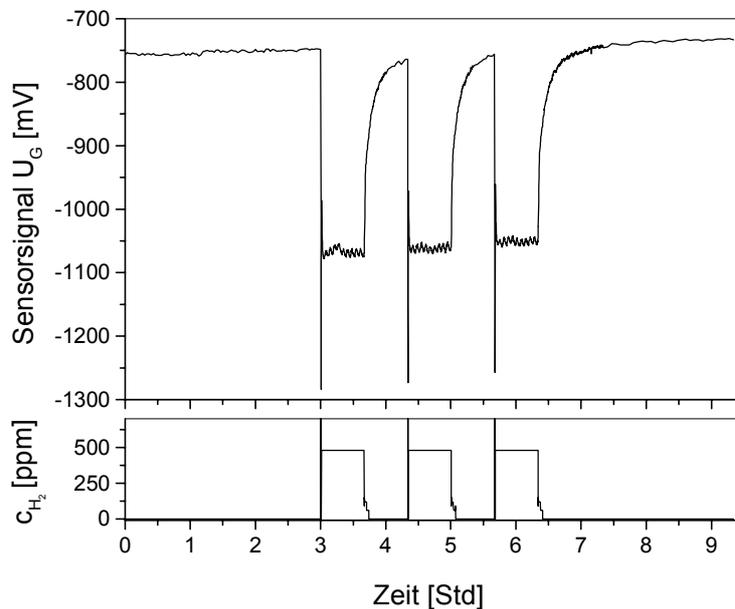


Abbildung 3.22: Reaktion von 100 nm Pt auf Si mit der 40/40 Mess-Sequenz: 500 ppm Wasserstoff bei 30 °C und 0 % r. F.

Abbildung 3.22 zeigt eine Messung mit der 40/40 Mess-Sequenz und 500 ppm Wasserstoff bei 30 °C sowie 0 % relativer Feuchte. Die verwendete gassensitive Schicht ist 100 nm Platin auf Silizium. Zunächst ist die sofortige, bereits bei der ersten Gasbeaufschlagung erfolgende Reaktion auffällig. Innerhalb der drei Zyklen sind die Signalhöhen identisch und der Endwert bleibt während der 40 Minuten langen Beaufschlagung ohne Drift erhalten, so dass von einem erreichten Gleichgewicht zwischen Schicht und Atmosphäre ausgegangen werden kann. Gleiches gilt für die Baseline, die ohne wesentliche Drift wieder erreicht wird. Die Reaktion ist somit reversibel und bei Raumtemperatur durchführbar. Die Adsorption erfolgt außerordentlich rasch und erreicht innerhalb einer Minute 90 % des Maximalwertes. Ein Ausdruck dieses schnellen Ansprechens sind die in der Abbildung zu erkennenden Signalpeaks zu Beginn der jeweiligen Messzyklen. Hier folgt das Sensorsignal phasenverschoben der Einschwingcharak-

teristik des MFC, welcher nach dem Einschalten ca. eine halbe Minute benötigt, um den eingestellten Sollwert zu erreichen. In dieser Phase gibt es über- und unterschwingende Gaskonzentrationen, die in der Abbildung im Gasprofil (unten) ebenfalls zu sehen sind. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Erfahrungen aus den Kelvinsondenmessungen, welche speziell bei kleinen Konzentrationen sehr langsame Signalanstiege vermitteln (siehe Abb. 3.20). Im Gegensatz zur Adsorption verläuft die Desorption viel langsamer ab, ist aber innerhalb 40 Minuten bis ca. 90 % abgeschlossen. Aus der letzten Spülphase der Mess-Sequenz kann die Zeit für die vollständige Erreichung der Baseline zu etwa 2 Stunden abgeschätzt werden. Die nachfolgende Abbildung (Abb. 3.23) zeigt eine Messung bei doppelter Konzentration, verlängerten Spülzeiten von 5 Stunden und variiertes Zeit der Gasexposition.

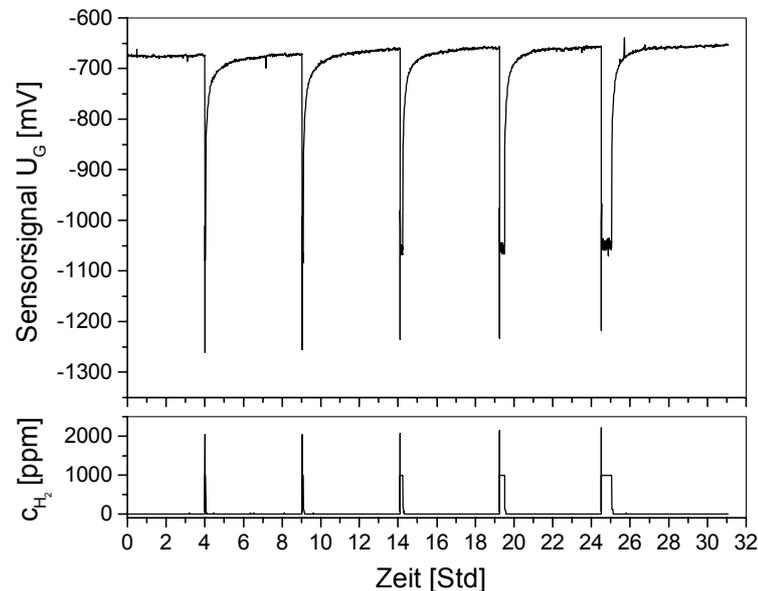


Abbildung 3.23: Reaktion der Schicht auf 1000 ppm H_2 und Beaufschlagungszeiten von 2, 4, 8, 16 und 32 Minuten

Wie man sieht, wird die Baseline über den gesamten Messzeitraum von 31 Stunden nach jeder Gasbeaufschlagung erneut erreicht, ist stabil und hat mit etwa 30 mV eine sehr kleine Signaldrift. Auch hier sind die Überschwinger des MFC im Sensorsignal wiederzufinden. Besonders hervorgehoben werden kann, dass die Länge der Gasintervalle bei diesen Konzentrationen keinen Einfluss sowohl auf die Signalhöhe als auch die Desorption hat. Letztere kann anhand dieser Messung zu etwa 2 Stunden abgeschätzt werden. Aufgrund dieser Messung wurden die Gas- und Spülzeiten verkürzt und damit Messungen bis 2 vol% Wasserstoff durchgeführt. Diese zeigen ebenfalls voll reversible und stabile Reaktionen mit kurzen Ansprechzeiten und Desorptionszeiten von zwei bis drei Stunden. Anhand der Ergebnisse aus allen mit dieser Schichtkomposition durchgeführten Messungen konnte die in Abbildung 3.24 gezeigte Abhängigkeit der Sensorreaktion von der Wasserstoffkonzentration über beinahe drei Größenordnungen ermittelt werden. In der gewählten halblogarithmischen Darstellung lässt sich die

Kurve im Bereich zwischen 100 ppm und 20000 ppm Wasserstoff sehr schön durch eine Gerade darstellen, ein logarithmischer Zusammenhang ist deshalb wahrscheinlich.

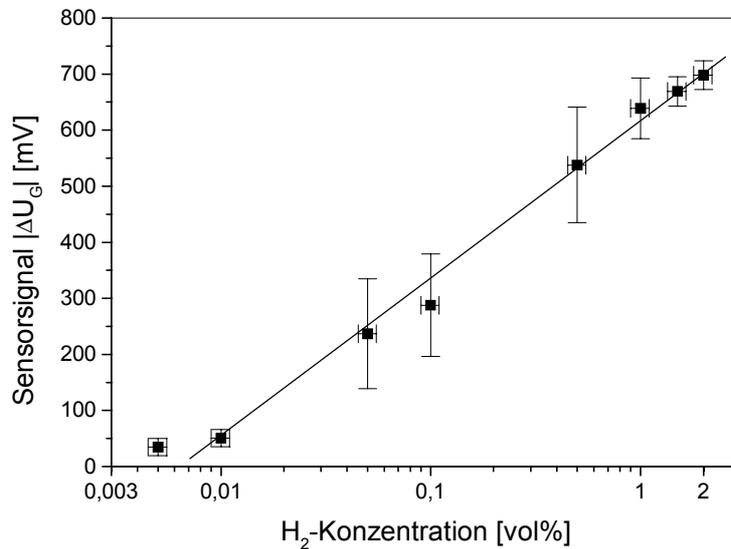


Abbildung 3.24: Konzentrationsabhängigkeit von 100 nm Pt auf Si ermittelt aus Messungen mit verschiedensten Beaufschlagungs- und Spülzeiten bei 30 °C sowie 0 % r. F.

Unterhalb von ca. 100 ppm weichen die Messwerte von der Geraden ab, eine Abflachung der Kurve tritt ein. Bei sehr kleinen Konzentrationen kann dies durch das begrenzte Auflösungsvermögen des Sensors erklärt werden, dessen Rauschen je nach Gateabstand 10 bis 20 mV erreichen kann, so dass die Ermittlung der Signalhöhen im unteren ppm Bereich erschwert und im schlechtesten Fall um diesen Betrag vergrößert erscheinen. Ebenfalls möglich ist diese Abweichung wegen mangelnder Statistik der Messwerte in diesem Konzentrationsbereich.

3.3.4 Schichtstabilisierung

Ein Phänomen, das erst bei höheren Konzentrationen beobachtet werden konnte, ist in Abbildung 3.25 dokumentiert. Für diese Messung ist bei einer gleichbleibenden Konzentration von 1 vol% Wasserstoff die Beaufschlagungszeit schrittweise von 4 Minuten bis auf 64 Minuten erhöht worden. Nach einer anfänglichen Spülphase von etwa 8 Stunden ist eine stabile Baseline erreicht. Sowohl das erste Sensorsignal als auch die nachfolgenden drei Messsignale sind dank der rasch ablaufenden Reaktion gleich hoch. Im vierten Zyklus, bei einer Beaufschlagungszeit von etwa ½ Stunde, beginnt das Signal in der, der eigentlichen Reaktion entgegengesetzten Richtung zu driften und wird allmählich kleiner. Die Baseline ist davon nur gering betroffen. Dieser Trend setzt sich fort und führt zu einer Verringerung des Gassignals um ca. 200 mV während des 64 Minuten dauernden fünften Gasimpulses. Eine solche sekundäre Reaktion war auch beim Iridium als gassensitive Schicht zu beobachten. Da offenbar die sekun-

däre Reaktion einen Teil der eigentlichen Reaktion kompensiert, wird wie bei Signal 4 auch hier der volle Maximalwert des Sensorsignals nicht mehr erreicht. In der nachfolgenden Spülphase führt die Desorption zu einer Verschiebung der Baseline um ca. 130 mV.

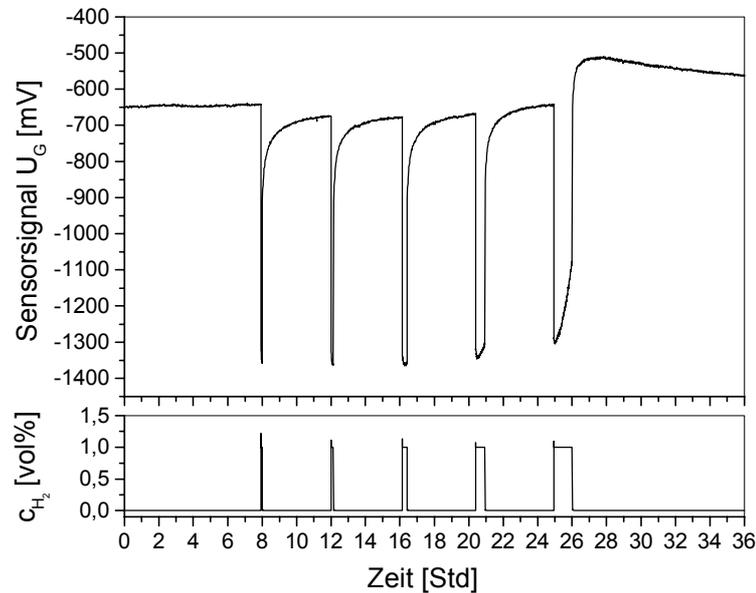


Abbildung 3.25: Reaktion der Schicht auf 1% H_2 und Beaufschlagungszeiten von 4, 8, 16, 32 und 64 Minuten

Da diese neue Baseline nicht stabil ist und ein eindeutiger Trend hin zur alten Grundlinie herrscht, kann jedoch von einem reversiblen Vorgang ausgegangen werden. Noch verstärkt wird dieser Effekt durch die Steigerung der Konzentrationen auf 2 vol%. Hier wird bereits während der zweiten und acht Minuten langen Gasbeaufschlagung die Gegenreaktion sichtbar. Der im ersten Zyklus erreichte Signalwert von etwa 720 mV verringert sich auf 690 mV und 680 mV in den nachfolgenden. Die Absolutwerte der Gegenreaktion steigern sich von etwa 25 mV während des 2. Zyklus über 63 mV, 120 mV und 210 mV in den Zyklen drei, vier und fünf. Erhöht man die Sensortemperatur auf z. B. 70 °C, ist der Effekt wesentlich ausgeprägter und schon ab niedrigen Konzentrationen von 100 ppm Wasserstoff beobachtbar. Die Baseline wird aber in jedem Fall wieder erreicht. Da das beobachtete Phänomen offenbar stark von der Konzentration und Temperatur abhängig ist, liegt es nahe, die Ursache dafür in einem durch Diffusionsprozesse bestimmten Prozess zu suchen. Denkbar wäre eine Diffusion von Wasserstoff durch die Platinschicht um anschließend an der Grenzfläche zwischen Platin und Siliziumsubstrat zu reagieren.

Mit einer zusätzlich eingeführten Schicht, die sich zwischen Silizium und dem Platin befindet, kann der oben beschriebene Vorgang vollständig unterdrückt werden. Bei dieser Pufferschicht handelt es sich um eine 20 nm dicke Titanschicht, die vor der Abscheidung des Platins mittels Sputtern direkt auf dem Silizium aufgebracht wird. Die Dicke dieser Titanschicht wurde für die verschiedenen Schichten nicht variiert. Der entstehende Schichtstapel ist also insgesamt

120 nm hoch und wird im folgenden als TiPt100 bezeichnet. Um auch den Dickeneinfluss der Platinschicht untersuchen zu können wurden neben der 100 nm dicken Schicht auch eine 4 nm dicke Platin Schicht, im folgenden als TiPt4 bezeichnet, hergestellt. Wie die nachfolgende Abbildung 3.26 zeigt, kann die oben erwähnte Sensordrift dadurch verkleinert bzw. gänzlich vermieden werden. Die Messung wurde bei einer Temperatur von 30 °C und einer Wasserstoffkonzentration von 2 vol% aufgenommen. Dabei erfolgte wie oben eine allmähliche Erhöhung der Beaufschlagungszeiten von zwei Minuten bis auf 60 Minuten. Wo im vorangegangenen Fall noch eine Sekundärreaktion einsetzte, gibt es jetzt nach Einführung der Pufferschicht keine solche Reaktion zu beobachten. Die Signale sind stetig ansteigend. Eine erkennbare Richtungsänderung wird auch nach 1 Stunde nicht beobachtet. Aufgrund der auf zwei Stunden verkürzten Spülphasen kann die Grundlinie nicht mehr ganz erreicht werden, so dass es zu einer scheinbaren Signaldrift kommt. Jedoch zeigt die abschließende Spülphase, dass die Baseline wieder vollständig erreicht wird. Herausgestellt muss werden, dass keines der Signale eine echte Sättigung zeigt. Selbst nach 1 Stunde Gasbeaufschlagung ist kein neuer Gleichgewichtswert gefunden. Folglich erhöht sich das Sensorsignal mit zunehmender Gasbeaufschlagung. Dabei beträgt die Differenz zwischen dem 10 Min - und 1 Std.-Signal etwa 100 mV. Wird die Wasserstoffkonzentration verringert, so verkleinert sich auch dieser Effekt, der im folgenden Abschnitt näher untersucht wird.

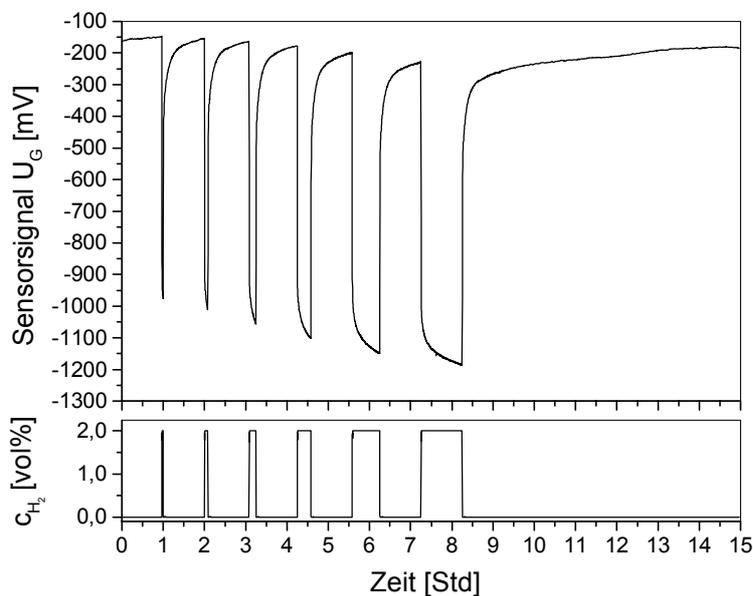


Abbildung 3.26: Reaktion der mit Titan stabilisierten Platinschicht (TiPt100) auf 2 vol% Wasserstoff und Beaufschlagungszeiten von 2, 5, 10, 20, 40 und 60 Minuten gemessen bei Raumtemperatur

Neben der vollständigen Unterdrückung der beobachteten Sekundärreaktion hat die neu eingeführte Titan Pufferschicht den positiven Nebeneffekt, dass damit die Haftung des Platins auf dem Substrat verbessert werden kann, der verwendete Schichtstapel also stabiler gegen-

über mechanischen Belastungen geworden ist. Aus diesem Grund sind alle nachfolgend gemachten Messungen und hergestellten Schichten mit dieser Zwischenschicht ausgestattet.

3.3.5 Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit

Im diesem Abschnitt werden die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeiten der Austrittsarbeitsänderungen dargestellt. Dabei wurden die bereits oben erwähnten Schichtstapel mit 20 nm Ti und 100 nm Pt (TiPt100) bzw. 20 nm Ti und 4 nm Pt (TiPt4) auf p⁺-Silizium untersucht. Die Konzentrationsabhängigkeit ist von Interesse, um entscheiden zu können, ob die Schichten im gewünschten Konzentrationsbereich einsetzbar sind und die Sensitivität ausreichend groß ist. Eine mögliche Abhängigkeit der Sensorsignale und Adsorptions- bzw. Desorptionsgeschwindigkeiten von der Temperatur bedeutet für eine Sensoranwendung neben der Querempfindlichkeiten und dem Feuchtigkeitseinfluss einen dritten und zusätzlichen Parameter der für die Bestimmung der Gaskonzentration berücksichtigt werden muss.

3.3.5.1 TiPt100

Da die Signale mit dem TiPt100 selbst bei langen Beaufschlagungszeiten nicht in ein Gleichgewicht gelangen und das Ansprechen auf Wasserstoff sehr schnell verläuft, wurden die Zeiten für die „Gas ein“-Phase verkürzt. In der nachfolgenden Abb. 3.27 ist die Reaktion von 100 nm Pt auf 1 vol% Wasserstoff bei RT und 0 % r. F. während einer 2/120 Mess-Sequenz gezeigt. Die Beaufschlagungszeit beträgt dabei 2 Minuten, die Spülzeit 2 Stunden.

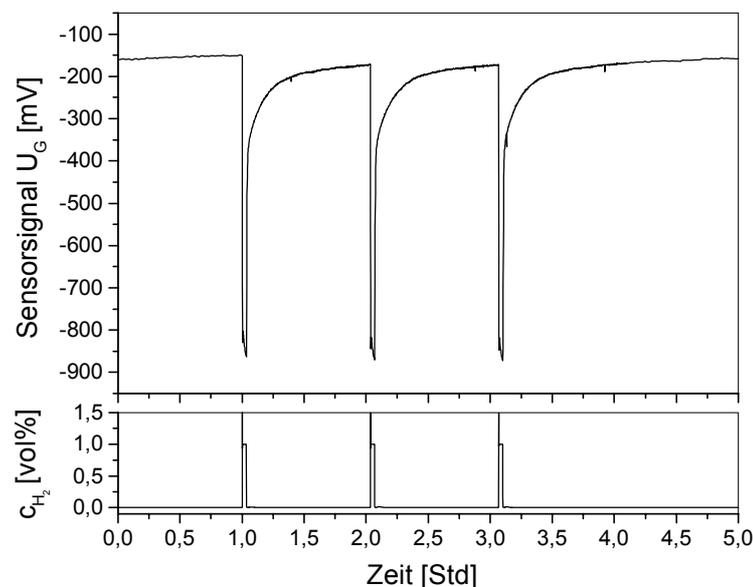


Abbildung 3.27: Sensorsignal von TiPt100 auf 1 % Wasserstoff bei RT und 0 % r. F. Die Gasbeaufschlagungszeiten sind 2 Minuten, die Spülzeiten 2 Stunden

Die zweistündige Spülzeit ist ausreichend, die Grundlinie fast vollständig wieder zu erreichen. Diese ist bemerkenswert stabil und ohne wesentlicher Drift. Gleiches gilt für die Sensorsignale, die bei dieser niedrigen Temperatur vermutlich durch einen langsam vor sich gehenden Adsorptionsprozess bestimmt werden. Innerhalb der Mess-Sequenz weichen die einzelnen Werte nur um etwa 3 % voneinander ab. Diese Angabe entspricht weitgehend denen aus anderen Messungen mit verschiedenen Konzentrationen, so dass bei Raumtemperatur ein sicheres, schnelles und reproduzierbares Erkennen von Wasserstoff gewährleistet ist. Das Angeben eines Absolutwertes ist unter den gegebenen Umständen, also mit den langen Adsorptionszeiten, schwierig, da z. B. bei einer Konzentration von 2 vol% H₂ das Sensorsignal zwischen 10 Minuten und 60 Minuten Beaufschlagung um etwa 100 mV zunimmt, was einer Differenz von etwa 12 Prozent zum 10-Minuten-Signal bedeutet.

Erwartungsgemäß ist das Adsorptionsverhalten durch Erhöhung der Temperatur signifikant beeinflusst. In Abbildung 3.28 ist der Vergleich zwischen den 3. Pulsen aus einer 2/120 Mess-Sequenz bei Temperaturen von 30, 50 sowie 100 °C und 2 vol% Wasserstoffbeaufschlagung dargestellt.

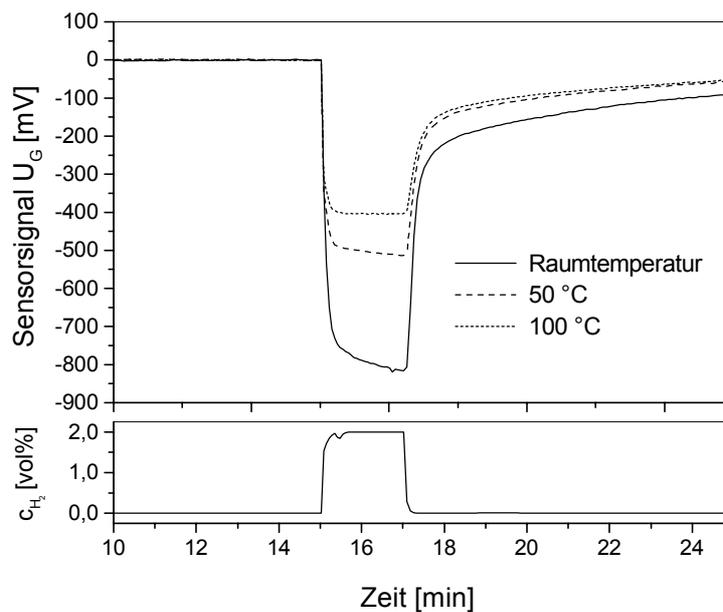


Abbildung 3.28: Vergleich der 3. Pulse in der 2/120 Mess-Sequenz bei den Sensortemperaturen von RT, 50 °C und 100 °C. Zwei Effekte sind zu erkennen: Abnahme der Signalthöhe und schnelleres Erreichen des Gleichgewichts mit höherer Temperatur

Wie aus dieser Darstellung zu sehen ist, hat die Temperaturerhöhung zweifachen Einfluss auf die LaborFET Signale: Erstens nimmt die Signalthöhe mit steigender Temperatur deutlich ab und zweitens verschwindet das langsame Erreichen des Gleichgewichtswertes zunehmend! Das Erreichen von 90 % des Maximalsignals innerhalb der ersten 60 Sekunden ist jedoch ein gemeinsames und von der Temperatur unabhängiges Merkmal aller Messungen.

Die bei hohen Temperaturen verkleinerten Sensorsignale entsprechen den Erwartungen, nach denen sich das Reaktionsgleichgewicht zunehmend in Richtung Desorption verschiebt (siehe dazu Abschnitt 4.1). Anhand des zeitlichen Signalverlaufes ist bei tiefen Temperaturen, in der Nähe der Raumtemperatur, ein sich nur langsam einstellendes Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Gasphase zu verzeichnen. In Kontrast dazu ist dieser Vorgang bei 100 °C nahezu augenblicklich abgeschlossen. Außerdem zeigt der direkte Vergleich eine von der Temperatur unabhängige und sehr schnelle Reaktion des LaborFET in den ersten 15 Sekunden nach Gasbeaufschlagung. Messungen mit langen Gasbeaufschlagungszeiten bis 40 Minuten verdeutlichen die Unterschiede (Abb. 3.29). Das bei hohen Temperaturen sofort erreichte Gleichgewicht ist sehr stabil und bleibt selbst über eine Zeitspanne von 40 Minuten ohne nennenswerte Drift erhalten. Die beobachteten Unterschiede könnten durch eine Temperaturabhängigkeit der für die Adsorption bestimmenden Aktivierungsenergien erklärt werden.

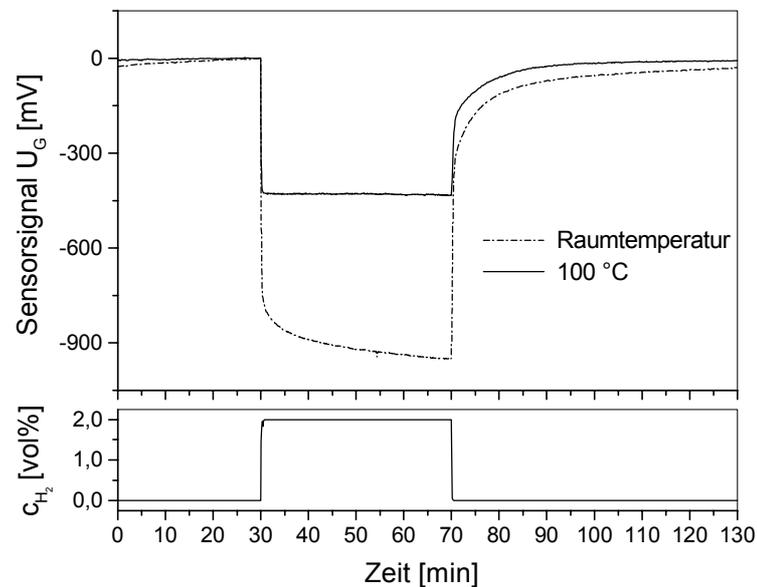


Abbildung 3.29: Vergleich der Feldeffekt-Signale von TiPt100 für eine Beaufschlagungszeit von 40 Minuten und Temperaturen von RT sowie 100 °C bei 0 % r. F.

Für eine Sensoranwendung bedeutet das die Möglichkeit einer schnellen und über längere Zeit stabile Auswertung von Wasserstoffkonzentrationen, die es ermöglicht auch Absolutwertangaben zu machen. Dabei ist man jedoch auf stationäre Sensorapplikationen eingeschränkt, da eine aktive Heizung des Sensors notwendig ist und damit die Forderung nach einem geringem Energieverbrauch des Sensors nicht mehr erfüllt werden kann.

Sowohl für niedrige als auch für hohe Temperaturen (25 – 30 °C, etwa 100 °C) ist die Sensorreaktion als Funktion der Wasserstoffkonzentration in Abbildung 3.30 dargestellt. Die Gasbeaufschlagungszeiten für diese Messungen betragen jeweils 2 bzw. 10 Minuten, gefolgt von einer 120 Minuten langen Spülphase. Die Messungen erfolgten unter trockenen Bedin-

gungen, wobei die Konzentration um über drei Größenordnungen variiert wurde. In der Abbildung sind die jeweiligen Mittelwerte aller gefundenen Sensorreaktionen angetragen. Aufgrund der oben angesprochenen Vorgänge, handelt es sich bei den angegebenen Konzentrationsabhängigkeiten um Nichtgleichgewichtswerte im Fall der RT-Messungen und Gleichgewichtsisothermen im Falle der hohen Temperaturen. Für die Isothermen bei RT wird daher eine Parallelverschiebung in Richtung höherer Werte erwartet. Aufgrund der extrem langen Zeiten die zur Erlangung eines vollständigen Gleichgewichts nötig sind, wurde auf diese Messungen verzichtet. In der halblogarithmisch gewählten Darstellung lassen sich die Werte beider Versuchsreihen durch je eine Gerade anpassen. Der Adsorptionsmechanismus folgt somit einem logarithmischen Zusammenhang.

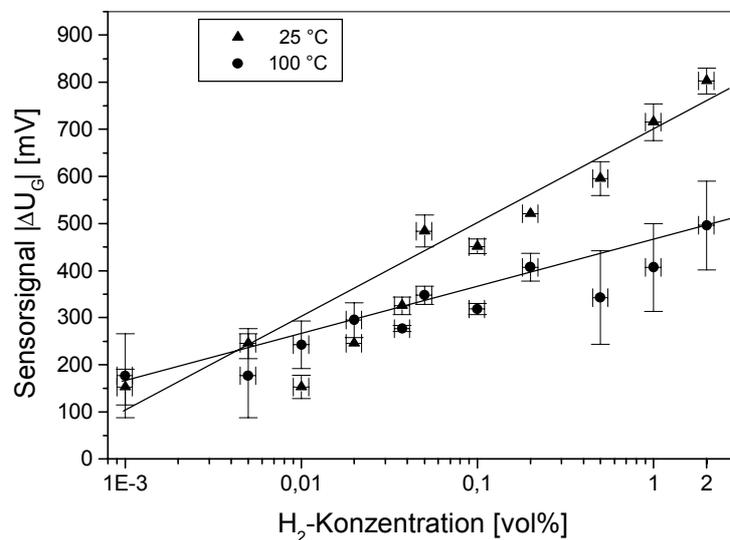


Abbildung 3.30: Wasserstoffkonzentrationsabhängigkeit des Sensorsignals mit TiPt100 bei RT und 100 °C unter trockenen Bedingungen

Da dieser unter anderem von nur einem Adsorptionsplatztyp ausgeht und die oben angegebenen Messungen zumindest einen Wechsel von einem langsamen Typ (bei RT) zu einem anderen, schnellen (bei höheren Temperaturen) erwarten lassen, kann von einem wesentlich komplexeren Zusammenhang ausgegangen werden. Ebenfalls bekräftigt wird dies durch die verschiedenen Steigungen der Geraden, in denen sich die verschiedenen Aktivierungsenergien der Adsorption bei den jeweiligen Temperaturen ausdrückt. Dies muss bei einer theoretischen Beschreibung der Adsorptionsvorgänge berücksichtigt werden, wodurch eine geschlossene Darstellung nicht mehr möglich ist.

3.3.5.2 TiPt4

Ebenfalls wie bei TiPt100 sind die Reaktionen von TiPt4 auf Wasserstoff voll reversibel und zeigen stabile Signale bezüglich der Baseline und während der Gasbeaufschlagung. In Abbildung 3.31 werden die Reaktionen von TiPt4 während 10 Minuten langer Beaufschlagung von 2 vol% Wasserstoff bei den verschiedenen Temperaturen 25 °C, 50 °C und 100 °C unter trockener Atmosphäre verglichen. Wie bei der dickeren Schicht zeigen sich auch hier Temperaturabhängigkeiten der Signalhöhen: mit zunehmender Temperatur verringern sich die Sensor-signalhöhen. Vergleicht man die relativen Veränderungen der Signalhöhen beider Schichten, so scheint die Signalabnahme im Fall der dünneren mit etwa 30 % etwas kleiner auszufallen als im Fall von TiPt100, wo sich das Signal um fast 40 % verringert. Besonders augenscheinlich ist jedoch der Unterschied der beiden Schichten in Bezug auf den zeitlichen Signalverlauf bei Raumtemperatur.

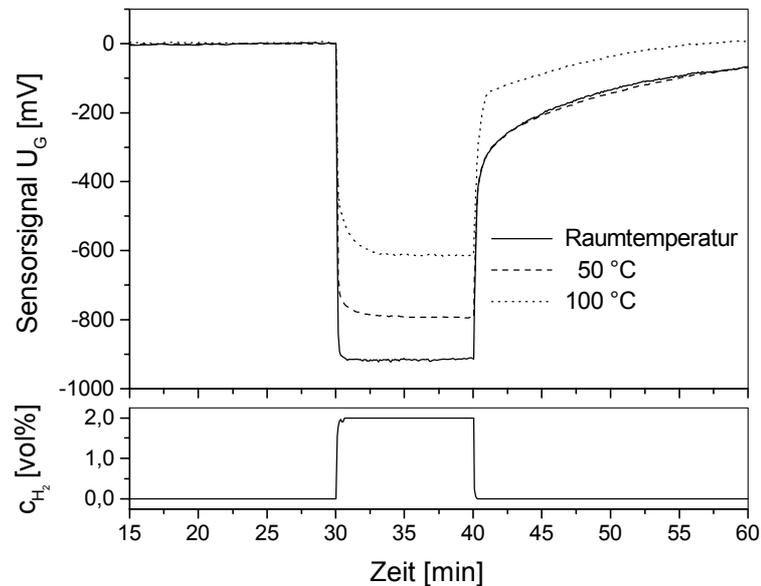


Abbildung 3.31: Vergleich der Reaktionen von TiPt4 auf 2 vol% H_2 bei Schichttemperaturen von RT, 50 °C und 100 °C. Die Signalhöhe reduziert sich mit zunehmender Temperatur

Im Vergleich zu Abb. 3.28 kann jetzt ein wesentlich beschleunigtes Erlangen der Sättigung beobachtet werden. Dies bedeutet ein Erreichen des Gleichgewichtes zwischen sensitivem Material und Umgebung binnen kurzer Zeit und unabhängig von der Temperatur. Wie anhand Abb. 3.32 gesehen werden kann, ist dieses Gleichgewicht bei Raumtemperatur selbst über einen längeren Zeitraum von 40 Minuten Gasbeaufschlagung stabil und nahezu driftfrei.

Messungen der Konzentrationsabhängigkeit bei RT sowie 100 °C und trockenem Gas führten zu den in Abb. 3.33 dargestellten Zusammenhängen. Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte verschiedener Messungen nach Erreichen der Sättigung. Im Gegensatz zu den mit TiPt100 gefundenen logarithmischen Verlauf, ist jetzt ein exponentieller Zusammenhang zu

finden. Darüber hinaus verlaufen die beiden Kurven parallel zueinander, ohne sich zu schneiden. Dies indiziert wiederum unterschiedliche und schichtspezifische Vorgänge während der Adsorption. Da sich diese nur in der Dicke unterscheiden, sind die Differenzen offenbar dort zu suchen. In Abschnitt 4.2.1 wird auf dieses Phänomen näher eingegangen.

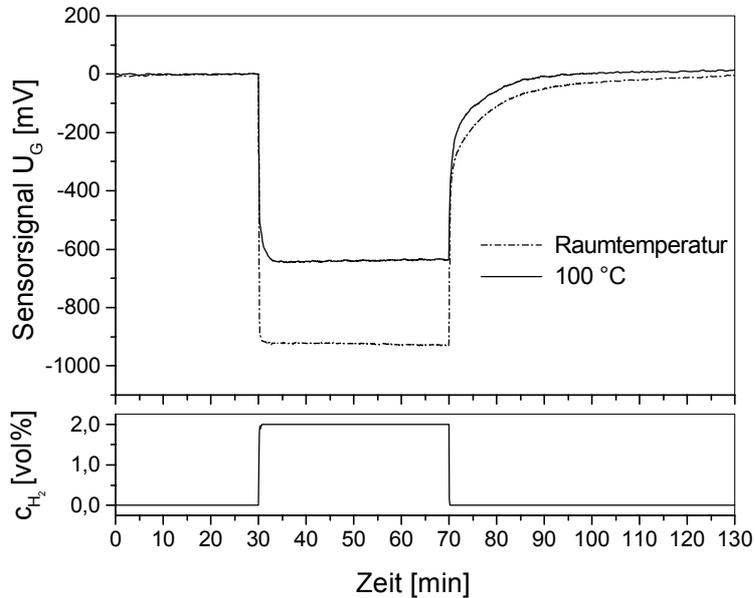


Abbildung 3.32: Vergleich des Signalverlaufs von TiPt4 für eine lange Beaufschlagungszeit von 40 Minuten bei Temperaturen von RT und 100 °C unter trockenen Bedingungen

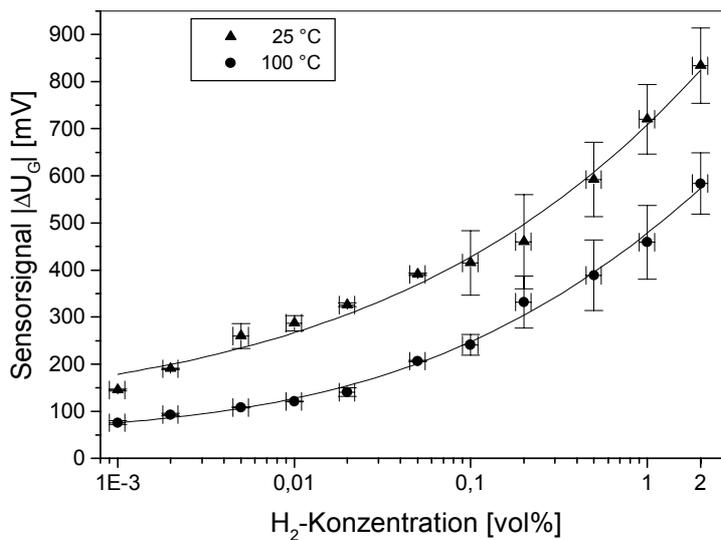


Abbildung 3.33: Wasserstoffkonzentrationsabhängigkeit des Sensorsignals mit TiPt4 bei RT und 100 °C unter trockenen Bedingungen

3.3.6 Reaktionsgeschwindigkeit

Außerordentlich wichtig für die Erkennung von Wasserstoffleckagen und Vermeidung von möglichen Explosionen ist das unmittelbare Ansprechen des Sensors auf plötzlich auftretende gefährliche Gaskonzentrationen. Dazu ist es notwendig, die Ansprechzeiten eines Sensors zu kennen. Üblicherweise werden dazu die Zeit bis zum Erreichen von 90 % der jeweiligen maximalen Sensorsignals, die sogenannte t_{90} -Zeit, bei einer bestimmten Gaskonzentration angegeben. Um diese Zeit ermitteln zu können, wurden Messungen mit dem Feldeffektaufbau und maximaler Zeitauflösung durchgeführt. Abbildung 3.34 zeigt eine typische Messung mit TiPt100 bei Raumtemperatur und Beaufschlagung von 1 vol% Wasserstoff. Die Messrate beträgt dabei 5 Sekunden.

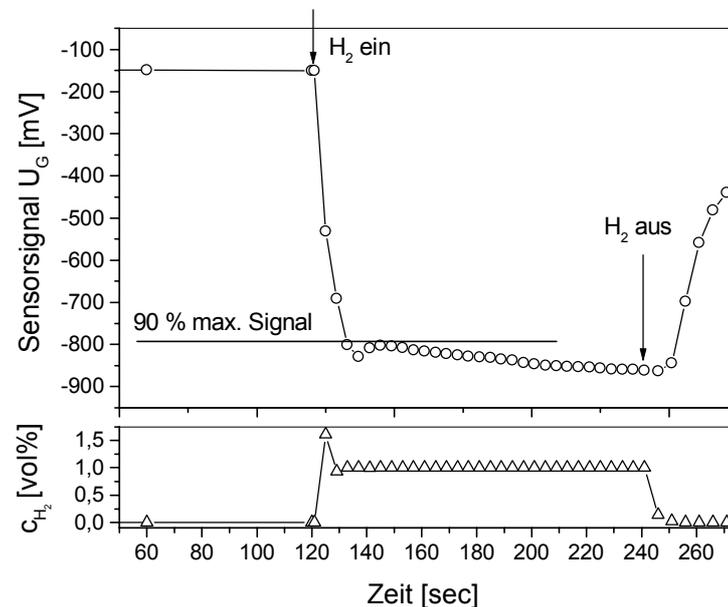


Abbildung 3.34: LaborFET-Signal von TiPt100 auf 1 % H₂ bei 30 °C und 0 % r. F. Die Messrate beträgt 5 Sekunden. Waagerechte Linie: 90 % U_{Gmax} . Die Pfeile markieren den Zeitpunkt für das Ein- bzw. Ausschalten des Wasserstoffs

Die offenen Kreise markieren bei dieser Abbildung die einzelnen Messwerte. Wie man erkennen kann, folgt das Messsignal dem Einschwingverhalten des H₂-MFC. 90 % der maximalen Signalthöhe, gekennzeichnet durch die waagerechte Linie, sind innerhalb der ersten drei Messpunkte nach Gasbeaufschlagung (linker Pfeil) erreicht. Damit ist die gemessene t_{90} -Zeit etwa 15 Sekunden. Zieht man eine verzögertes Anknunft der eingestellten Gaskonzentration, verursacht durch die Gasleitungslängen bis zur Messkammer, die Totvolumen der Ventile und Regler sowie das Volumen der Messkammer, in Betracht, so ist die t_{90} -Zeit um diese Gaswechselzeit verkürzt. Diese kann mit einer angenommenen Zuleitungslänge von 1 m, einem Leitungsdurchmesser von 5 mm und dem eingestellten Gasfluss von 200 ml/min zu etwa 6 Sekunden abgeschätzt werden. Dieser Wert stimmt auch mit der Beobachtung einer verzöger-

ten Schichtreaktion nach Ausschalten des Testgases überein. Wie oben gezeigt, beginnt das Signal erst zwischen 5 und 10 Sekunden nach dem Ausschaltzeitpunkt (rechter Pfeil) merklich abzusinken. Mit dieser Abschätzung kann die t_{90} -Zeit zu kleiner 10 Sekunden angegeben werden. Mit steigender Temperatur verkürzt sich die Reaktionszeit. Bei Temperaturen um 100 °C konnten Zeiten zwischen 5 und 10 Sekunden gemessen werden. Zusammen mit der abgeschätzten Gaswechselzeit kann in diesem Fall die t_{90} -Zeit zu kleiner 5 Sekunden angegeben werden.

3.3.7 Querempfindlichkeiten

Neben den Reaktionen auf das Zielgas Wasserstoff ist besonders wichtig, welche Empfindlichkeiten des Sensors gegenüber eventuell auftretende Quergase zu erwarten sind. Dabei spielt sowohl die Aussage über die Signalhöhe bei Beaufschlagung eines Quergases als auch eine mögliche Verringerung oder gar Unterdrückung, also eine Vergiftung des Sensors, der H_2 -Sensitivität durch das zusätzlich beaufschlagte Gas eine Rolle. Damit möglichst realitätsnahe Aussagen bzgl. des Sensors gemacht werden können, wurden die Querempfindlichkeitsmessungen anstatt mit der Kevinsonde mit der Feldeffekt-Methode vermessen. Die Art und Konzentration der zu erwartenden Quergase ist abhängig von der vorgesehenen Anwendung und des Einsatzortes für den Sensor. Wegen der nicht zu überblickenden Mannigfaltigkeit der möglichen Gase und deren Gemische, stellt die Untersuchung aller erdenklichen Querempfindlichkeiten im Labormaßstab ein unmögliches Unterfangen dar. Aus diesem Grund haben wir uns auf folgende und in der Umwelt vorkommende Gase konzentriert: 100 ppm Stickstoffdioxid, 1000 ppm Kohlenmonoxid, 1 ppm Chlorgas, 100 ppm Schwefeldioxid und 70 ppm Ammoniak. Die Konzentrationen wurden dabei bewusst höher als der zugehörige MAK-Wert gewählt, um damit die schlechtest mögliche Situationen in Betracht ziehen zu können.

Die Messungen wurden bei 0 % relativer Luftfeuchtigkeit und bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. TiPt100 ist bei 100 °C und TiPt4 sowohl bei 100 °C als auch bei RT getestet worden. Gemessen wurde mit der 40/40 Mess-Sequenz wie sie üblicherweise bei den Kelvinsondenmessungen verwendet wurden. Die Mittelwerte aus den drei Sensorreaktionen der 40/40 Mess-Sequenz sind in Abb. 3.35 dargestellt. Wie man sieht, gibt es auf jedes Gas eine Reaktion des Sensors. Die gefundenen Signalhöhen sind mit Ausnahme von CO und NH_3 kleiner als 100 mV. Eine recht ausgeprägte Querempfindlichkeit existiert gegenüber CO, die sich bei Verwendung von TiPt4 noch signifikant auf ca. 550 mV erhöht. Vergleicht man jedoch die verwendete Konzentration mit dem MAK-Wert von 30 ppm, so kann davon ausgegangen werden, in realen Anwendungen auf CO induzierte Sensorsignale von etwa einem 30stel des Wertes für 1000 ppm CO zu treffen. Positiv ist auch die Reduzierung der hohen Querempfindlichkeiten von Kohlenmonoxid und Ammoniak bei niederen Temperaturen. Da

bei allen Gasen mit erhöhten Konzentrationen gearbeitet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die zu erwartenden Signale bzgl. der getesteten Störgase kleiner als 50 mV sind.

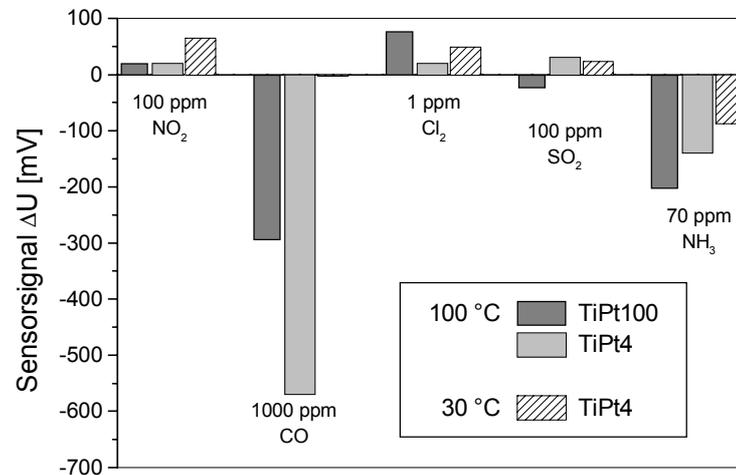


Abbildung 3.35: Die Querempfindlichkeiten von TiPt100 und TiPt4 bei Schichttemperaturen von 100 °C (dunkel) bzw. 30 °C (hell und schraffiert) unter trockener Atmosphäre. Prüfgase: 100 ppm NO₂, 1000 ppm CO, 1 ppm Cl₂, 100 ppm SO₂ und 70 ppm NH₃

Zusätzliche Messungen, bei denen im Anschluss an die Störgasbeaufschlagung die Sensorreaktion auf eine Wasserstoffkonzentration von 2 vol% aufgezeichnet werden, dienen zur Beurteilung einer möglichen Vergiftung der sensitiven Schicht. Dabei liegt zwischen der Beaufschlagung des Quergases und dem Wasserstoff eine Spülphase von 10 Stunden. TiPt100 wird bei 100 °C und TiPt4 bei 100 °C sowie RT jeweils mit der 40/40 Mess-Sequenz unter trockenen Bedingungen gemessen. Die daraus erhaltenen Mittelwerte der Feldeffekt-Signale bzgl. Wasserstoffbeaufschlagung sind in den Abbildungen 3.36, 3.37 und 3.38 gezeigt. Neben diesen Werten sind in den Bildern die Mittelwerte der Signalhöhen für 2 vol% H₂ aus den Messungen ohne vorherige Quergasbeaufschlagung als waagerechte Markierung eingezeichnet. Wie anhand der Darstellungen abgelesen werden kann, ist bei keinem der verwendeten Testgase eine Unterdrückung der Wasserstoffsensitivität festzustellen. Im Fall des TiPt100 ist ein Rückgang um etwa 15 % des H₂-Signals nach NO₂ Beaufschlagung zu verzeichnen. CO und Cl₂ haben keinerlei Wirkung auf die Signalhöhe wohingegen sich nach SO₂ und NH₃ die Signalhöhe mit 30 bis 40 % drastisch erhöht.

Für das dünne TiPt4 ist hingegen nur nach NH₃ eine Verringerung des H₂-Signals erkennbar. Diese fällt mit einer Abweichung um etwa 25 % vom Mittelwert recht deutlich aus. SO₂ zeigt hier im Gegensatz zur Reaktion mit TiPt100 keinen Einfluss und nach NO₂, CO sowie Cl₂ ist das Sensorsignal bis zu 20 % erhöht. Kaum nennenswerte Abweichungen zum Mittelwert können bei Raumtemperatur nach Beaufschlagung von NO₂ und Cl₂ verzeichnet werden.

Dramatische Verringerungen um bis zu 40 % gibt es jedoch nach Beaufschlagung der Gase CO, SO₂ und NH₃. Der Grund für die beobachteten Einflüsse ist nicht bekannt. Jedoch kann wie zuvor bei den Querempfindlichkeiten angenommen werden, dass bei Anwendung von anwendungsnahen und damit kleineren Konzentrationen in der Größenordnung des MAK-Wertes auch diese Effekte kleiner als beobachtet ausfallen sollten.

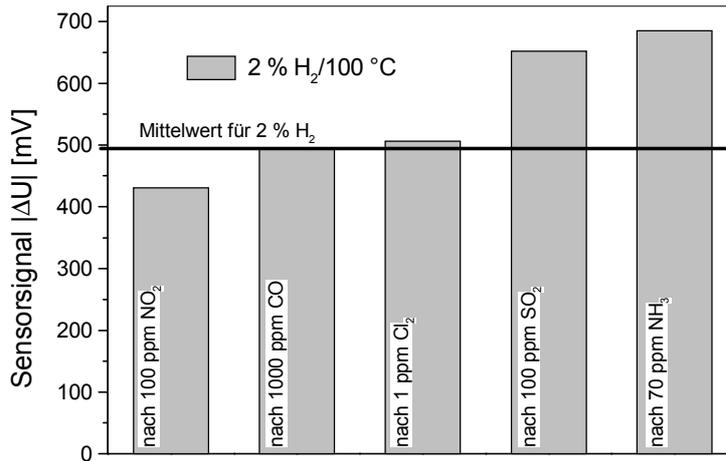


Abbildung 3.36: Signalthöhen von TiPt100 auf 2 vol% H₂ nach den Querempfindlichkeitsmessungen mit den angegebenen Gasen bei 100 °C und trockener Atmosphäre

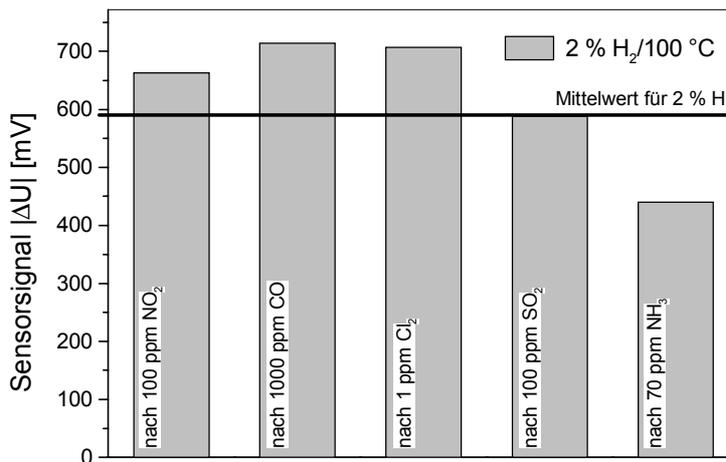


Abbildung 3.37: Signalthöhen von TiPt4 auf 2 vol% H₂ nach den Querempfindlichkeitsmessungen mit den angegebenen Gasen bei 100 °C und trockener Atmosphäre

Damit ist nur eine Abweichung der H₂-Signalhöhen im Prozentbereich und keinerlei dauerhafte Vergiftung der sensitiven Schicht zu erwarten.

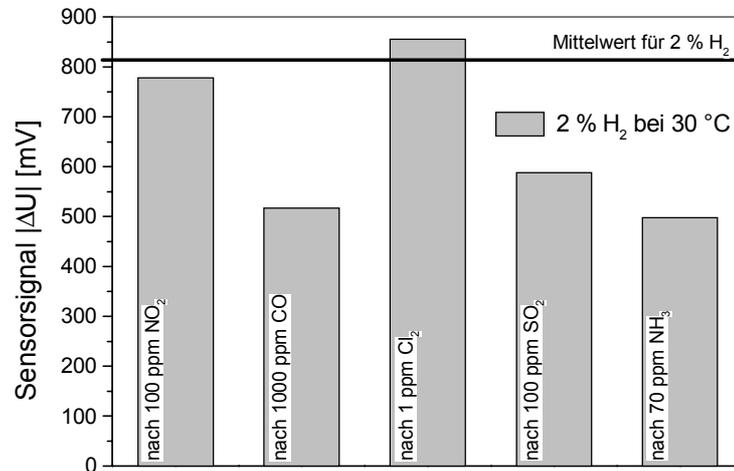


Abbildung 3.38: Signalhöhen von TiPt4 auf 2 vol% H₂ nach den Querempfindlichkeitsmessungen mit den angegebenen Gasen bei 30 °C und trockener Atmosphäre

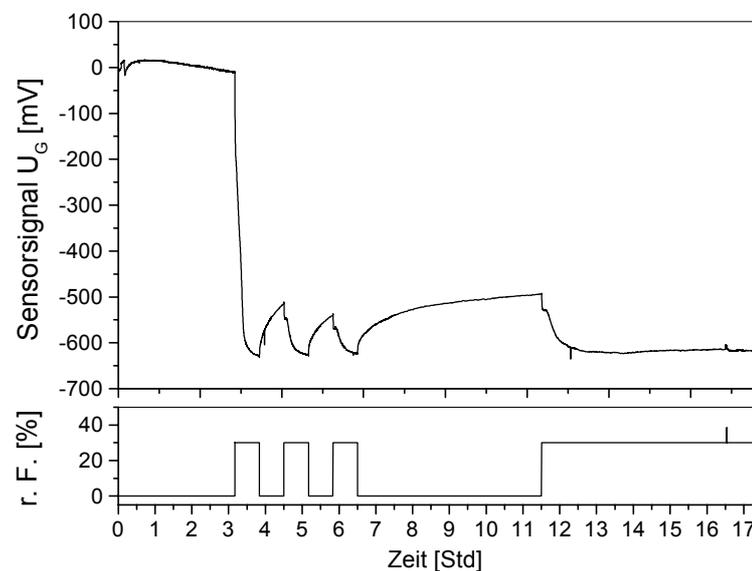


Abbildung 3.39: LaborFET-Signal von TiPt100 bei ca. 100 °C unter Beaufschlagung von 30 % r. F. mit der 40/40 Mess-Sequenz und Dauerbeaufschlagung

Neben den eben erwähnten Testgasen wurde ein Test mit befeuchtem Trägergas durchgeführt. Dabei wird über den Testgas MFC synthetische Luft mittels eines Bubblers angefeuch-

tet. Mit der 40/40 Mess-Sequenz wurde eine relative Feuchte von 30 % beaufschlagt und Änderung der Sensorbaseline gemessen.

Abb. 3.39 zeigt eine typische Messung an TiPt100 bei einer LaborFET-Temperatur von ca. 100 °C. Wie man sehen kann, folgt auf die Erstbeaufschlagung von 30 % r. F. ein anfänglicher Sprung der Baseline von ca. -600 mV. In den nachfolgenden Zyklen ist die Signalhöhe von durchschnittlich -118 mV wesentlich kleiner. Die beobachtete Desorption ist außerordentlich langsam. Nach 5 Stunden trockener synthetischer Luft geht die Sensorbaseline nur um etwa +100 mV zurück. Erneutes Verabreichen von 30 % r. F. resultiert in einer wiederholten Verringerung der Baseline um etwa -100 mV. Dieser Wert wird dann sehr stabil gehalten. TiPt4 verhielt sich ähnlich, jedoch sind die Reaktionen bei Erstbeaufschlagung mit -342 mV merklich geringer. Auch die durchschnittlichen Signalhöhen von -85 mV der nachfolgenden Zyklen fallen merklich niedriger aus. Dieser Test zeigt, dass sich die Oberfläche unter Einwirkung von Feuchtigkeit stark ändert. Da sich während der Beaufschlagung von Feuchtigkeit stabile Verhältnisse einstellen und vom Wasserstoff keine Wechselwirkungen mit physisorbierten molekularen Wasser erwartet werden, wird die hier beobachtete dramatische Auswirkung auf die Baseline für den eigentlichen Sensor als nicht einschränkend beurteilt. Nähere und fundierte Aussagen dazu sind jedoch erst nach Messung der Wasserstoffsensitivität unter definierten feuchten Bedingungen möglich. Diese werden mit einem komplett aufgebauten H₂FET durchgeführt und im Kapitel 6 vorgestellt.

3.3.8 Fazit

Sowohl die Messungen mit der Kelvinsonde als auch die mit dem LaborFET zeigen die Funktionalität von Platin als sensitive Schicht zur Detektion von Wasserstoffkonzentrationen zwischen 10 ppm und 2 vol%. Dabei weisen Proben, deren gassensitive Platinschicht direkt auf dem Trägermaterial Silizium abgeschieden sind, sekundäre Reaktionen auf. Das bedeutet, dass das wasserstoffinduzierte Sensorsignal eine zweite Komponente mit entgegengesetztem Vorzeichen enthält. Dadurch wird die Signalhöhe verkleinert bzw. eine Drift des Sensors verursacht. Dieser Effekt tritt im Vergleich zur eigentlichen, primären Sensorreaktion verzögert auf. Mit steigender Temperatur verkürzt sich jedoch die Zeit bis zum einsetzen dieser Verzögerung. Darum wird angenommen, dass ein Diffusionsvorgang maßgeblich an der beobachteten Reaktion beteiligt ist. Vermutlich diffundiert der Wasserstoff durch das Platin an die innere Grenzfläche zwischen dem Platin und dem Silizium. Dort erfolgt eine Reaktion, die die beobachteten Einflüsse auf das Sensorsignal auslöst. Mit einer dünnen Pufferschicht aus Titan zwischen dem Platin und dem Silizium kann der Effekt vermieden werden. Dies bestätigen Versuche an so gepufferten Platin-Schichten verschiedener Dicke (TiPt4 - 4 nm Platin auf 20 nm Ti, TiPt100 - 100 nm Platin auf 20 nm Ti).

Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 100 °C und Wasserstoffkonzentrationen, die größer als 0,1 vol% sind, unterscheiden sich die Signalhöhen von TiPt4 und TiPt100 kaum. Bei klei-

neren Konzentrationen und hohen Temperaturen sind die Signalhöhen von TiPt4 durchwegs kleiner.

Eine Analyse der Signalformen bei unterschiedlichen Temperaturen lassen bei diesen deutliche Unterschiede erkennen. Die dünne Schicht erreicht schon bei RT nahezu augenblicklich das Gleichgewicht zwischen Atmosphäre und Platin. Die Signalformen sind dementsprechend rechteckförmig. Beim TiPt100 erfolgt das Erreichen des Gleichgewichts nach anfänglicher und sehr schneller Reaktion nur langsam. Dessen ungeachtet konnte bei beiden Schichten die t_{90} -Zeit auf kleiner als 10 Sekunden abgeschätzt werden. Dieses Verhalten kann möglicherweise auf unterschiedliche Mechanismen deuten, die für die Reaktion mit Wasserstoff an beiden Schichten verantwortlich sind. Da sich die absoluten Signalhöhen beider Schichten nicht wesentlich unterscheiden und für die t_{90} -Zeiten ebenfalls nur geringe Unterschiede gefunden worden sind, muss jedoch von einem gemeinsam gültigen primären Reaktionsablauf ausgegangen werden. Die Unterschiede im Sättigungsverhalten können unter Umständen auf Diffusion von Wasserstoff durch die Dicke Platin hindurch, also in vertikaler Richtung, oder auf laterale Diffusion von Reaktionspartnern auf der Oberfläche des Platins verursacht sein. Im letzteren Fall wären wohl unterschiedliche Morphologien bzw. Adsorption-/Reaktionszentren für die Differenzen von Belang.

Für beide untersuchten Schichten bestehen Querempfindlichkeiten bzgl. der verwendeten Quergase (NO_2 , CO , Cl_2 , SO_2 und NH_3). Die sehr starke Reaktion von TiPt4 auf CO bei hohen Temperaturen verschwindet bei RT praktisch vollständig. Auch eine Vergiftung des Platins durch hohe Quergaskonzentrationen ist nicht aufgetreten. In der Praxis werden jedoch nicht so hohe Quergaskonzentrationen erwartet, wie sie für die Tests verwendet wurden. Aus diesem Grund kann für den H_2 Sensor nur von geringen Störsignalen durch Quergase ausgegangen werden.

Es kann zusammenfassend geschlossen werden, dass Platin in Verbindung mit Titan als Pufferschicht ein Material zur Verfügung steht, das in Verbindung mit Austrittsarbeits-Sensoren auf Basis des HSGFET zuverlässige Detektion von Wasserstoff über einen weiten Konzentrationsbereich möglich macht.

3.4 Abschließende Bewertung der Schichten

Für die Auswahl wasserstoffsensitiver Materialien ist Iridium, Palladium und Platin sowie mit Platin modifiziertes Iridium und Palladiumlegierungen (PdAg, PdNi) untersucht worden. Die genannten Materialien sind dazu als dünne Schichten auf dem Trägermaterial Silizium abgeschieden worden. Bei den daran durchgeführten Tests wird die Änderung der Schichtaustrittsarbeit bei Anwesenheit von Wasserstoff ermittelt. Die Messungen waren sowohl mit Hilfe der Kelvinsonde als auch dem sog. LaborFET durchgeführt worden. Die damit ermittelten Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden: Alle drei Materialien sowie deren Modifikationen sind gegenüber Wasserstoff sensitiv. Sie zeigen jedoch teilweise signifikante Unterschiede bzgl. der Reaktionsgeschwindigkeit, der Stabilität, der Signalhöhen, der Temperaturabhängigkeit etc. Aufgrund dieser Unterschiede wird die am geeignetsten erachtete Schicht ausgewählt.

Iridium besitzt zwischen 0,1 und 2 vol% H₂ eine nahezu lineare Konzentrationsabhängigkeit. Es zeichnet sich jedoch durch sehr lange Ad- bzw. Desorptionszeiten aus, so dass selbst nach 15-stündiger Gasbeaufschlagung keine Sättigung erreicht wird. Außerdem ist bei hohen Konzentrationen die Baseline nicht stabil. Die Schicht zeigt eine sekundäre Reaktion, wie sie auch bei direkt auf Silizium abgeschiedenen Platin beobachtet werden konnte.

Iridium, welches mit einer dünnen Schicht aus Platin modifiziert wurde (IrPt), reagiert sehr schnell auf den beaufschlagten Wasserstoff. Die Signale sind stabil und zeigen auch keine sekundären Reaktionen. Die Baseline bleibt damit stabil. Da jedoch davon ausgegangen werden kann, dass die jetzt beobachteten Signale maßgeblich von der Reaktion mit Platin stammen, wurde das in der beschriebenen Art und Weise hergestellte Iridium und IrPt als Sensor-material nicht weiter untersucht und der Hauptaugenmerk auf reines Platin gelenkt.

Einfach auf Silizium abgeschiedene dünne Palladiumschichten sind gegenüber hohen Wasserstoffkonzentrationen (> 1-2 vol%) mechanisch nicht stabil. Es bilden sich Blasen, die den Kristallverbund zerstören und die Schichten abbröckeln lassen. Mittels Palladiumlegierungen mit Silber (PdAg) und Nickel (PdNi) kann dieser Effekt so weit unterdrückt werden, dass bis Konzentrationen von 2 vol% H₂ keine Blasenbildungen beobachtbar sind. PdAg verändert aber unter der Wirkung der verwendeten Testgase sowohl seine Morphologie als auch seine Zusammensetzung an der Oberfläche. In der hier verwendeten Zusammensetzung ist dieses Material als Sensormaterial nicht geeignet. Hingegen bleibt PdNi sowohl gegenüber Wasserstoff als auch den verwendeten Quergasen stabil. Es reagiert auch bei Raumtemperatur schnell und vollständig reversibel auf Wasserstoff und hat damit ein sehr hohes Potential als gassensitive Schicht. Wegen des relativ aufwändigen (Herstellung in einem UHV-System über Verdampfung aus zwei Quellen, genaue Einstellung und Kontrolle der Schicht Stöchiometrie notwendig) und damit teuren Herstellungsprozesses ist auch dieses Material nicht weiter verfolgt worden.

Platin hat sich ebenfalls als Material mit sehr hohem Potential für die Sensoranwendung herausgestellt. Es liefert schnelle und voll reversible Signale. Wird es direkt auf Silizium abgeschieden, ist die Baseline nach langer Gasbeaufschlagung bzw. bei hohen Konzentrationen ähnlich wie bei Iridium nicht stabil. Dies kann mit einer dünnen Schicht aus Titan zwischen dem Platin und dem Trägermaterial Silizium verhindert werden. So modifiziert, kann man über einen weiten Temperaturbereich Wasserstoff zuverlässig nachweisen. Die Ansprechzeit eines damit ausgestatteten LaborFET liegt bei etwa 10 Sekunden. Durch Gaseinfluss bedingte mechanischen Veränderungen der Oberfläche konnten nicht beobachtet werden. Das Material ist wenig sensitiv gegenüber den angewendeten Quergasen und lässt auch keine Vergiftung durch diese erkennen. Aufgrund der Tatsache, dass nur ungemischte, in der Halbleiterindustrie standardmäßig verwendete Materialien und Abscheidemethoden zur Herstellung der Sensorschicht benötigt werden, wird dieses Material/Materialsystem als gassensitive Schicht favorisiert. Neben der Funktionalität ist damit auch eine kostengünstige und standardisierbare Herstellung gewährleistet.

4 Diskussion der Reaktionsmechanismen

Im vorliegenden Kapitel werden die Reaktionsmechanismen, die in Zusammenhang mit der Adsorption von Wasserstoff an den Oberflächen der getesteten Materialien ablaufen, diskutiert, den gesammelten Ergebnissen gegenübergestellt und, wo möglich, modelliert. Als für die Detektion von Wasserstoff favorisiertes Material wird daher speziell auf die am Platin beobachteten Mechanismen eingegangen. Es werden Erklärungen gegeben für den Einfluss der Temperatur auf die Konzentrationsabhängigkeit und die bei TiPt100 sowie TiPt4 beobachteten Signalformen. Als Konzentrationsabhängigkeit wird dabei das Sensorsignal in Abhängigkeit von der Gaskonzentration bezeichnet. Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, ist das Sensorsignal ein direktes Maß für die adsorptionsbedingte Austrittsleistungsänderung des gassensitiven Materials und damit dem Bedeckungsgrad.

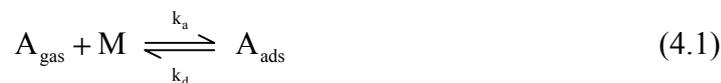
Da die Konzentrationsabhängigkeiten bei jeweils konstanten Temperaturen gemessen werden, entsprechen diese den sogenannten Isothermen. In der Literatur wurden jedoch Hinweise darauf gefunden, dass die Austrittsleistung und der Bedeckungsgrad im Falle von Platin nicht direkt proportional sind [98]. Aus diesem Grund wird nachfolgend immer von der Konzentrationsabhängigkeit gesprochen.

Ebenfalls erörtert wird die bei den direkt auf Silizium abgeschiedenen Materialien Iridium und Platin beobachteten sekundären Reaktionen.

4.1 Temperaturverhalten der Konzentrationsabhängigkeit

Sowohl für TiPt100 als auch TiPt4 zeigen die Konzentrationsabhängigkeiten einen starken Einfluss der Temperatur. Die Signalhöhen werden in beiden Fällen mit steigender Temperatur kleiner (siehe Abb. 3.28 und 3.31). Dieser Umstand lässt sich anhand der Adsorptionsisothermen nach Langmuir wie folgt erklären:

Unter der Annahme N identischer Adsorptionsplätze M , die von nur einem Molekül A belegt werden können und die sich nicht gegenseitig beeinflussen, lässt sich das dynamische Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption durch



beschreiben. k_a und k_d sind die zur Adsorption bzw. Desorption gehörigen Geschwindigkeitskonstanten. Über die zugehörigen Reaktionsraten sowie deren Gleichheit im Falle eines erreichten Gleichgewichts, kann der Bedeckungsgrad Θ als Funktion des Partialdruckes P des beaufschlagten Gases wie folgt dargestellt werden [99]:

$$\Theta = \frac{bP}{1 + bP}. \quad (4.2)$$

Hier steht b für den Quotienten aus den beiden Geschwindigkeitskonstanten:

$$b = \frac{k_a}{k_d}. \quad (4.3)$$

Zur Veranschaulichung der Auswirkung von b auf die Form und Lage der Adsorptionsisotherme, wird diese anhand Glg. 4.2 graphisch dargestellt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.1 für drei verschiedene Werte von b gezeigt. Die drei Fälle repräsentieren die Verschiebung des Gleichgewichts der in Glg. 4.1 dargestellten Reaktion von der adsorptionsdominierten rechten Seite ($b = 2$) nach links ($b = 0,5$), wo die Desorption vorherrscht. Wie man sieht, wird die Isotherme mit kleiner werdendem b zunehmend flacher. Die Abbildung beschreibt das qualitative Verhalten der Adsorption als Funktion der Temperatur, wie es im Fall des TiPt gefunden wurde und daneben auch für andere Übergangsmetalle wie Nickel und Kupfer in der Literatur beschrieben wird [100, 101].

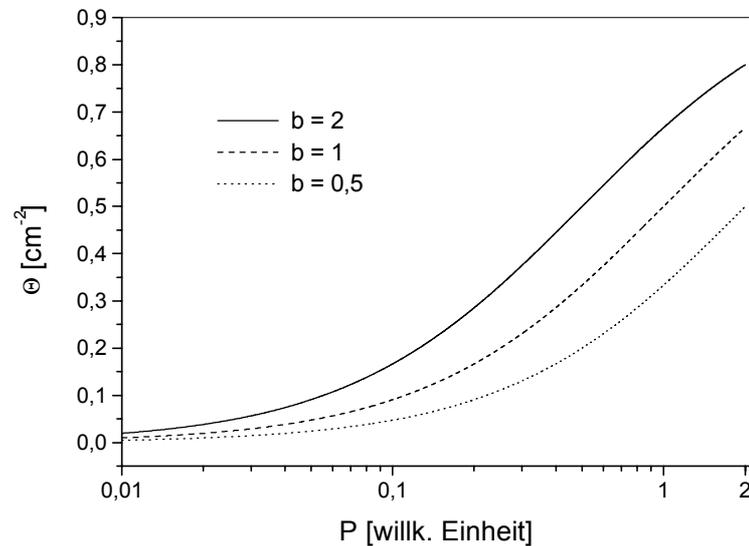


Abbildung 4.1: Darstellung der Langmuir Isotherme (Glg. 4.2) für drei verschiedene Werte von b : $b = 2 \rightarrow k_a > k_d$, $b = 1 \rightarrow k_a = k_d$, $b = 0,5 \rightarrow k_a < k_d$

Die Geschwindigkeitskonstanten sind ihrerseits temperaturabhängig und folgen lt. Arrhenius dem Zusammenhang [102]:

$$k_{a/d} = A_{a/d} \exp\left(-\frac{W_{a/d}}{R \cdot T}\right). \quad (4.4)$$

$W_{a/d}$ sind die Aktivierungsenergien und $A_{a/d}$ entsprechend die Vorfaktoren für die Adsorption bzw. Desorption. R steht für die universale molare Gaskonstante. Damit ist auch die Konstante b temperaturabhängig. Da sich der Vorfaktor $A_{a/b}$ aus dem Haftkoeffizienten σ und Zahl der Stöße Z pro cm^2

$$Z = \sqrt{2\pi mkT} \quad (4.5)$$

mit der Oberfläche zusammensetzt (k = Boltzmannkonstante, m = Masse der Gasmoleküls) kann b folgendermaßen beschrieben werden:

$$b = c T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{W_a - W_d}{R \cdot T}\right) \quad (4.6)$$

Die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien von Adsorption und Desorption entspricht der bei der Reaktion mit der Oberfläche freiwerdenden Reaktionsenthalpie ΔH :

$$\Delta H = (W_a - W_d). \quad (4.7)$$

Da bei Adsorption die Entropie genau wie die freie Energie [103] kleiner wird, ist ein solcher Prozess immer exotherm, ΔH somit negativ. Dies entspricht dem von Le Chatelier und Braun formulierten Prinzip des kleinsten Zwanges [104]. Als Folge davon wird b mit steigender Temperatur und damit die adsorbierte Wasserstoffmenge kleiner. Auf diese Weise ist das gefundene Temperaturverhalten der Wasserstoffkonzentrationsabhängigkeit der verwendeten TiPt-Schichten qualitativ beschreibbar: Die mit zunehmender Temperatur abnehmenden Sensorsignale sind eine Folge der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts (siehe Glg. 4.1) zugunsten der Desorption. Damit wird bei höher werdender Temperatur die Desorption immer stärker bestimmend.

Wie man sieht, ist über Glg. (4.6) die Reaktionsenthalpie mit dem Bedeckungsgrad und damit mit dem Sensorsignal verknüpft. Es ist daher eine Extraktion der Adsorptionswärme W_{ads} , also einem kalorimetrischen Wert, aus den gefundenen Konzentrationsabhängigkeiten möglich. Nach Clausius-Clapeyron lässt sich die Adsorptionswärme aus der Änderung der Entropie S und Enthalpie H pro Mol adsorbierter Teilchen wie folgt berechnen [105]:

$$\left. \frac{\partial \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\partial T^{-1}} \right|_{\Theta=\text{const}} = -\frac{W_{\text{ads}}}{R} \quad (4.8)$$

P entspricht hierbei dem Partialdruck des Wasserstoff und P_0 dem Normaldruck. Ermittelt werden die Werte für konstante Bedeckungen Θ . Da bei den Messungen am TiPt4 sowohl bei RT als auch 100 °C stabile Sensorsignale und damit das Gleichgewicht zwischen Schicht und Gas erreicht war, entsprechen die Messwerte aus den Konzentrationsabhängigkeiten konstanten Bedeckungen Θ . Somit ist es möglich, nach dem in Glg (4.8) angegebenen Zusammenhang die Adsorptionswärme für die Anlagerung von Wasserstoff zu ermitteln. Die für TiPt4 gefundenen Adsorptionsenergien W_{ads} sind in Abb. 4.2. als Funktion des Sensorsignals $|\Delta U_G|$ dargestellt. Die Adsorptionswärmen zeigen bei zunehmendem Sensorsignal, also steigender

Bedeckung, eine Tendenz hin zu kleineren Werten. Die Energien verringern sich um mehr als 50 % von ca. 52 kJ/mol bei einer Signalhöhe von 150 mV auf ca. 25 kJ/mol bei 600 mV. Sowohl die Absolutwerte als auch deren Neigung hin zu kleineren Werten bei höherer Bedeckung entspricht den in der Literatur angegebenen Resultaten. So ermittelte Christmann et al. [98] konstante Adsorptionsenergien von etwa 42 kJ/mol für die Wasserstoffbindung an kristallinem Pt(111) bei niederen Bedeckungsgraden. Oberhalb $\Theta = 0,5$ nehmen die Energien kontinuierlich ab. Weiterhin wird in dieser Arbeit von einem starken Einfluss der Kristallstruktur berichtet. Für eine gesputterte und nicht kristalline Platinschicht, konnte für kleine Bedeckungen keine konstante Adsorptionsenergie gefunden werden.

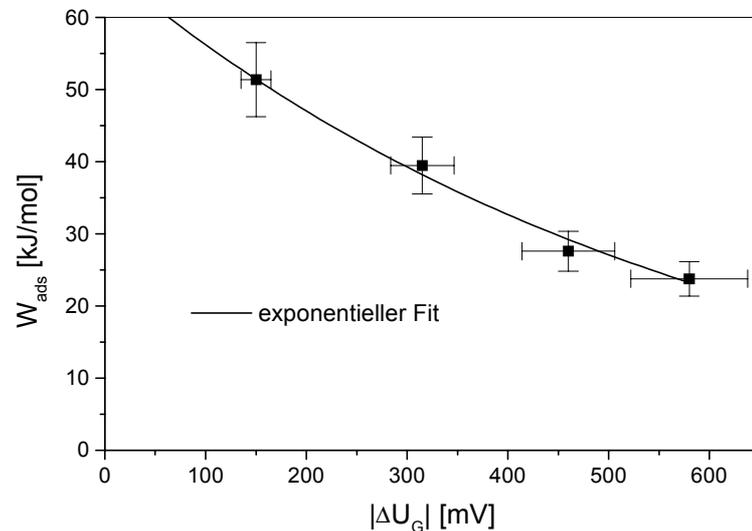


Abbildung 4.2: Die für TiPt4 ermittelten Adsorptionsenergien E_{ads} als Funktion des Sensorsignals $|\Delta U_G|$

Im Gegensatz zum kristallinen Pt(111) nimmt die Energie bis zum Erreichen der Sättigung beständig ab. Überdies sind die ermittelten Adsorptionsenergien im Fall der gesputterten Platinschicht durchweg höher als bei der einkristallinen Schicht. Sie erreichen für kleine Wasserstoffkonzentrationen bis zu 67 kJ/mol. In anderen Arbeiten wird ebenfalls von hohen und mit zunehmenden Bedeckungen anhaltend abnehmenden Adsorptionswärmern berichtet. So wurden für polykristalline Platinfolien Energien von 68 kJ/mol [106] und für polykristalline Platinfilamente sogar 104 kJ/mol [107] ermittelt. Im ersten Fall nimmt diese Energie für zunehmende Bedeckungsgrade bis auf ca. 21 kJ/mol und im zweiten auf ca. 34 kJ/mol ab. Damit kann das für TiPt4 gefundene Verhalten der Adsorptionswärme auf eine Morphologieeigenschaft des Platins in Zusammenhang mit Wasserstoff zurückgeführt werden. Ein direkter Vergleich unserer Ergebnisse mit denen aus der Literatur ist jedoch nicht möglich, da die zitierten Arbeiten im HV und bei niederen H_2 Drücken ($1,3 \times 10^{-7}$ bis $1,3 \times 10^{-3}$ mbar [98], bzw. $1,3 \times 10^{-5}$ bis $1,3 \times 10^{-3}$ mbar [106]) und an sauberen, d. h. an reinen, nicht vorbelegten Platinoberflächen

durchgeführt worden sind. Da für die hier vorgestellten Messungen gesputtertes und damit polykristallines Platin für die Messungen verwendet wurde, kann nach den oben zitierten Ergebnissen davon ausgegangen werden, dass sich die Adsorptionswärmen bei kleineren H_2 -Konzentrationen ebenfalls stetig erhöhen. Wie eine Gegenüberstellung mit den von Christmann et al. beschriebenen Ergebnissen in Abb. 4.3 veranschaulicht, liegen die für TiPt4 gefundene Energien über denen aus der Literatur. Zusammen mit den oben diskutierten Zusammenhängen kann dies auch für kleinere Bedeckungsgrade (unterhalb 150 mV) angenommen werden.

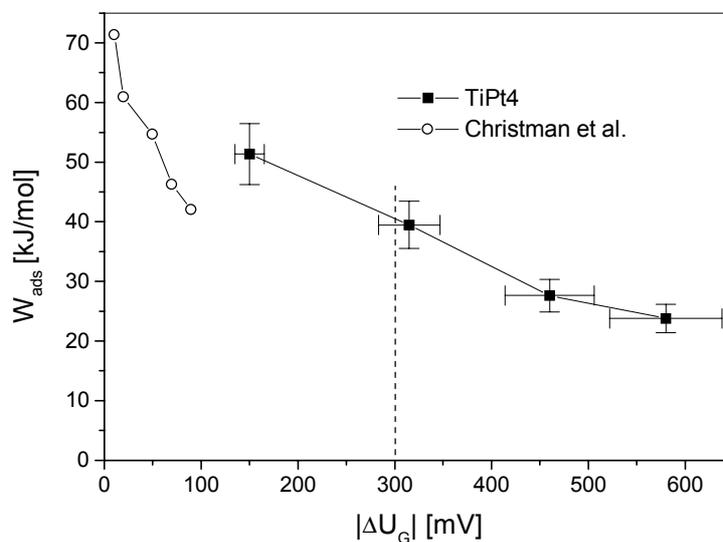


Abbildung 4.3: Vergleich der Adsorptionswärmen von TiPt4 und nicht perfekt kristallinem Pt(111) nach [98]

Gleiches gilt für die maximalen Austrittsarbeitsänderungen bei Sättigung der Konzentrationsabhängigkeiten. Während für reines aber nicht perfektes Pt(111) dieser Wert bei 300 mV (gestrichelte Senkrechte in Abb. 4.3) liegt, konnte für TiPt4 bis Konzentrationen von 2 vol% H_2 noch keine Sättigung festgestellt werden (siehe Abb. 3.33). Die Reaktionen an der Schichtoberfläche liefern zwar tendenziell ähnliche Ergebnisse, die Absolutwerte sowohl in den Signalthöhen als auch der Adsorptionsenergien unterscheiden sich jedoch deutlich. Die Zahlen für das TiPt4 sind generell höher. Es kann daraus geschlossen werden, dass für die Austrittsarbeitsänderungen und den damit zusammenhängenden Reaktionen nicht nur die Adsorption von Wasserstoff an der reinen Platinoberfläche sondern noch ein weiterer Reaktionskanal verantwortlich ist. Diese Annahme ist im Zusammenhang mit den vorliegenden Untersuchungen schlüssig, da die Lagerung, der Transport und die Versuche unter natürlicher Atmosphäre stattfanden. Dies bedeutet unter anderem, dass mit einer Vorbedeckung der Platinoberfläche mit Sauerstoff und Feuchtigkeit in Form von Hydroxylgruppen (OH) gerechnet werden darf und muss. In der Arbeit von Flietner sowie später von Leu wurde z. B. mittels AES-

Messungen das Vorhandensein von Sauerstoff und Kohlenstoff auf in Laborluft gelagerten Platinschichten nachgewiesen [108, 109]. Wie für Übergangsmetalle üblich, wird abhängig von der Temperatur der Sauerstoff entweder molekular oder zuerst durch das Platin katalytisch dissoziiert und dann atomar adsorbiert. Als Grenztemperatur dieses Übergangs wird in der Literatur 130 bis 150 K angegeben [110]. In einer Veröffentlichung von Nolan et al. wird jedoch von einer direkten dissoziativen Sauerstoff-Adsorption auch bei Temperaturen kleiner als 150 K berichtet [111]. Als Folge dieser Untersuchungen scheint dem Autor die Unterscheidung zwischen molekularer und dissoziativer Adsorption nicht mehr haltbar. Da die hier vorliegenden Sensorexperimente bei Temperaturen zwischen RT und 110 °C durchgeführt worden sind, ist aus den genannten Gründen auch hier eine Unterscheidung auf keinen Fall notwendig. Aus diesem Grund kann von einer Belegung der sensitiven Schicht mit dissoziativ adsorbierten Sauerstoff ausgegangen werden. Im HV und bei 273 K wurden dafür Sättigungsbelegungen von $6,6 \times 10^{14}$ Atome/cm² gefunden [112]. Somit besteht für den Wasserstoff neben der direkten Reaktion mit der Oberfläche auch die Möglichkeit, über adsorbierte Hydroxylgruppen und adsorbierten Sauerstoff Wasser zu bilden. Die Vorgänge, welche zu den gemessenen Sensorreaktionen führen, werden im nachfolgenden Abschnitt näher beleuchtet.

4.2 Wasserstoffreaktion an Platin

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, ist die am TiPt4 gefundene Sensorreaktion nicht mit den in der Literatur angegebenen Ergebnissen an reinen Platinoberflächen vergleichbar. Dies gilt für die Signalhöhen als auch die ermittelten Adsorptionswärmern. Die genannten Größen liegen stets über den Literaturwerten. Lediglich der Temperatureinfluss auf die Konzentrationsabhängigkeit ist qualitativ ähnlich. Dieses Verhalten ist jedoch nicht materialspezifisch, sondern kann, wie das Beispiel aus Abschnitt 4.1 zeigt, durch die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption über die Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten erklärt werden.

Das gefundene Verhalten deutet darauf hin, dass die Reaktion des Sensors nicht allein durch die Adsorption des Wasserstoffs an der Platinoberfläche hervorgerufen wird. Die oben bereits angesprochene Vorbelegung des Platins mit Luftsauerstoff bietet die Voraussetzung zur Reaktion des Wasserstoffs aus der Atmosphäre mit dem adsorbierten Sauerstoff zu Wasser. Dieser bekannte Vorgang läuft dabei nach folgendem Schema ab:



Bedingung für das Ablufen dieser Reaktion ist das Vorhandensein von Sauerstoff- und/oder Wasserstoffradikalen. Da unter Normalbedingungen der molekulare Wasserstoff wie auch der Sauerstoff sehr stabil ist, verläuft dieser Mechanismus nur äußerst langsam ab. Erst durch Zuführung von Energie in Form von Wärme oder unter Beteiligung eines Katalysators erhält man ausreichend hohe Reaktionsraten. Liegen die Reaktionspartner im richtigen Mischungsverhältnis vor, führt dies zur sogenannten Knallgasexplosion. Seit Anfang des 19. Jahrhunderts ist Platin als Katalysator dieser Reaktion bekannt. Seither ist die Studie der Vorgänge während dieser Reaktion am Metall das Thema vieler Untersuchungen. Gdowski und Madix untersuchten z. B. die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff an Platin mittels MBRS (Molecular-Beam-Relaxation-Spectroscopy) in einem weiten Temperaturbereich zwischen 400 und 1000 K [113]. Diese Untersuchung zeigt, dass unterhalb 700 K die Produktion von Wasser einen quadratischen Zusammenhang mit dem adsorbierten Wasserstoff hat. Oberhalb dieser Temperatur gibt es nur noch einen linearen Zusammenhang. Die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen decken sich trotz der hohen Temperaturen im wesentlichen mit denen von Anton et al., dessen Experimente in einem tieferen und damit für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich von 373 K bis 732 K durchgeführt wurden. Demgemäss verläuft die Wasserstoffoxidation an Pt(111) im Vakuum wie folgt [114, 115]:



Die Indizes “gas” und “ads” bezeichnen den gasförmigen bzw. am Platin adsorbierten Zustand der jeweiligen Moleküle und Atome. Bei genauer Betrachtung des vorgeschlagenen katalytischen Gesamtprozesses fällt auf, dass dieser in zwei Reaktionskategorien eingeteilt werden kann. Zum einen in Reaktionen aus bzw. in die Gasphase unter Beteiligung der Metalloberfläche (Kategorie 1) und zum anderen aus Reaktionen, bei denen die beteiligten Reaktionspartner in adsorbierter Form vorliegen (Kategorie 2). Die Synthese von Wasser erfolgt dabei nur über Reaktionen der Kategorie 2 ((4.13), (4.14)). Diese Art von Reaktion unter ausschließlicher Beteiligung bereits adsorbierter Reaktionspartner wird als Langmuir-Hinshelwood Mechanismus bezeichnet [116] und konnte auch in Experimenten als für die Wassersynthese unter Zuhilfenahme von Platin als Katalysator gültigen Mechanismus identifiziert werden [112].

Bei Sauerstoffüberschuss, wie er im Fall der Sensormessungen vorliegt, ist Reaktion 4.10 bereits abgelaufen und die Oberfläche mit Sauerstoff belegt. Um hier die Wassersynthese starten zu können, muss der oben angegebene Satz von Reaktionen um folgende und in der Literatur vorgeschlagene Reaktionen erweitert werden [117]:



Es kann hier die Reduktion des Sauerstoffs auch durch die direkte Reaktion des molekularen Wasserstoffs aus der Gasphase bei Annäherung an die Pt-Oberfläche erfolgen. Für den Schritt der Wassersynthese ändern diese beiden zusätzlichen Reaktionspfade nichts, da dafür nach wie vor ausschließlich Reaktionen der Kategorie 2 zum Tragen kommen. Bei Wasserstoffexposition des Sensors stellt eine mit chemisorbierten Sauerstoff vorbelegte Oberfläche somit die Ausgangssituation dar.

Mit dieser Belegung der Oberfläche ist auch eine Änderung der Austrittsarbeit verbunden. Bei Sättigungsbelegung und Raumtemperatur wird die dadurch induzierte Austrittsarbetsände-

rung an Pt(111) in der Literatur mit etwa +400 mV angegeben [118]. Das positive Vorzeichen ist die Folge des stark oxidierenden Charakters von Sauerstoff, bei dem es sich um einen sog. Akzeptor handelt. D. h. der Oberfläche wird bei Adsorption ein Elektron entzogen, was deren Austrittsarbeit vergrößert.

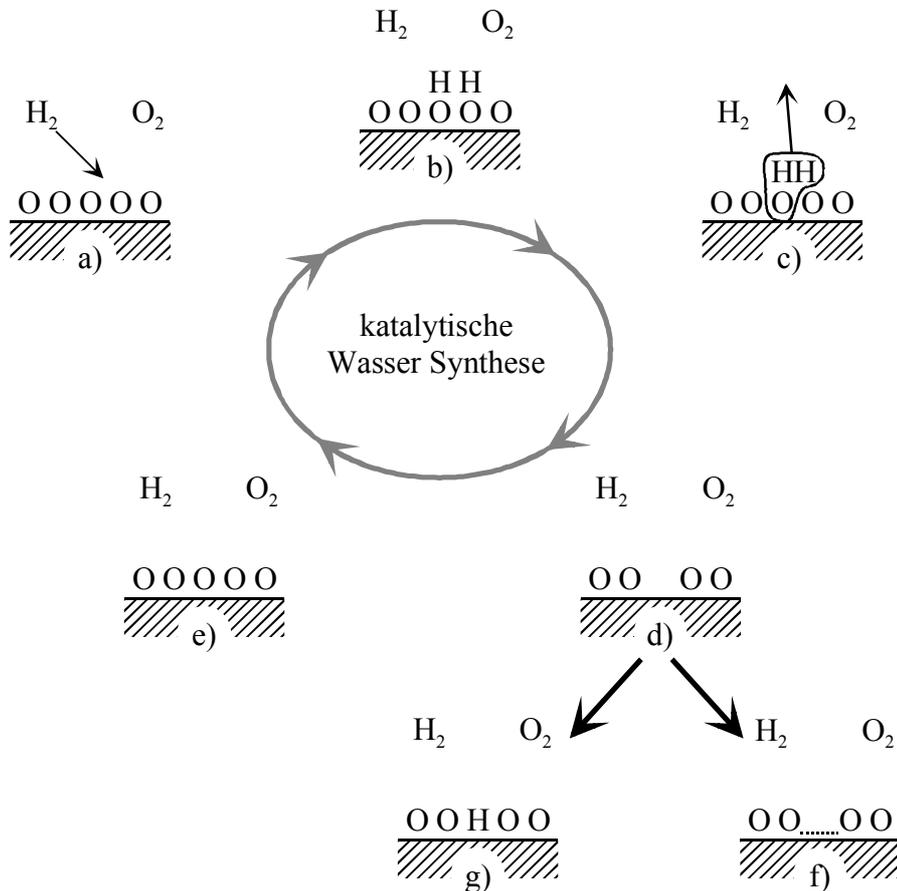


Abbildung 4.4: Schematisch dargestellter Ablauf der Wasser Synthese aus Wasserstoff und Sauerstoff an einer Platinoberfläche: a) mit Sauerstoff vorbelegte Oberfläche. b) Bildung von OH-Gruppen. c) Wasserbildung durch Disproportionierung der OH-Gruppen. d) Bildung einer Sauerstoffvakanze. Auffüllen der Vakanze durch e) $\frac{1}{2} O_2$ bzw. g) $\frac{1}{2} H_2$ sowie Freibleiben derselben f)

Um die Vorgänge an der Platinoberfläche besser veranschaulichen zu können, sind diese in Abbildung 4.4 Schritt für Schritt illustriert. Zunächst wird bei Annäherung von molekularem Wasserstoff an die sauerstoffbedeckte Oberfläche dieser dissoziiert und OH-Gruppen gebildet. Durch Disproportionierung derselben entsteht Wasser (Abb. 4.4 c)), welches desorbieren kann. Zurück bleibt ein unbelegter Adsorptionsplatz (Abb. 4.4 d)). Dass Wasser tatsächlich bei Raumtemperatur desorbiert, zeigt eine Veröffentlichung von Backstrand et al., wonach mittels TD-Spektren die Desorption molekularen Wassers von Pt(111) Oberflächen im UHV bei Temperaturen größer 170 K nachgewiesen wurde [119]. Zudem wurde gezeigt, dass am Platin adsorbierter Sauerstoff erst ab Temperaturen von größer 700 K desorbieren konnte.

Somit stehen zum einen auch bei höheren Temperaturen Sauerstoffatome für die Synthese von Wasser zur Verfügung und zum anderen kann dieses Wasser desorbieren und die Oberfläche für weitere Reaktionen frei machen. Das stellt die grundsätzliche Bedingung für die hier aufgestellte und im Folgenden erläuterte Hypothese dar, nach der die Atomsorte, mit der der freie Platz wieder aufgefüllt wird, entscheidend für die Sensorreaktion und die damit verbundenen bzw. beobachteten Signalhöhen ist.

Zu unterscheiden sind dazu drei Fälle. Erstens die sofortige Wiederbelegung mit $\frac{1}{2} \text{O}_2$ (Abb. 4.4 e)), zweitens der Erhalt der Leerstelle (Abb. 4.4 f)) und drittens die Füllung der Vakanz durch $\frac{1}{2} \text{H}_2$ (Abb. 4.4 g)).

1. Fall: Dieser Zyklus wäre vollständig geschlossen (Schritte a) bis e)). Zwischen Anfangs- und Endzustand besteht seitens der Sauerstoffbelegung kein Unterschied. Eine Änderung der Austrittsarbeit und damit des Sensorsignals wäre durch die Dipolmomente von Schritt b) (OH-Gruppen) und Schritt c) (Dipolmoment des synthetisierten Wassers) gegeben. Signalhöhen von 700 bis 800 mV sind unter solchen Umständen nicht zu erwarten. Dieser Fall scheidet daher aus.
2. Fall: Bei einem unbesetzt bleibenden Adsorptionsplatz stoppt die Reaktion, nachdem sämtlicher Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser reduziert worden ist. Wie bereits erwähnt, ändert sich die Austrittsarbeit von Pt(111) bei Raumtemperatur und Sättigungsbelegung mit Sauerstoff um etwa +400 mV. Wird der Sauerstoff etwa durch die diskutierte Reaktion entfernt, erniedrigt sich die Austrittsarbeit des Platins exakt um diesen Wert. Damit wären Sensorsignale von ca. -400 mV zu erwarten. Das entspricht aber nur etwa dem halben, für TiPt4 ermittelten Maximalwert. Ein solcher Konsum von Sauerstoff durch anwesenden Wasserstoff wurde z. B. von Kasemo et al. an Platinfilmen nachgewiesen [112]. Da diese Messungen im UHV und ohne Nachlieferung von Sauerstoff stattgefunden haben, ist dieses Ergebnis nicht unmittelbar auf die für diese Arbeit vorliegenden Gegebenheiten übertragbar. Unter den gegebenen Versuchsverhältnissen (unerschöpfliche Sauerstoff- und Wasserstoffquelle bei Normaldruck) ist ein Freibleiben der Oberfläche nicht realistisch. Aus diesem Grund scheidet diese Möglichkeit auch aus.
3. Fall: Hier wird die Vakanz durch ein Wasserstoffatom belegt. Dadurch kommt es zu zwei, aus verschiedenen Adsorptionsvorgängen stammenden Beiträgen für die Änderung der Austrittsarbeit. Bei jeweiliger Sättigungsbelegung führt das zu einem Anteil von etwa -400 mV aus der Entfernung des Sauerstoffs und einem Anteil von etwa -300 mV aus der Adsorption des Wasserstoffs (siehe Abschnitt 4.1). In Summe ergibt ein solcher Reaktionsablauf eine Modifikation der Austrittsarbeit um -700 mV. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem mit dem Sensor ermittelten Wert von etwa -800 mV für 2 vol% H_2 . Auch diese Reaktion kommt nach vollständiger Entfernung des Sauerstoffs und Belegung der Oberfläche mit Wasserstoff zum Stillstand.

Aus den obigen, sehr verkürzten Ausführungen kann folgende Bilanz gezogen werden: Der am Platin ablaufende Sensormechanismus ist die Synthese von Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff unter Zuhilfenahme der Platinoberfläche als Katalysator. Dabei wird der an der Oberfläche adsorbierte Sauerstoff reduziert. Die mit dem Sensor ermittelten Signalhöhen sind aber nicht allein auf die Entfernung dieses Sauerstoffs zurückzuführen, vielmehr ist von einer gleichzeitigen Adsorption und Belegung der Oberfläche durch Wasserstoff auszugehen. Die Signalhöhen von etwa -800 mV setzen sich folglich zusammen aus einem Anteil von -400 mV des entfernten Sauerstoffs und einem Beitrag von -300 mV aus der Adsorption von Wasserstoff. Gestützt wird diese Hypothese durch Angaben aus der Literatur.

Völkening et al. hat z. B. die Wassersynthese an mit Sauerstoff bedecktem Pt(111) bei Temperaturen unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser im UHV untersucht [120] und mit Hilfe von STM (Scanning-Tunneling-Microscopy) sowie HREELS (High Resolution Electron-Energy-Loss-Spectroscopy) die Reaktionsedukte und -produkte dieser Synthese nachgewiesen. Es hat sich herausgestellt, dass zunächst OH-Gruppen als Zwischenprodukt entstehen. Dieser Vorgang läuft nicht über die Oberfläche willkürlich verteilt ab, sondern es kommt stattdessen zu Inselbildungen. Dabei erfolgt die Produktion von Hydroxyl an der Grenzlinie zwischen dem regelmäßig angeordneten Sauerstoff [121] und den OH-Gruppen. Es formt sich eine Reaktionsfront. Bei kontinuierlicher Nachlieferung von Wasserstoff entsteht aus dem Hydroxyl adsorbiertes Wasser. Die Reaktion stoppt, nachdem sämtlicher Sauerstoff verbraucht und die Oberfläche mit molekularem Wasser vollständig bedeckt ist. Oberflächendefekte dienen hier anscheinend als Keimbildungszentren der Reaktion, da sich die Reaktionsfronten manchmal direkt entlang von Kristallstufen beobachten ließen.

Mittels Titrationsexperimenten (Maßanalyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung) an mit Sauerstoff vorbelegtem Pt(111) hat Verheij et al. den Vorgang der Wassersynthese beleuchtet [122]. Die Experimente fanden bei Temperaturen zwischen 220 K und 300 K statt. Nachgewiesen wurden die Zwischenprodukte und das desorbierte Reaktionsprodukt Wasser. Es wurden zwei unterschiedlich schnelle Reaktionsmechanismen identifiziert. Der schnellere läuft vorwiegend bei Temperaturen unterhalb ca. 250 K ab und wurde einem autokatalytischen Prozess zwischen den Zwischenprodukten (OH und/oder H_2O) und molekular adsorbiertem Wasser zugeordnet. Oberhalb 250 K überwiegt die langsamere Reaktion, welche durch die laterale Diffusion von adsorbierten Sauerstoff an der Oberfläche bestimmt und durch die Desorption von Wasser induziert wird. Überdies zeigen die Experimente eine sehr schnell einsetzende Herstellung und Desorption von Wasser. Bereits 0,18 Sekunden nach Einlass von Wasserstoff konnte molekulares Wasser mit dem Massenspektrometer nachgewiesen werden. Diese Zeit entspricht exakt dem Auflösungsvermögen des Messinstrumentes, so dass von einer noch kürzeren Reaktionszeit ausgegangen werden kann. Ferner sind in dieser Arbeit die Oberflächendefekte als wesentlicher Faktor für die beobachteten Effekte verantwortlich gemacht worden.

Ebenfalls mittels Titrationsexperimenten sowie LEED (Low-Energy-Electron-Diffraction) wurde in einer späteren Arbeit die Wasserstoffadsorption an Pt(111) untersucht [123]. Das Platin war ebenfalls mit Sauerstoff gesättigt und die Temperaturen liegen zwischen 325 K und 600 K. Laut dieser Arbeit adsorbiert Wasserstoff über zwei Adsorptionsmechanismen: einem aktivierten und einem nicht aktivierten, wobei die Ordnung des oberflächenadsorbierten Sauerstoffs und damit Oberflächendefekte eine entscheidende Rolle spielen. Außerdem wurde aus den Messungen auf eine Akkumulation von Wasserstoff an der nicht mit Sauerstoff belegten Oberfläche geschlossen. Es kommt zu einer temperaturabhängigen Separation zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffatomen.

Wie die angeführten Beispiele zeigen, ist die Synthese von Wasser an einer Platinoberfläche bereits bei niedrigen Temperaturen nachweisbar. Die Oberfläche ist nach dem vollständigen Verzehr des adsorbierten Sauerstoffs mit Wasser bedeckt. Ab Temperaturen von etwa 170 K kann dieses im UHV von der Oberfläche desorbieren. Es kommt dabei auch bei höheren Temperaturen zu einer Phasentrennung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff. Daraus kann geschlossen werden, dass das produzierte und in die Gasphase wieder abgegebene molekulare Wasser durch Wasserstoff ersetzt werden kann.

Da diese Messungen an kristallinem Pt(111) und im UHV (verringertes Dampfdruck) durchgeführt worden sind, können diese nicht unmittelbar auf die im Sensor vorliegenden Verhältnisse angewandt werden. Trotz dieses Mangels stützen sie die oben vorgeschlagene Hypothese, nach der nur die Entfernung von Sauerstoff und gleichzeitig stattfindende Adsorption von Wasserstoff die gefundenen Ergebnisse erklären kann. Darüber hinaus zeigen die zitierten Arbeiten einen direkten Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Reaktion. Weil das vorliegende Platin durch Sputtern bei Raumtemperatur hergestellt wird und damit eine polykristalline, raue Oberfläche existiert, ist auch hier ein Einfluss durch die Oberflächenmorphologie zu erwarten. Weiter ist durch die Bildung von Hydroxylgruppen als Zwischenprodukt der Wassersynthese kein negativer Einfluss von Atmosphärenfeuchtigkeit erwartbar. Möglicherweise kann das Vorhandensein von Wasser die Reaktion sogar stabilisieren.

4.2.1 Einfluss der Schichtdicke

Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde, gibt es einen beachtenswerten Einfluss der Schichtdicke auf das Sensorverhalten. In Abb. 4.5 sind die Ergebnisse von TiPt4 (offene Symbole) und TiPt100 (geschlossene Symbole) über einen Konzentrationsbereich von 10 ppm bis 2 vol% H₂ im direkten Vergleich dargestellt. Bei beiden Schichten nimmt das Sensorsignal mit zunehmender Konzentration stetig zu. Bis 2 vol% Wasserstoff ist keine Tendenz hin zu einem s-förmigen Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen. Daraus kann bis zu dieser Konzentration geschlossen werden, dass die Sensorsignale noch keinem konstanten Wert zustreben und damit keine Sättigung zeigen. Es ist daher auch bei Konzentrationen die höher als 2 vol% sind mit weiter zunehmenden Sensorsignalen zu rechnen. Bezüglich der Temperatur

verhalten sich die Konzentrationsabhängigkeiten beider Schichten jedoch unterschiedlich. Zur Veranschaulichung sind die bei den Messungen gefundenen Zusammenhänge in Abb. 4.6 skizziert.

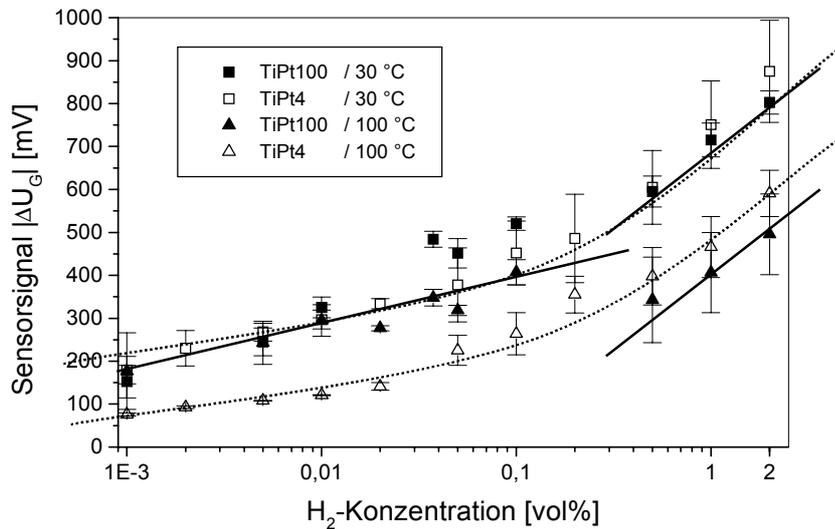


Abbildung 4.5: Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit (10 ppm bis 2 vol% H_2) von TiPt100 (geschlossene Symbole) und TiPt4 (offene Symbole) bei RT (Rechtecke) und 100 °C (Dreiecke)

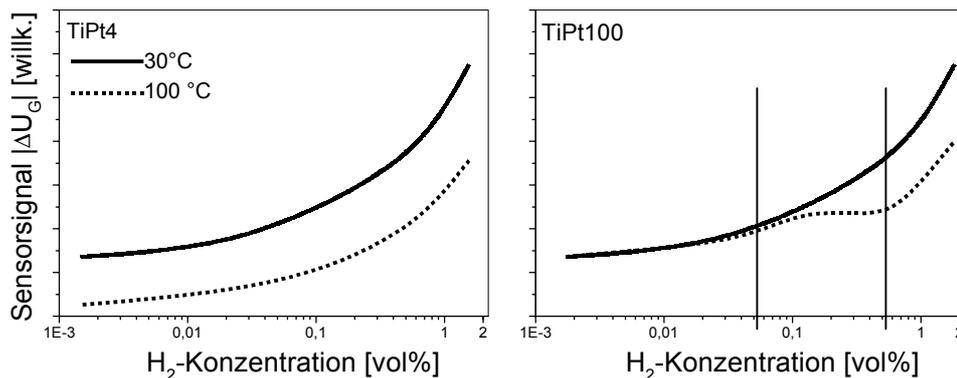


Abbildung 4.6: Skizze der Konzentrationsabhängigkeit der Schichten bei 30 °C (durchgezogene Linie) und 100 °C (gepunktete Linie), links TiPt4: die Kurven verlaufen annähernd parallel und sind deutlich voneinander separiert, rechts TiPt100: unterhalb von etwa 500 ppm H_2 liegen die Kurven übereinander, oberhalb sind die Kurven wieder separiert (siehe Abb. 4.5)

Demnach gibt es zwei verschiedene Typen von Temperaturabhängigkeiten. Der erste Typ (TA1) zeigt über den gesamten Konzentrationsbereich voneinander deutlich separierte Kurven, währenddessen beim zweiten Typ (TA2) sich die Kurven bis Konzentrationen von etwa 500 ppm bis 1000 ppm H₂ überlappen. Erst ab ca. 5000 ppm H₂ ist der Verlauf wieder separiert. Die Signalhöhen von TiPt4 und TiPt100 sind bei RT praktisch identisch. Bei erhöhter Temperatur ist dies ab Konzentrationen von größer 5000 ppm, d. h. nachdem sich die beiden Konzentrationsverläufe wieder separiert haben, ebenfalls der Fall. Neben der unterschiedlichen Temperatureinflüsse auf die Konzentrationsabhängigkeiten wurden noch weitere Differenzen festgestellt (siehe Kap. 3.3). Sie sind nachstehend noch einmal zusammengefasst:

1. Die Signale von TiPt100 erreichen bei RT nur sehr langsam ihren Gleichgewichtswert (Abb. 3.29).
2. Mit zunehmender Temperatur wird das Gleichgewicht schneller erreicht (Abb. 3.29) und die Signale verlaufen bei ca. 100 °C nahezu rechteckförmig.
3. TiPt4 erreicht sowohl bei RT als auch bei 100 °C das Gleichgewicht rasch, mit einer Tendenz zu abgerundeten Flanken bei höher werdender Temperatur (Abb. 3.31).
4. Die Konzentrationsabhängigkeiten von TiPt100 für RT und ca. 100 °C sind unterhalb etwa 2000 ppm nicht getrennt. Bei höheren Konzentrationen spalten sich die Kurven auf und nehmen ähnliche Wert wie die des TiPt4 an (Abb. 4.5).
5. Die Konzentrationsabhängigkeit von TiPt4 hat den durch die Temperatur bedingten und erwarteten Verlauf (vergleiche hierzu Abb. 4.1 und Abb. 4.5).

Alles zusammen deutet dies auf prinzipielle Unterschiede der für die Adsorption verantwortlichen Mechanismen an den verwendeten Schichten unterschiedlicher Dicke hin. Insbesondere steht offenbar dieser Unterschied in engem Zusammenhang mit der verwendeten Temperatur.

Die Ursachen dafür können vielfältig sein. Denkbar ist ein Einfluss der inneren Grenzflächen, des Volumens und unterschiedlicher Effekte an der Oberfläche der gassensitiven Schicht.

Es gibt bei der vorgestellten Schichtung (TiPt) zwei innere Grenzflächen, die zwischen der Pufferschicht Ti und dem Trägermaterial Silizium (Ti-Si) und die zwischen dem gassensitiven Material Platin und dem Titan (Pt-Ti). Beide Schichtungen (TiPt4 und TiPt100) wurden nach der gleichen Methode mit identischen Arbeitsabläufen hergestellt. Aus diesem Grund gibt es hier keine Unterschiede, die Anlass für die beobachteten Differenzen in der Reaktion auf Wasserstoff bieten würden und ist damit ein Argument gegen den Einfluss der inneren Grenzflächen. Ein zweites Argument liefert die geringe Debey-Länge in Metallen von wenigen Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Bei einer 40 Å (4 nm) dicken Schicht ist daher nicht mehr zu erwarten, eine eventuelle Potentialänderung an der Pt-Ti Grenzfläche noch an der Oberfläche registrieren zu können. Erst recht gilt dies für das 1000 Å (100 nm) dicke Platin. Es ist aber genau diese Schicht, die das abnormale Verhalten der erst bei hohen H₂-Werten getrennten Konzentrationsabhängigkeit zeigt. Um diese Annahmen zu überprüfen und den tatsächlichen Einfluss des Titans ermitteln zu können, wurde auch auf Silizium gesputtertes Titan mit dem

Sensor untersucht. Diese Schicht zeigt bei Raumtemperatur praktisch keine Reaktion auf Wasserstoff. Erst bei 100 °C sind schnelle und deutliche Signale zu registrieren. Das Material ist also bei RT nicht katalytisch aktiv. Um den Mechanismus der Wassersynthese in Gang zu setzen, muss zusätzliche Energie in Form von Wärme zugeführt werden. Die bei diesem Experiment ermittelten Signalhöhen sind relativ zum Platin gesehen klein und steigen langsam von ca. 100 mV bei 0,1 vol% H₂ auf etwa 200 mV bei 2 vol% H₂. Da die Signale wie beim Platin ebenfalls negative Vorzeichen haben, würden sich die Signalhöhen des Titan und Platin addieren. Im oberen untersuchten Konzentrationsbereich liegen die Kurven des unterschiedlich dicken Platins innerhalb der Fehlergrenzen jedoch übereinander, so dass damit ein dritter Hinweis gegen die Beteiligung der inneren Grenzflächen besteht. Um einen möglichen Effekt durch die Materialkombination von Titan mit Platin ausschließen zu können, ist das Titan durch eine Schicht aus Aluminium ersetzt und mit dem LaborFET vermessen worden. Bei der Herstellung dieser Probe (AlPt100) wurde speziell auf die Äquivalenz der Herstellungsschritte mit denen des TiPt100 geachtet. Die Konzentrationsabhängigkeit des AlPt100 ist in Abb. 4.7 gezeigt. Die Messungen wurden wie bei den vorangegangenen für Konzentrationen von 10 ppm bis 2 vol% H₂ und zwei Temperaturen (RT und 100 °C) durchgeführt. Wie zu sehen ist, entsprechen die Absolutwerte der Sensorsignale etwa denen des TiPt100, haben jedoch eine Tendenz in Richtung höherer Werte. Viel interessanter ist jedoch der auch in diesem Fall beobachtete typische Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit. Wieder liegen beide Kurven bei niedrigeren Konzentrationen übereinander, um sich bei etwa 0,5 vol% H₂ erneut aufzuspalten (Abb. 4.7).

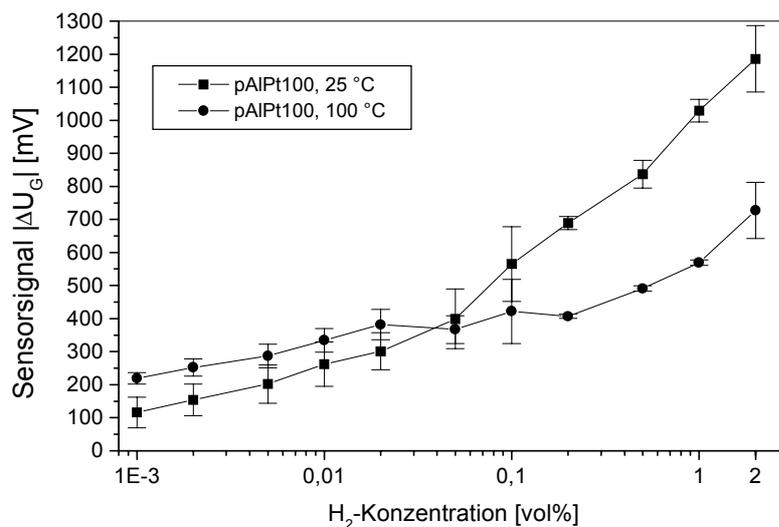


Abbildung 4.7: Konzentrationsabhängigkeit von 100 nm dickem Pt bei RT und etwa 100 °C. Als Pufferschicht dient hier 20 nm dickes Aluminium (AlPt100).

Das Verhalten entspricht demnach dem oben diskutierten Typ TA2. Damit ist ein vierter Hinweis gefunden, nach dem die Ursache dieses Effekts weder bei den inneren Grenzflächen, noch beim Material der Pufferschicht zu suchen ist. Vielmehr ist das Platin als solches dafür verantwortlich. Die Antwort liegt entweder im Volumen oder der Oberfläche des Platins.

Wie im nachfolgenden Abschnitt 4.2.2.1 näher diskutiert wird, kommt es durch Absorption von Wasserstoff bei Übergangsmetallen zur Bildung von Metallhydriden, woran maßgeblich die Elektronen der nicht vollständig gefüllten d-Orbitale beteiligt sind. Damit verbunden ist eine Aufweitung des Kristallgitters. Für Platin gibt es jedoch Hinweise, dass dieses Übergangsmetall bis zu einem Druck von 3000 MPa (!) kein Hydrid bildet [125]. Dies drückt sich auch in einer verminderten Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium aus, wenn diesem Platin beigemischt wird. Gleichzeitig konnten keine direkten Daten über die Volumenvergrößerung beim Platin gefunden werden. Es gibt aber Experimente, die die Deformationen der Oberfläche von Platin und anderen Metallen unter Wasserstoffeinfluss zeigen [126]. Anhand dieser Versuche wurde auf einen Einfluss von Wasserstoff nur bis hinunter zur zweiten bzw. dritten Atomlage geschlossen. Folglich kann nur von einem kleinen Einfluss des Wasserstoffs für die Volumenänderung beim Platin ausgegangen werden. Jedoch ist bei einer schlechten Haftung des Metalls auf dem Untergrund nicht auszuschließen, dass auch eine nur geringe Gitteraufweitung zu einem Verlust der Bindung zum Trägermaterial führen kann (siehe Abschnitt 4.2.2.1). Die Tendenz der Konzentrationsabhängigkeit der dicken Schicht, mit hohen Konzentrationen zunehmend die Werte der dünnen Schicht anzunehmen, würden für einen Einfluss der Volumenänderung sprechen, zumal die inneren Grenzflächen dafür schon vorher ausgeschlossen worden sind.

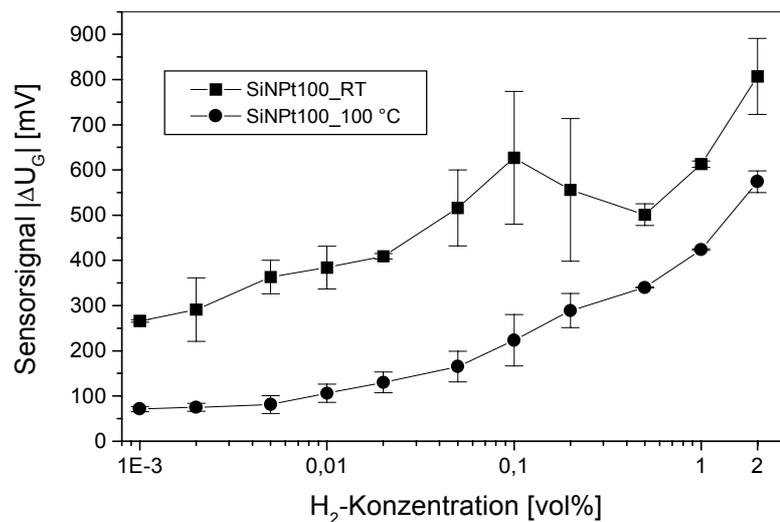


Abbildung 4.8: Konzentrationsabhängigkeit von SiNPt100 bei RT und etwa 100 °C

Das Ergebnis aus den Messungen mit direkt auf Siliziumnitrid abgeschiedenen und 100 nm dicken Platin (SiNPt100) widerspricht dieser Annahme jedoch. Wie in Abb. 4.8 gezeigt ist, verhält sich diese Schicht wie zuvor das TiPt4. Es zeigen sich über den gesamten Konzentrationsbereich klar getrennte Kurven. Das Verhalten der Schicht entspricht demnach dem Typ TA1. Die Folgerung daraus muss sein, dass sich hinter diesem Verhalten ein fundamentaler, mit dem gassensitiven Material verknüpfter Vorgang verbirgt. Nachdem bisher sowohl der Einfluss der inneren Grenzflächen als auch eine wasserstoffbedingte Volumenänderung ausgeschlossen worden ist, kann dafür nur noch die äußere Oberfläche sowie ihre Beschaffenheit in Frage kommen. Dieser Punkt soll nachfolgend erläutert werden. In Abschnitt 4.2 wurde ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff unter Mitwirkung einer Platinoberfläche vorgestellt und erläutert. Für diese Synthese wesentlich ist das Brechen von Bindungen, um neue, andere Bindungen eingehen zu können. Dazu und zur Stabilisierung von Zwischenprodukten ist die Oberfläche des Metalls nötig. Dabei können Bindungen nur aufgebrochen werden, wenn sie sich dicht an dieser befinden. Dieser Effekt ist in [127] als *Proximity Effekt* bezeichnet. Ein Resultat daraus ist die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie für eine Reaktion von der Oberflächenstruktur, der Art der zu lösenden Bindung und wie bzw. an welchem Ort das beteiligte Molekül an der Oberfläche gebunden ist.

So gibt es verschiedenste Beispiele für den Einfluss der Struktur einer Oberfläche auf die Reaktionsrate. Ein Beispiel aus dem täglichen Leben bietet der Oxidationskatalysator in Kraftfahrzeugen. Hier wird die zur Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche durch die Nutzung poröser Keramiken maximiert. Eine Steigerung der Reaktionsrate und damit der Effektivität des Katalysators ist damit verbunden. Ein anderes Beispiel, welches den Einfluss der Oberfläche recht anschaulich macht, ist die Spaltung von NO mit Platin als Katalysator. Diese Reaktion zeigt eine sehr starke Geltung der Kristallorientierung. Pt(410) hat trotz der sehr ähnlichen Geometrie zur Pt(210) Oberfläche eine deutlich höhere Dissoziationsrate [128]. Als Grund gilt die gegenüber dem Pt(210) um den Faktor 2 geringere Stufendichte der Pt(410) Oberfläche: die NO Moleküle kommen bei Pt(210) nicht mehr nahe genug an die Reaktionszentren heran. Ähnliche Ergebnisse werden von Experimenten in Zusammenhang mit Wasserstoff berichtet. So wurde von Löfdahl et al. die Reaktion einer MIS-Struktur untersucht, deren gassensitive Palladiumschicht einen kontinuierlich verlaufenden Dickengradienten von etwa 4 nm bis 40 nm hat [129]. Die Untersuchungen zeigten eine maximale Reaktion des Sensors weder bei der dicksten noch dünnsten Schichtdicke sondern es wurde ein Maximum bei einer Dicke von etwa 20 nm gefunden. Nach Durchlaufen eines Minimums in beiden Richtungen nimmt die Reaktionsrate wieder zu, so dass evtl. sogar von einer periodischen Wiederholung des Maximums ausgegangen werden kann. Der Autor hat aus diesem Verhalten auf die Morphologie der Oberfläche als Schlüsselfaktor für diese Art und Weise der Reaktion geschlossen.

Platin war der Gegenstand von Untersuchungen die Verheij et al. durchgeführt hat [130]. Dabei wurde die durch das Metall katalysierte Synthese von gasförmigen schweren Wasser (D_2O) mit aus der Atmosphäre kontinuierlich nachgelieferten Sauerstoff an drei unterschiedlich vorbehandelten Oberflächen erforscht. Es stellte sich eine starke Abhängigkeit der D_2O Produktion von der Art der Vorbehandlung heraus: Die ideale (glatte) Pt(111) Oberfläche zeigte die geringste Reaktionsrate, wohingegen die mit Argonionen beschossene und damit leicht angeraute Oberfläche signifikant erhöhte Raten aufweist. Bemerkenswert ist das Ergebnis, nach dem die Reaktionsraten in Abhängigkeit der Oberflächebehandlung beeinflussbar sind, ohne dass sich durch die verwendeten Untersuchungsmethoden (AES, LEED) eine Änderung der Morphologie nachweisen ließ. Aus diesen und früheren Experimenten wurde von den Autoren geschlossen, dass nicht die Stufen der Oberfläche sondern Ecken in diesen den entscheidenden Einfluss auf die Reaktion ausüben. Damit zusammenhängend ist die Hypothese von inhomogen verteilten Reaktionszentren aufgestellt worden. Wohingegen bisher die komplette Platinoberfläche als chemisch aktiv galt. Spätere Versuche brachten quantitative Aussagen über die Zunahme der Oberflächenaktivität durch Argonbeschuss: Bei einer Erhöhung der Stufendichte um rund 2 % konnte eine Steigerung der Wassersynthese von 20 bis 30 % verzeichnet werden [123]. Diese und weitere Experimente führten zu einem Reaktionsmodell, das auf der Annahme von nur wenigen bestimmten und unregelmäßig auf der Oberfläche verteilten reaktiven Zentren beruht, wobei die Stufen der Oberfläche eine zentrale Rolle für den Transport von Reaktionsprodukten über die Oberfläche spielen. Eine weitere und grundlegende Annahme dieses Modells ist die Diffusion von Sauerstoff über die Oberfläche zu den reaktiven Zentren der Platinoberfläche [131]. Zusammen liefern diese Annahmen die Grundlage für ein Modell, das die Beschreibung der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion an Pt(111) über einen weiten Temperaturbereich erlaubt. Gestützt werden die oben getroffenen Annahmen durch die theoretische Arbeit von Wilke et al., die zu dem Ergebnis führte, dass die Wassersynthese durch die lokale atomare Struktur und die Bedeckung mit Adatomen bestimmt wird. Die für die Reaktion aktiven Zentren können demnach z. B. Ecken und Kanten der Platinoberfläche sein [124].

Die oben angeführten Experimente und Untersuchungen liefern nunmehr die Idee und den Ausgangspunkt für die nachfolgend erläuterte Hypothese, nach der die Beschaffenheit der Oberfläche den maßgeblichen Einfluss auf die Art und Weise der beobachteten Sensorsignale nimmt.

Um vorab etwas über die Beschaffenheit der Probenoberflächen zu lernen, wurden mit einem Atomic Force Microscope (AFM) Aufnahmen der Oberflächen von TiPt4 und TiPt100 gemacht. In Abb. 4.9 sind die Oberflächenhistogramme beider Schichten gegenübergestellt. Im makroskopischen Sinne sind beide Schichten glatt und unstrukturiert. Im mikroskopischen sind jedoch Unterschiede feststellbar. Das Maximum der Höhenverteilung des TiPt4 (linkes Bild) liegt bei etwa 30 Å, das des TiPt100 (rechtes Bild) bei etwa 75 Å. Die dünne Schicht ist somit weniger rau und hat zudem eine etwas andere Strukturverteilung. Damit ist zumindest

ein nachweisbarer Unterschied in der Morphologie der beiden gassensitiven Schichten gegeben. Zusammen mit den oben gemachten Bemerkungen bieten sich daher folgende Erklärungen für die beobachteten Unterschiede bzgl. des Sensorverhaltens an: Zunächst sollen dazu noch einmal die wesentlichen Vorgänge bei der Wassersynthese in Erinnerung gerufen werden. Da die Versuche in synthetischer Luft durchgeführt wurden, ist die Oberfläche mit Sauerstoff belegt. Bei Zugabe von Wasserstoff dissoziiert dieser bei Annäherung an die Oberfläche, wobei nachfolgend über zwei Reaktionskanäle weiter reagiert wird: Zum einen wird atomarer Wasserstoff an der Oberfläche adsorbiert und zum anderen reagiert atomarer Wasserstoff mit Sauerstoff zu adsorbierten Hydroxyl, was wiederum mit einem atomaren Wasserstoff zu Wasser reagiert. Es existieren demnach zumindest drei Spezies (atomarer Wasserstoff - atomarer Sauerstoff - OH-Gruppen) von denen nach den vorangegangenen Erläuterungen jede einen eigenen, spezifischen und räumlich voneinander getrennten Adsorptionsplatz beansprucht.

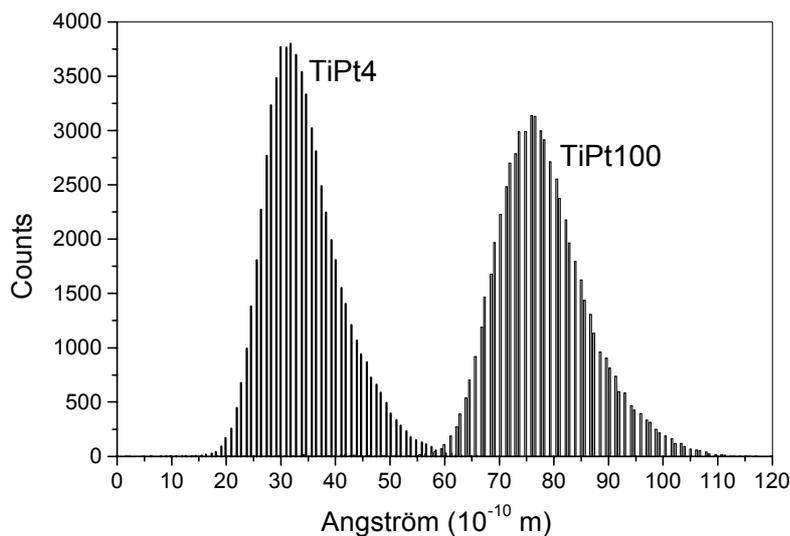


Abbildung 4.9: AFM-Analyse der Oberfläche von TiPt100 (rechts) und TiPt4 (links): TiPt100 hat gegenüber dem TiPt4 eine höhere Rauigkeit mit einer schmaleren Verteilung der Höhenprofile

Die unterschiedlichen Signalformen können dann darauf zurückgeführt werden, dass für die Bildung des Zwischenprodukts (OH) bzw. des Endprodukts (H₂O) sich ein adsorbiertes Wasserstoffatom und ein Sauerstoffatom bzw. eine OH-Gruppe sich annähern müssen, um miteinander reagieren zu können. Diese laterale Diffusion an der Oberfläche fällt um so schwerer, je rauer diese ist. Dadurch ist die Erlangung des Reaktionsgleichgewichts beim rauen TiPt100 bei RT verlangsamt. Erst wenn die seitliche Diffusion durch Temperaturerhöhung erleichtert wird, ist eine schnelle Reaktion möglich. Beim glatten TiPt4 wird von Beginn an der lateralen Diffusion weniger Widerstand entgegengesetzt und kann folglich schon bei niederen Tempe-

raturen rasch ablaufen. Somit können die verschiedenen Signalverläufe allein durch Unterschiede in der Beschaffenheit der Oberfläche erklärt werden.

Das Phänomen der unterschiedlich verlaufenden Konzentrationsabhängigkeiten wirft größere Erklärungsschwierigkeiten auf, denn das Verhalten des TiPt100 entspricht nicht dem erwarteten. Nach den Ausführungen in Abschnitt 4.1 ist nämlich mit steigender Temperatur unabhängig vom Material eine Abnahme der adsorbierten Wasserstoffmenge und damit des Sensorsignals zu erwarten. Das TiPt100 zeigt bei niederen Konzentrationen jedoch praktisch identische Signalhöhen. Unter den in erwähntem Abschnitt dargelegten Gesichtspunkten würde das einem Gleichbleiben des Quotienten b entsprechen. Nach den gegebenen Bedingungen kann daraus auf die Änderung der dazu benötigten Reaktionsenthalpie ΔH geschlossen werden. Unter Zuhilfenahme von Glg. 4.6 wurde ein Wert von etwa 330 J/mol ermittelt. Dieser Wert ist selbst im Vergleich zu den geringen Energien wie sie bei der Physisorption auftreten sehr klein. Wertet man die Kurven zusätzlich bzgl. der Adsorptionswärme (nach Glg. 4.8) aus, so ergibt dies eine Tendenz nach der die bei der Adsorption freiwerdenden Wärme gegen Null geht. Diese Beobachtung ist jedoch abhängig von der Wasserstoffkonzentration in der Atmosphäre. Bei Konzentrationen von größer 1000 ppm H_2 , verhält sich das TiPt100 wiederum ähnlich dem TiPt4. Verdeutlicht wird das noch einmal durch die doppelt logarithmische Darstellung (Abb. 4.10) der Konzentrationsabhängigkeiten von TiPt4 und TiPt100.

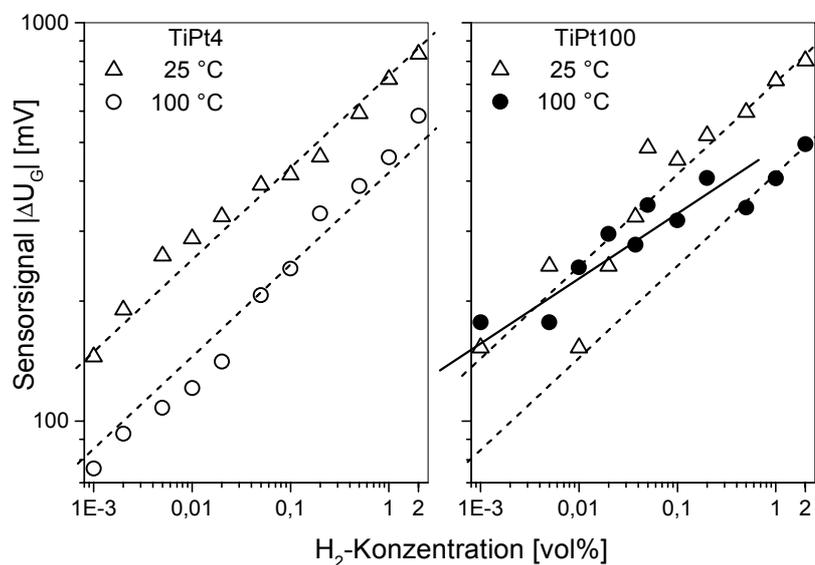


Abbildung 4.10: Konzentrationsabhängigkeit von TiPt4 und TiPt100 in doppelt logarithmischer Darstellung: parallele Geraden mit gleicher Steigung, — davon abweichende Steigung des TiPt100 bei ca. 100 °C

Für TiPt4 liegen die Messwerte auf parallel verlaufenden Geraden. Auf einer Geraden mit der genau gleichen Steigung finden sich auch die bei 25 °C gemessenen Werte des TiPt100 wieder.

Die bei 100 °C ermittelten Werte liegen jedoch nur bei Konzentrationen die größer sind als 0,3 vol% H₂ auf einer Geraden der gleichen Steigung (alle parallelen Geraden sind gestrichelt dargestellt). Unterhalb dieses Wertes befinden sich die Messpunkte ebenfalls annähernd auf einer Geraden. Diese weist jedoch eine andere Steigung auf. Deshalb liegt der Schluss nahe, dass sich der Adsorptionsmechanismus für die beiden Schichten unter den gegebenen Umständen grundsätzlich unterscheidet. Aufgrund dessen verdichtet sich die Vermutung auf den starken Einfluss der Morphologie und den damit in Verbindung stehenden Adsorptionszentren abermals. Da bei den vorliegenden Messergebnissen nur Aussagen über den Gesamtverlauf und nicht über einzelne Reaktionsschritte gemacht werden können, kann über die Art und Weise dieser Zusammenhänge nur spekuliert werden.

Wie man sieht, gibt es starke Anzeichen auf einen dominierenden Einfluss der Morphologie auf die gassensitiven Eigenschaften einer Schicht. Durch die Annahme weniger, auf der Oberfläche verteilter und spezifisch reaktiver Adsorptionszentren, können die beobachteten Sensorreaktionen erklärt werden. Um die gemachten Überlegungen zu untermauern, sind jedoch weiterführende Experimente notwendig. Es kann dennoch geschlossen werden, dass nicht die Schichtdicke sondern die Oberflächenbeschaffenheit für die Sensorreaktion grundlegend von Bedeutung ist. Wie schon die Diskussion des Reaktionsmechanismus in Abschnitt 4.2 gezeigt hat, ist sowohl die eigentliche Reaktion als auch der Zusammenhang mit der Beschaffenheit der gassensitiven Schicht sehr komplex. Es dürfen deshalb die oben diskutierten Beiträge durch die inneren Grenzflächen und die Variation der Gitterkonstante des Platins nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Vielmehr ist davon auszugehen, dass sich die gefundenen Sensorreaktionen aus einer Mischung der verschiedenen Mechanismen und Vorgänge an und in der gassensitiven Schicht zusammensetzen.

4.2.2 Einfluss der Pufferschicht aus Titan

Neben den mit der Schichtdicke zusammenhängenden Effekte zeigen die Sensorexperimente eine starke Beeinflussung der Sensorbaseline durch die Pufferschicht zwischen der sensitiven Platinschicht und dem Substrat (siehe Abschnitt 3.3.4). Als Pufferschicht dient eine 20 nm dicke Lage aus Titan, welche unmittelbar vor Abscheidung des Platins auf das Siliziumsubstrat gesputtert wird. Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits erörtert worden war, wirkt sich diese Zwischenschicht nicht direkt auf das Sensorsignal aus, sondern unterstützt vielmehr die mechanische Stabilisierung des darüber liegenden Platins und verbessert obendrein die Stabilität der Sensorbaseline. Die angesprochenen Punkte werden nachfolgend näher erläutert.

4.2.2.1 Titan als Haftvermittler

Wasserstoff löst sich in vielen Metallen und besetzt dabei Zwischengitterplätze im Wirtskristall. Die dadurch hervorgerufene Verschiebung der Metallatome resultiert in einer Gitteraufweitung. In vielen Fällen beträgt diese Verschiebung nur einige 1/100 Å, kann jedoch auch

Werte von größer $0,1 \text{ \AA}$ erreichen [126], wobei nur Gitteraufweitungen in vertikaler und nicht in horizontaler Richtung beobachtet wurden. Bei dünnen Schichten und schlechter Haftung auf dem Untergrund kann die Bildung von Materialblasen eine Folge daraus sein. Wie die in Abschnitt 3.2 präsentierten Untersuchungen zeigen, tritt unter den gewählten Versuchsbedingungen exakt dieser Fall für das System Palladium/Silizium ein. Für Platin findet man in der Literatur ebenfalls Hinweise auf ein gleichartiges Verhalten. So zeigen z. B. Platin-Palladiumlegierungen eine Volumenänderung von etwa 8 \AA^3 bei einer Beladung von 0,7 Wasserstoffatomen pro Metallatom [132]. Ein anderes Beispiel mit an Platin(100) durchgeführten hochauflösenden Helium-Beugungs-Experiment zeigt Beugungsbilder der Oberfläche, die den Autor folgern ließ, dass sich die erste Atomlage gegenüber der darunter liegenden krümmt [133].

Um den anzunehmenden Einfluss auf das Platin als Sensorschicht klären zu können, wurde folgendes Experiment durchgeführt. Da bekannt ist, dass Platin mit Silizium ein Silizid bildet, wurde zunächst das Silizium mit einer etwa 100 nm dicken Schicht aus Siliziumnitrid versehen. Mit dieser Schicht wird die Bildung einer stabilen Legierung verhindert, so dass nur die Eigenschaften des Platins zum Tragen kommen.



Abbildung 4.11: REM Aufnahme von direkt auf Siliziumnitrid abgeschiedenen 100 nm dicken Platin. Die Blasenbildung ist deutlich zu erkennen (Beispiel: Pfeile).

Auf das Nitrid wurden dann wiederum 100 nm Platin aufgesputtert. Dieses Schichtsystem konnte anschließend mit dem Sensor vermessen werden. Dabei wurde die Schicht bei Temperaturen von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $100 \text{ }^\circ\text{C}$ Wasserstoffkonzentrationen bis 2 vol% ausgesetzt. Eine optische Kontrolle der Schichtoberfläche mit einem Mikroskop zeigte eine drastische Veränderung derselben. Zusätzlich durchgeführte REM-Aufnahmen lassen eine blasenförmige Modi-

fizierung der Oberfläche deutlich erkennen (Abb. 4.11: runde bis ovale und bis ca. 5 μm große Strukturen), wie sie bereits beim Palladium beobachtet worden sind (Abb. 3.9). Offenbar ist auch Platin einer Volumenänderung durch die Behandlung mit Wasserstoff unterlegen, was bei mangelnder Haftung gegenüber dem Trägermaterial zu einer Ablösung von der Oberfläche führt.

Dieser Effekt konnte mit Titan als Pufferschicht zwischen dem Siliziumsubstrat und dem Platin nicht beobachtet werden. Das Titan dient infolgedessen als Haftvermittler für das darauf platzierte Platin und hilft, die sensitive Schicht gegenüber wasserstoffinduzierten mechanischen Verspannungen zu stabilisieren.

4.2.2.2 Titan zur Stabilisierung der Baseline

Für Platin, welches direkt auf dem Substrat abgeschieden wurde, ist die Sensorbaseline nicht stabil. Wie in Abschnitt 3.4.4 gezeigt worden ist, kann dieser Effekt durch das Einführen einer Pufferschicht aus 20 nm Ti zwischen dem Platin und dem Siliziumsubstrat vollständig vermieden werden. An dieser Stelle sollen verschiedene, evtl. dafür verantwortliche Mechanismen diskutiert und eine mögliche Erklärung für den Ursprung dieser Beobachtung gegeben werden.

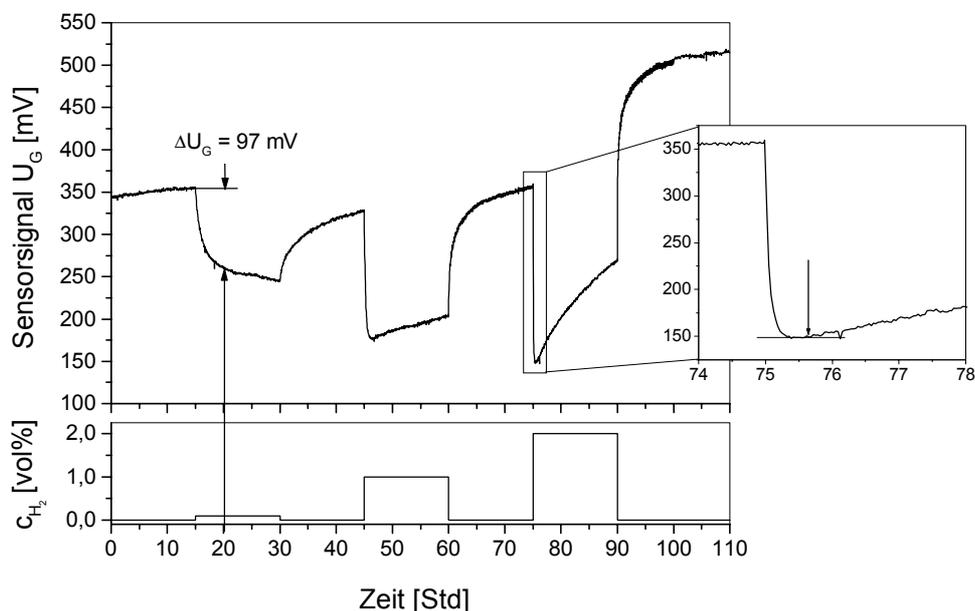


Abbildung 4.12: LaborFET-Signal von Iridium bei 30 C und 0 % r. F.

Die Instabilität der Baseline äußert sich in einer Drift des Sensorsignals in positiver Richtung während der Gasbeaufschlagung und wurde sowohl bei Platin als auch Iridium beobachtet (siehe Abb. 4.12 und 4.13). Dieser Effekt könnte verursacht sein durch Oberflächeneffekte während der Adsorption sowie Effekte, die sich an der Grenzfläche zwischen dem Platin und dem Halbleitersubstrat abspielen. Mit der Wassersynthese zusammenhängende Oberflächen-

effekte kommen Aufgrund der in Abschnitt 4.2 durchgeführten Diskussion nicht in Betracht. Demnach scheint gesichert, dass die beobachteten Signalhöhen und die Richtung der Sensorreaktion durch die Wassersynthese aus Wasserstoff und an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff generiert sind. Der diesen Vorgang beschreibende Mechanismus ist eindeutig und lässt bei den angewendeten Temperaturen keinen Raum für Reaktionen, die eine Austrittsarbeit in die entgegengesetzte Richtung erwarten lassen würden. Anders verhält es sich mit dem Einfluss des Wasserstoffs auf die Geometrie der Oberfläche. Durch die Umgestaltung der räumlichen Anordnung der Oberflächenatome kommt es zu Ladungsumverteilungen in den obersten Atomlagen. Als Folge davon kann sich die Austrittsarbeit des Materials in genau entgegengesetzter Richtung verändern als es durch einfachen Ladungstransfer erwartet wird. So wurde für das System Wasserstoff-Nickel(111) eine Änderung der Austrittsarbeit von +165 meV gefunden [126]. Damit kann ein solcher Vorgang Ursache der nicht stabilen Baseline sein.

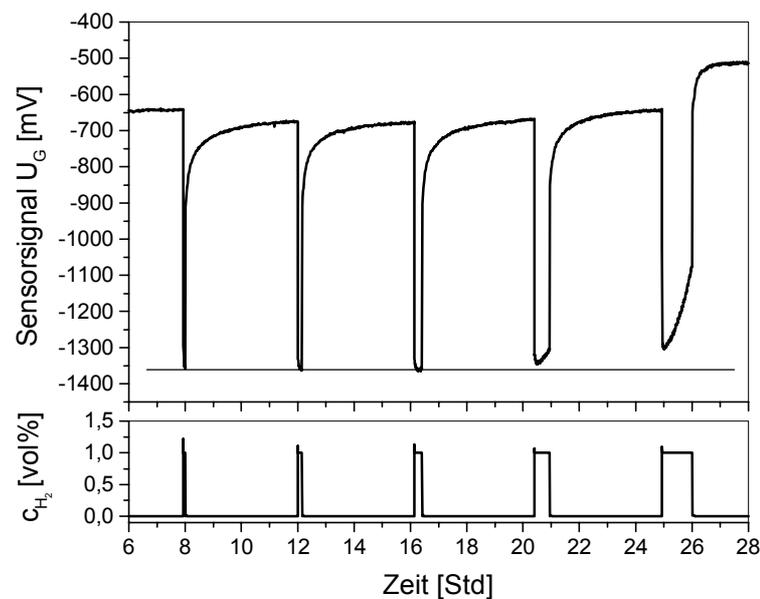


Abbildung 4.13: Sensorreaktion von Pt über p-Silizium auf 1 vol% H_2 und unter Verwendung verschieden langer Beaufschlagungszeiten von 4, 8, 16, 32 sowie 64 Minuten bei Raumtemperatur: Die sekundäre Reaktion setzt verzögert ein.

Die Tatsache, dass die mangelnde Stabilität der Sensorbaseline durch das Einarbeiten der Titan Pufferschicht behoben werden konnte, lässt jedoch den Schluss zu, dass keine der oben angesprochenen Reaktionen für den diskutierten Effekt verantwortlich sein kann. Danach ist sogar der Umkehrschluss zulässig, nach dem kein Oberflächeneffekt sondern die Grenzfläche zwischen dem Platin und dem Substratmaterial eine entscheidende Rolle für die Sensorstabilität spielt. Bekräftigt wird diese Mutmaßung durch die Sensormessungen mit Iridium zusammen mit einer genauen Analyse der Messungen mit dem Platin. In der bereits in Ab-

schnitt 3.1.3 und anschließend noch einmal gezeigten Abbildung einer LaborFET-Messung mit Iridium ist die verzögerte Umkehr der Signalrichtung zu sehen. Schon bei einer Konzentration von 1 vol% H₂ driftet das Sensorsignal in positiver Richtung. Bei 2 vol% H₂ ist dieser Effekt noch deutlicher ausgeprägt. Um die Details des zeitlichen Signalverlaufs besser erkennbar zu machen, ist die dritte, auf Sensorreaktion noch einmal vergrößert dargestellt. Auf diesem Bildausschnitt ist zu erkennen, dass die Gegenreaktion erst verzögert einsetzt. Dies rührt evtl. von der Tatsache, dass der Wasserstoff erst durch das Iridium diffundieren muss, um die sekundäre Reaktion in Gang setzen zu können. Ähnliches ist im Falle des Platins zu beobachten. Für das in Abb. 4.13 dargestellte Experiment wurde direkt auf dem Substratmaterial (p⁺-Silizium) abgeschiedenes Platin mit 1 vol% H₂ beaufschlagt. Die Beaufschlagungszeiten verlängern sich sukzessive von 4, 8, 16, 32 auf 64 Minuten, wobei jeweils 4 Stunden lange Spülzeiten dazwischen lagen. Deutlich zu erkennen ist das verzögerte Einsetzen der sekundären Reaktion. Erst nach dem dritten und 16 Minuten langen Gasimpuls driftet das Sensorsignal in die entgegengesetzte Richtung. Wird das gleiche Experiment bei einer H₂-Konzentration von 2 vol% durchgeführt, setzt die sekundäre Reaktion früher ein. Sie ist dann bereits nach dem 2. Gasimpuls zu beobachten. Bei erhöhten Temperaturen von etwa 70 °C zeigte sich dieses Verhalten schon bei Wasserstoffkonzentrationen die kleiner als 0,1 vol% waren. In Summe deutet dieses Verhalten auf einen diffusionsbestimmten Vorgang hin, dessen Zeitkonstante größer ist als die der eigentlichen Sensorreaktion. Dies gibt Anlass, die Ursache der Gegenreaktion an der Grenzfläche zwischen dem Trägermaterial und der sensitiven Schicht zu suchen. Diese Grenzfläche besteht aus einem Übergang zwischen einem Metall und einem Halbleiter. Im Idealfall, also in Abwesenheit von Oberflächenzuständen des Halbleiters, bildet sich ein Kontaktpotential zwischen dem Metall und dem Halbleiter, dessen Höhe von der Austrittsarbeit beider Materialien abhängt. Bei unmittelbarem Kontakt entsteht eine Potentialbarriere $q\phi_B$, die sich im Fall eines p-Halbleiters näherungsweise aus der Bandlücke W_g des Halbleiters und dessen Elektronenaffinität χ_S sowie der Austrittsarbeit des Metalls $W_{A,M}$ wie folgt zusammensetzt [134]:

$$q\phi_B = W_g + q\chi_S - W_{A,M}. \quad (4.18)$$

Ob sich ein gleichrichtender oder ohmscher Kontakt bildet, hängt von den Austrittsarbeiten der beteiligten Werkstoffe ab. Für p-Halbleiter mit der Austrittsarbeit $W_{A,S}$ gilt:

$$W_{A,M} > W_{A,S} \quad \Rightarrow \quad \text{nicht gleichrichtend (ohmsch)} \quad (4.19)$$

$$W_{A,M} < W_{A,S} \quad \Rightarrow \quad \text{gleichrichtend} \quad (4.20)$$

Im Falle der vorliegenden Anordnung ($W_{A,Pt} \approx 5,65 \text{ eV}$ [135]; $\chi_{p-Si} \approx 4,01 \text{ eV}$, $W_g \approx 1,1 \text{ eV}$ [136] $\Rightarrow W_{A,Si} \approx 5,11 \text{ eV}$) ist der bestehende Kontakt ohmsch. Als Folge dessen kann keine Beeinflussung dieser Grenzfläche durch Wasserstoff erwartet werden. Die oben geschilderten Experimente deuten aber auf das Gegenteilige hin. Wie kann diese offensichtliche Diskrepanz erklärt werden?

Im Gegensatz zu der oben gemachten Annahme einer idealen Halbleiteroberfläche liegt tatsächlich eine reale Oberfläche vor. Bei dieser kommt es durch die Unterbrechung der Kristallsymmetrie an der Außenseite zur Bildung von sog. Tamm- und Shockley-Zuständen [137]. Diese stammen im wesentlichen aus den ungesättigten Siliziumbindungen (dangling bonds) der Oberfläche und generieren besetzbare Energiezustände, die über die verbotene Zone des Halbleiters verteilt sind. Ihre Dichte von etwa 10^{15} cm^{-2} entspricht ungefähr der Anzahl von Oberflächenatomen. Bei einem p-Halbleiter führen die unbesetzten Donatorzustände zu einer positiven Ladung der Grenzfläche. Wegen der daraus resultierenden Spiegelladung im Silizium erfolgt eine Verbiegung der Bänder nach unten. Es bildet sich eine Raumladungszone, die als Kapazität C_D wirkt und deren Wert von der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{Si} des Halbleiters und der Weite der Raumladungszone d_D abhängt:

$$C_D \equiv \frac{\epsilon_{Si}}{d_D}. \quad (4.21)$$

Ist die Zahl der Oberflächenzustände groß, so erfolgt der Austausch der Ladungen im wesentlichen zwischen den Metallelektronen und den Oberflächenzuständen. Die Bandverbiegung ist in diesem Fall nahezu unbeeinflusst vom Metall. Es kann sich ein Schottky Kontakt bilden, obwohl die Austrittsarbeiten der beteiligten Materialien nicht die Voraussetzung dafür erfüllen (siehe Glg. 4.19 bzw. 4.20). Da das Silizium vor der Abscheidung des Platins durch Rückspütern mit Argonionen von Siliziumdioxid und sonstigen Verunreinigungen befreit worden ist, kann durch die angeraute Oberfläche eine große Anzahl von Oberflächenzuständen generiert worden sein. Ein mögliches Resultat davon ist ein wie oben diskutierter Schottky-Kontakt zwischen dem Platin und dem Siliziumsubstrat, ohne dass die Austrittsarbeiten die entsprechende Bedingung erfüllen. Dieser Schottky-Kontakt ist wiederum sensitiv gegenüber Wasserstoff. Außerdem verursacht Platin als Verunreinigung in Silizium die Entstehung von Akzeptor- und Donatorzuständen in der Bandlücke. Das eine Akzeptorniveau liegt oberhalb der Bandmitte bei $0,25 \text{ eV}$ (gemessen von der Leitungsbandkante), das zweite unterhalb der Bandmitte bei $0,36 \text{ eV}$ (gemessen von der Valenzbandkante). Der Donatorzustand liegt unterhalb der Bandmitte bei $0,3 \text{ eV}$ über der Valenzbandkante [138]. Mit dem verwendeten und hochdotierten Silizium-Grundmaterial, bleibt bei den hier angewendeten Temperaturen dieses Donatorniveau ungefüllt (vergl. hierzu z. B. [139]). Es stellt somit eine positive Oberflächenladung dar, die ebenfalls zu einer Bandverbiegung nach unten führt.

Ein weiteres Argument für die Bildung eines Schottky-Kontaktes zwischen dem Silizium und dem Platin bietet folgende Abschätzung. In der Literatur können Angaben über den Kontaktwiderstand von Titansilizid auf p⁺-dotiertes (Bor) Silizium gefunden werden [140]. Demnach erhöht sich der Widerstand bei Bor-Dosen von $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (Energie ϕ : 10 keV) merklich. Um die angegebenen Dosen in eine maximale Dotierstoffkonzentration c_p umzurechnen, wird folgende Formel angewendet [141]:

$$c_p = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_p} \quad (4.22)$$

ϕ entspricht dabei der Implantationsdosis und ΔR_p ist die Reichweite des Bor bei einer bestimmten Implantationsenergie. In der Literatur sind Angaben über die Reichweite zu finden. Für die angegebene Energie von 10 keV folgt ein ΔR_p von ca. $0,02 \mu\text{m}$ [142]. Mit einer Dosis von 10^{15} cm^{-2} ergibt sich damit eine Dotierstoffkonzentration von etwa 2×10^{20} pro Kubikzentimeter. Nach dieser Abschätzung kann die Modifikation des Metall-p⁺-Silizium-Überganges von einem Schottky-Kontakt zu einem ohmschen Kontakt erst bei Bor-Konzentrationen zwischen 10^{19} und 10^{20} cm^{-3} erwartet werden. Das für die Gasmessungen als Trägermaterial verwendete p⁺-Silizium hat einen spezifischen Widerstand von ungefähr $10 \text{ m}\Omega\text{cm}$ und eine daraus resultierende Bor-Konzentration von etwa 10^{19} cm^{-3} [143, 144]. Demzufolge bewegen sich die Dotierstoffkonzentrationen bei einem kritischen Wert, der einen Schottky-Kontakt möglich werden lässt.

Bekräftigt wird diese Hypothese durch folgendes Experiment:

Nach der selben Methode wie sie zur Herstellung der Probenstücke für den LaborFET benutzt wurden (siehe Abschnitt 3.3.1), wird Platin direkt auf p⁺-Silizium gesputtert. Eine Lochmaske erlaubt dabei die Herstellung kreisrunder Kontaktflächen (\varnothing ca. 1mm). Die Schichtdicke des Platins beträgt etwa 200 nm. Zur Entfernung von Verunreinigungen und dem natürlichen Oxid auf dem Silizium wird vor dem Aufbringen des Pt rückgesputtert. Die Rückseite des Probenstücks wird mit Aluminium besputtert. Da Aluminium mit p-Silizium auf jeden Fall einen ohmschen Kontakt ergibt [145], kann mit Hilfe einer Strom-Spannungs-Messung die elektrische Charakteristik des Kontaktes zwischen dem Pt und dem p⁺-Si ermittelt werden (Mess-Spitze: Kontaktierung und zur Einprägung einer variablen Spannung, Chuck: als Massekontakt der Proben-Rückseite. Gemessen wird der Strom durch die Mess-Spitze) Die mit Hilfe eines Parameteranalyzers erhaltenen Abhängigkeiten sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Für Bild a) wurde die Mess-Spitze direkt auf dem Silizium abgesetzt. Es zeigt die I(U)-Kennlinie aus der Kombination der rückseitigen Silizium-Aluminium-Grenzfläche und des Kontaktes zwischen der Mess-Spitze aus Wolfram ($W_{A,W} \approx 4,55 \text{ eV}$ [135]) und dem Silizium. In Bild b) ist hingegen die Charakteristik des Pt-Si-Kontaktes zu sehen. Dazu wurde die Mess-Spitze auf

einem Platin-Pad abgesetzt. Bei beiden Messungen variiert die Mess-Spannung zwischen -2 V und $+2\text{ V}$. Die beiden Bilder vermitteln vollständig unterschiedliche Kennlinien.

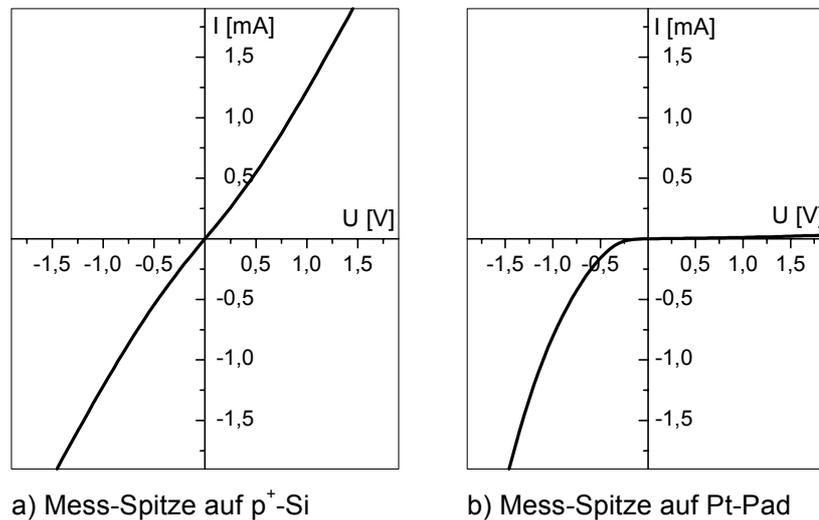


Abbildung 4.14: Messungen zur Charakterisierung der Grenzfläche zwischen Platin und p^+ -Silizium: a) $I(U)$ -Kennlinie mit direkt auf dem p^+ -Silizium abgesetzter Mess-Spitze: annähernd ohmsches Verhalten. b) $I(U)$ -Kennlinie von Pt auf Silizium: Diodencharakteristik

In Bild a) folgt der Strom annähernd linear der Spannung und entspricht damit weitestgehend einem ohmschen Verhalten. Bild b) offenbart jedoch eine Diodenkennlinie mit einer für Schottky-Kontakte typischen Durchlass-Spannung von etwa $0,3\text{ V}$ [146] (im Gegensatz zu Durchlass-Spannungen von etwa $0,7\text{ V}$ bei pn-Dioden). Der Verlauf der Kennlinie (Strom nimmt mit negativer Spannung zu) ist kennzeichnend für einen Schottky-Kontakt mit einem p-leitenden Halbleiter. Damit ist bestätigt, dass bei der direkten Abscheidung von Platin auf p^+ -Silizium ein halbleitender Schottky-Übergang gebildet wird.

Wie man sieht, gibt es verschiedenste Hinweise darauf, die Bildung eines Schottky-Übergangs zwischen dem Platin und dem Substrat anzunehmen. Ein solcher Schottky-Kontakt kann auf zwei Arten als Sensor verwendet werden. Zum einen durch die Messung des gasbeeinflussten Diodenstromes und zum anderen der Messung der gasbedingten Änderung der Kapazität der Raumladungszone (siehe z. B. Yamamoto et al. [83] und Tobias et al. [147]). Beides ist korreliert mit der Verringerung der Barrierenhöhe $q\phi_B$ des Schottky-Kontakts. Die Raumladungskapazität nimmt infolge Wasserstoffbeaufschlagung zu [148].

Für die bei den Sensormessungen beobachtete Gegenreaktion bietet sich demnach folgende und anhand der in nachstehender Abbildung 4.15 illustrierten Abfolge von Einzelreaktionen erläuterten Erklärung an.

Zunächst ist in 4.15 a) die Sensoranordnung schematisch dargestellt. Sie besteht aus dem mit Platin beschichtetem Siliziumgate, einem Luftspalt zwischen dem Gate und dem p-Kanal normally on Transistor plus einer variablen Spannungsquelle U_R , die über das Gatepotential den Drain-Source Strom I_{DS} des Sensors konstant hält. Abb. 4.15 b) zeigt das vereinfachte Ersatzschaltbild für den Sensor. Es besteht im wesentlichen aus einer Reihenschaltung der Kapazität C_L des Luftspaltes und der Kapazität C_G der Grenzfläche zwischen dem Platin und dem Silizium. Diese Kapazität ist durch den vorher diskutierte Kontakt zwischen dem Metall und dem Halbleiter begründet. Das gezeigte Bild stellt den Ausgangszustand vor der Gasbeaufschlagung dar. U_R ist dabei als Null angenommen und der Strom I_{DS} hat den Wert I_{DS0} . In Abb. 4.15 c) hat sich durch den Wasserstoff die Austrittsarbeit des Platins verringert. Dies ist äquivalent zu einer positiven Ladung an der Platinoberfläche.

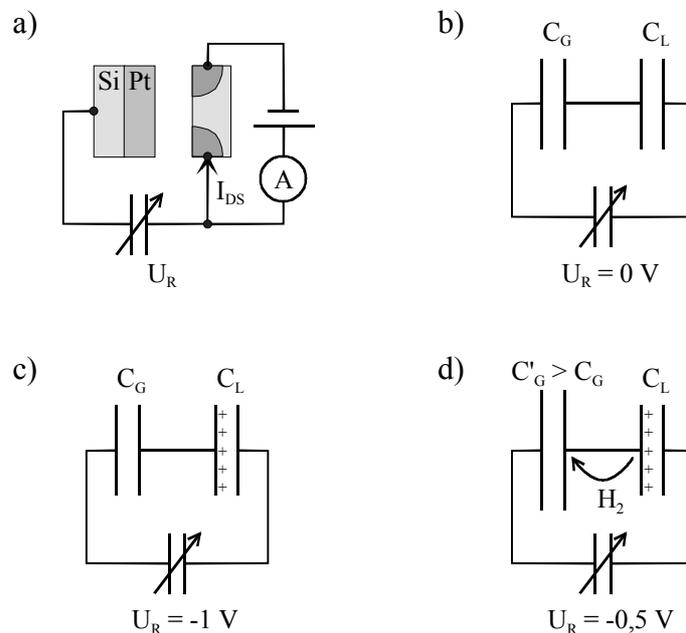


Abbildung 4.15: a) schematische Darstellung der Sensoranordnung mit p-Kanal HSGFET b) Ersatzschaltbild mit C_L für den Luftspalt und C_G für die Schottky-Kapazität c) Situation der Regelung bei Gasbeaufschlagung d) Beeinflussung der Regelung nach H_2 -Diffusion: $C'_G > C_G$

Die geänderten Potentialverhältnisse rufen einen verringerten Strom I_{DS} im Transistor hervor, der durch eine negative Spannung U_R auf seinen ursprünglichen Wert I_{DS0} kompensiert wird. Diese Regelspannung teilt sich in der Messanordnung im Verhältnis der Kapazitäten auf. Gleichzeitig mit der Adsorption setzt die langsamere Diffusion des Wasserstoff an die PtSi-Grenzfläche ein. Abb. 4.15 d) zeigt die Vorgänge, nachdem unter dem Einfluss des Wasserstoff die Grenzflächenkapazität vergrößert worden ist und daher $C'_G > C_G$ gilt. Nimmt man ebenso wie beim Palladium an, dass der Wasserstoff innerhalb des Platins als Proton vorliegt, kann dieser Wasserstoffrumpf über die Lokalisierung eines Elektrons an der Grenzfläche wie-

der in den neutralen Zustand gelangen. Das lokalisierte Elektron stellt eine negative Ladung dar. Als Folge dessen wird ein Teil der bisher bestehenden, positiven Oberflächenladungen kompensiert. Die Bandverbiegung bzw. Raumladungsweite d_D wird geringer und damit nach Glg. 4.21 die Grenzflächenkapazität vergrößert. Mit dem größeren C_G verringert sich der Spannungsabfall an C_G . Da zunächst U_R konstant bleibt, erhöht sich somit der Spannungsabfall an C_L , wodurch sich das Potential U_2' der Gateelektrode weiter verringert. Infolgedessen ändert sich der Strom durch den Chip, er erhöht sich auf den Wert I_{DS} . Um diesen wiederum auf den Wert I_{DS0} zurückzuregeln, muss das gleiche Potential U_2' eingestellt werden wie vor der Diffusion. Dazu erfordert es eine Erhöhung von U_R (positiver). Wird die Gaszufuhr gestoppt, stellt sich wieder die Ausgangssituation wie in Abb. 4.15 b) ein.

Wie anhand der gerade beschriebenen Vorgänge gezeigt werden konnte, ist die beobachtete Sensorreaktion durch die Annahme eines Schottky-Kontaktes zwischen der gassensitiven Schicht und dem Siliziumsubstrat erklärbar. Ein solcher nicht erwarteter gleichrichtender Übergang ist sowohl aus einer hohen Dichte von energetischen Zuständen in der Bandlücke als auch der Generierung von unbesetzten Donatorniveaus im Silizium durch Verunreinigung mit Platin ableitbar. Erstere können aus dem Beschuss der Siliziumoberfläche mit Argonionen vor der Abscheidung des Platins stammen.

Wie die in Kapitel 3 dargestellten Experimente zeigen, wird durch eine dünne Pufferschicht aus Titan der Sensor gegenüber der Gegenreaktion stabilisiert. Das zwischenliegende Metall spielt bei der Verringerung des unerwünschten Effektes demnach eine entscheidende Rolle. Diese positive Wirkung kann entweder durch die zusätzliche Diffusionsstrecke durch das Titan oder die Stabilisierung der Grenzfläche zum Silizium gegenüber Wasserstoff verursacht sein.

Für die Hypothese eines diffusionsbedingten Vorganges sprechen die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Platin und Titan. In diesem Fall kann jedoch ein erneutes Auftreten der beobachteten Signaldrift bei erhöhten Temperaturen erwartet werden. Bis zu den verwendeten Temperaturen von etwa 110 °C war dennoch keine Verschlechterung der Sensorstabilität zu verzeichnen. Aus diesem Grund ist die alleinige Verantwortung der veränderten Diffusionsstrecken als Grund für die Sensorstabilisierung auszuschließen. Vielmehr ist eine direkte Bedeutung des Titans für die Adsorptionsmechanismen des Wasserstoff an der Grenzfläche zum Silizium wahrscheinlich. Titan ist ebenso wie Platin ein Übergangsmetall und hat damit eine nicht gesättigtes d-Orbital. Im Gegensatz zu Platin, das 9 Elektronen im 5d-Orbital besitzt, hat Titan nur 2 Elektronen im nicht gefüllten d-Orbital. Aus diesem Grund stellt das Titan diese zwei Elektronen leichter für Bindungen zur Verfügung als das Platin. Denkbar ist nun, dass das Titan die oben diskutierten Oberflächenzustände des Siliziums mit Elektronen füllt. Dadurch würden Donatorzustände neutralisiert und Akzeptorzustände negativ geladen werden. Die Folge wäre eine Verringerung der Bandverbiegung nach unten bzw. unter Umständen sogar eine Umkehrung der Verbiegung, so dass ein ohmscher Kontakt entstehen könnte. Demzufolge würde die für die Gegenreaktion verantwortliche Grenzflächenkapazität

entfallen und dieser Effekt nicht mehr auftreten. Dies entspricht exakt den Beobachtungen. Die Bildung eines ohmschen Kontaktes zwischen dem Titan und dem Silizium durch Silizidierung ist ausgeschlossen, da dazu Temperaturen von etwa 500 °C zur Entstehung von TiSi und etwa 700 °C zur Herstellung von TiSi₂ nötig sind [149, 151]. So hohe Temperaturen wurden für den Sensor weder bei der Herstellung noch während den Gasmessungen erreicht.

4.3 Fazit und Konsequenzen für den H₂Sensor

In diesem Kapitel wurde versucht, die im Labor beobachteten Sensorreaktionen zu erklären. Dies sind die Temperaturabhängigkeit der Konzentrationsabhängigkeit des Sensors, der Reaktionsmechanismus und der Einfluss der Schichtdicke auf diesen sowie die Bedeutung der Titan-Pufferschicht. Ersteres kann über die Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts von der Adsorption hin zur Desorption mit zunehmender Temperatur begründet werden. Der für die Sensorreaktion grundlegende Reaktionsmechanismus ist nach obigen Ausführungen die Synthese von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff unter Zuhilfenahme der katalytisch wirkenden Platin-Oberfläche. Dieser Vorgang ist eine reine Oberflächenreaktion. Obwohl die eigentliche Reaktion eine sehr einfache ist, nimmt diese auf einer Festkörperoberfläche sehr komplexe Formen an und kann auch von den experimentellen Gegebenheiten (z. B. vom Gasfluss) beeinflusst werden [150].

Mit Bezug auf die abweichenden Ergebnisse von TiPt4 und TiPt100 konnten starke Hinweise darauf gefunden werden, dass nicht die Dicke des Platins, sondern dessen Oberflächenmorphologie die entscheidende Rolle spielt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte dieses Problem jedoch nicht tiefer beleuchtet werden. Es wurden aber Ideen entwickelt, den Einfluss der Oberflächenstruktur zu verifizieren. Eine Möglichkeit wäre, sehr glattes Platin herzustellen (z. B. mit Sputtern auf geheiztem Substrat oder Herstellung mit Hilfe von Molekularstrahlepitaxie im UHV), dieses mit Hilfe von z. B. Ionenbeschuss definiert aufzurauen und es anschließend mit dem Sensor auf seine Reaktion bzgl. Wasserstoff zu vermessen. Eine andere Variante wäre die Verwendung von bereits rauhen Substraten, wie z. B. poröses Silizium.

Die Bedeutung der Pufferschicht aus Titan stellt sich nach der Analyse der vorliegenden Experimente wie folgt dar: Das Platin unterliegt wegen der Adsorption von Wasserstoff und der damit zusammenhängenden Aufweitung des Kristallgitters einem mechanischen Stress. Dieser kann bei ungenügender Haftung auf dem Untergrund zur Bildung von Blasen führen. Durch das Titan wird die Ablösung von der Unterlage verhindert. Es dient somit als Haftvermittler und mechanischer Stabilisator für die gassensitive Schicht. Weiterhin verbessert es die Stabilität der Sensorbaseline. Dies resultiert vermutlich aus der Vermeidung eines Schottky-Kontaktes zwischen dem Platin und dem Siliziumsubstrat durch die eingeführte Pufferschicht. Voraussetzung dazu ist die Bildung von einer großen Anzahl von Oberflächendefekten im Silizium. Die Art und Weise der Herstellung lässt dies vermuten und wahrscheinlich erscheinen. Als Folge der zahlreichen Oberflächenzustände kommt es im Silizium zu einer Bandverbiegung nach unten, so dass mit dem Platin ein gleichrichtender Metall-Halbleiterübergang entsteht. Ein Nachweis für diese Hypothese konnte durch die direkte Messung der Stromspannungs-Charakteristik des Platin-Silizium Übergangs mit Hilfe eines Parameteranalyzers erbracht werden. Ebenfalls durchführbar ist ein Test mit Platinsilizid. Dieses wird durch die Behandlung von auf Silizium abgeschiedenen Platin mit hohen Temperaturen gebildet. Mit n-Silizium entsteht infolgedessen PtSi bei Temperaturen zwischen 300 °C und 600 °C bzw.

Pt₂Si zwischen 200 °C und 500 C [151]. Diese definierten Kontakte sollten nach den vorangegangenen Erkenntnissen je nach Art des Kontaktes (ohmsch oder gleichrichtend) dann entsprechende Reaktionen bzgl. Wasserstoff aufweisen.

Da die Bildung eines Schottky-Kontaktes von den Austrittsarbeiten der beteiligten Materialien abhängt, kann die Pufferschicht zwischen dem Platin und dem Silizium anhand der Austrittsarbeit des Metalls ausgewählt werden. Indem die Experimente den positiven Einfluss von Titan gezeigt haben, sind Materialien zu wählen, deren Austrittsarbeit in der Größenordnung von Ti liegt. Diese sind z. B. Chrom, Eisen, Aluminium, Zink und Wolfram. Materialien mit Austrittsarbeiten in der Größenordnung von Pt sollten dagegen ebenfalls eine un stabile Baseline zur Folge haben. Dies gilt z. B. für Nickel und Iridium. Damit ist auch der Grund für die bei Iridium beobachtete Gegenreaktion geklärt.

Um das Problem mit der Grenzfläche ganz zu eliminieren, gibt es die Möglichkeit, durch eine komplette Ummantlung des Siliziumträgers mit Metall den Effekt zu unterbinden. Dieser Weg wurde für den H₂Sensor eingeschlagen. Außerdem wird Titan als Haftvermittler zur mechanischen Stabilisierung der gassensitiven Schicht verwendet. Die Herstellung und elektrische Charakterisierung des H₂Sensors wird im nachfolgenden Kapitel erörtert.

5 Sensorherstellung

Nachdem in Kapitel 3 die Funktionalität der gassensitiven Schichten im Laborbetrieb und unter Verwendung des LaborFET dargestellt worden ist, soll in diesem Kapitel die Herstellung des H2Sensors beschrieben werden. Dies umfasst die Schilderung der Veränderungen gegenüber dem LaborFET, die Vorstellung der Herstellungsschritte für die Chipprozessierung, die Darstellung der Prozessschritte für die Gateherstellung sowie die Erläuterung der Einzelschritte bei der Beschichtung des Gates mit dem gassensitiven Material. Darüber hinaus wird die verwendete Technik für die Montage des Gates auf dem Chip sowie die Methode zur Gehäusung vorgestellt. Nach der Montage wurde der fertige H2FET einer ausgiebigen elektrischen Charakterisierung unterzogen. Die Ergebnisse und Erkenntnisse aus diesen Messungen werden ebenfalls in diesem Kapitel gezeigt. Die Charakterisierung des H2FET bezüglich seiner Reaktion auf Wasserstoff und damit der Nachweis seiner Funktionalität ist Gegenstand von Kapitel 6.

Um den unterschiedlichen Arbeitsgängen und Montagegraden Rechnung tragen und deren Unterscheidbarkeit gewährleisten zu können, ist folgende Nomenklatur gewählt worden. Der in Silizium gefertigte FET samt Heizung und Temperaturfühler wird als Sensorchip bezeichnet. Der Sensorchip mit montiertem Gate heißt H2FET und der fertig gehäuste H2FET wird als H2Sensor benannt.

5.1 H2FET-Technologie

Wie in Kapitel 2 vorgestellt, ist der H2FET ein Hybrid. Er besteht aus einem Feldeffekt-Transistor und einem Gate auf dessen Unterseite das gassensitive Material aufgebracht ist. Diese beiden Komponenten müssen dauerhaft miteinander verbunden werden. Der daraus entstehende Hybrid, der H2FET, benötigt seinerseits ein Gehäuse, welches für den mechanischen Schutz des H2FET und die elektrische Kontaktierung vonnöten ist. Insgesamt bildet diese Anordnung den H2Sensor.

Um ein solches Bauelement entstehen zu lassen, ist eine Vielzahl von Arbeitsschritten erforderlich. Der anschließende Abschnitt 5.1.1 beschreibt zunächst die gegenüber dem LaborFET geplanten Veränderungen für den H2FET.

5.1.1 Veränderungen gegenüber dem LaborFET

Um die Ausstattung und die Charakteristik des neuen Sensors möglichst optimal auf seine zukünftigen Einsatzbedingungen anzupassen, wurde der neue Sensorchip gegenüber dem im LaborFET benutzten Chip verändert. Die Veränderungen beinhalten eine zusätzliche, integrierte Chipheizung, eine on-Chip Temperaturmessung und die Installation eines Guard-Ringes um den Kanal des FET. Zur aktiven Reduzierung der Temperaturabhängigkeit des FET ist der Chip mit zwei parallel angeordneten Feldeffekttransistoren ausgestattet. Neben diesen indirekt wirkenden Verbesserungen wird zudem durch die Wahl des W/L-Verhältnisses sowie des Leitungstyps des Transistors (n-Kanal) dessen Steilheit erhöht.

Wie in Kapitel 2 beschrieben, soll der Sensor in einem weiten Temperaturbereich einsetzbar sein. Da der Sensor in natürlicher Umgebung betrieben wird, ist auch mit schnellen Temperaturwechseln zu rechnen. Bei entsprechender Luftfeuchtigkeit kann es dabei zur Kondensation von Feuchtigkeit auf oder im Sensor kommen. Der Luftspalt zwischen dem Gate und dem Chip beträgt nur einige μm . Kondensiert hier Wasser in Tropfenform, würde dieses durch Kapillarkräfte in den Luftspalt gelangen und damit die Funktion des Sensors außer Kraft setzen. Dies und die Vereisung bei tiefen Temperaturen soll durch eine aktive Heizung des Sensors verhindert werden. Zudem hat man in Zusammenhang mit der bekannten Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals die Option, einen Selbsttest durchzuführen sowie bei Bedarf eine kontrollierte Desorption einleiten zu können. Die Heizung besteht aus einer Gold-Widerstandsstrecke, die zur Maximierung ihrer Effektivität und möglichst gleichmäßiger Erwärmung über den ganzen Chip, in Mäandern um das Kanalgebiet des Chips angeordnet ist. Sowohl zur Steuerung dieser integrierten Heizung als auch zur Ermittlung der Gaskonzentration muss die aktuelle Temperatur des Chips bzw. der sensitiven Schicht bekannt sein. Hierzu dient ein auf dem Chip integrierter Temperaturmesswiderstand, der aus Polysilizium besteht. Zur Verbesserung der Sensorstabilität ist um den Kanalbereich ein sog. Guardring eingeplant worden. Da das Gate in direktem Kontakt mit der obersten Isolierschicht des Sensors steht,

können durch deren nicht idealen Isolatoreigenschaften Ladungen vom Gate auf den Isolator und umgekehrt fließen. Das Gate und die Chipoberfläche stellt dabei nach endlich langer Zeit eine Äquipotentialfläche dar. Da sich damit auch die Ladung im Kanalgebiet des Sensors ändert, kann dadurch der Strom durch den Chip und über die Regelung der Gatespannung auch das Sensorsignal beeinflusst sein. Um dies auszuschließen, wird ein Guardring um das Kanalgebiet angebracht, dem die Aufgabe zufällt, etwaige Ladungsverschiebungen zu reduzieren bzw. ganz zu verhindern [152]. Der Guardring besteht aus Gold und wird nach der Transistorherstellung in einem eigenen Arbeitsabschnitt aufgebracht.

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, hängt das Rauschen des H2FET im wesentlichen von dessen Steilheit ab. Davon ebenfalls abhängig ist die Stabilität der Regelung bzw. der Aufwand für die dazu notwendige Regelschaltung und damit deren Kosten. Betrachtet man das in Abb. 2.6 skizzierte Prinzip der Feedback-Sensorschaltung aus dem Blickwinkel der Automatisierungstechnik, so erkennt man darin eine sog. Festwertregelung. Dies folgt aus der Regelung auf einen konstanten Drain-Source Strom mit einer fest vorgegebenen Offset-Spannung. Der Sensor und die einzelnen Komponenten der Auswerteschaltung lassen sich dann wie folgt in die Terminologie der Regelungstechnik übersetzen:

Sensor	→	Stellglied
zu regelnde Größe I_{DS}	→	Strecke
Gasadsorption	→	Störgröße Z
I/U-Wandler	→	Messfühler
Ausgangsspannung des I/U-Wandlers	→	Regelgröße X
Offset-Spannung	→	Führungsgröße W
Integrator	→	Steuerungsgeber
Gatespannung	→	Stellgröße

Sind die zu registrierenden Änderungen der Strecke sehr klein, wird an den Messfühler, an die Ermittlung der Regelabweichung ($X-W$) und an den Steuerungsgeber sehr große Anforderungen gestellt. Dies ist der Fall, wenn die Steilheit des Sensors klein ist. Eine anhand Glg. 2.7 vorgenommene Abschätzung der zu erwartenden Stromänderungen bei Gasbeaufschlagung verdeutlichen dies. Dabei kommen typischerweise vorliegende Daten des LaborFET ($W/L \approx 50$, Beweglichkeit $\mu \approx 400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, Luftspalthöhe $d \approx 2\mu\text{m}$) zur Anwendung. Die Flächenkapazität des Sensors C_{ges} hängt hier näherungsweise nur vom Anteil des Luftkondensators ab. Dieser ergibt sich zu etwa $10^{-10} \text{ Fcm}^{-2}$. Der Einfachheit halber ist $U_{DS} = 1 \text{ V}$ und $U_G = 0 \text{ V}$ angenommen. Bei einer vorausgesetzten Austrittsarbeitsänderung von 100 mV folgt daraus eine zu messende Stromänderung von 4 nA . Dieser Wert ist weitgehend von der Steilheit g_m des Transistors beeinflusst (siehe Glg. 2.10). Wird in der Gleichung für die Steilheit die Flächenkapazität durch ihre Inhalte ersetzt, nimmt sie folgende Form an:

$$g_m = \mu \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \frac{W}{L} U_{DS} \quad (5.1)$$

Da ϵ_0 eine Konstante und ϵ_r im wesentlichen die Dielektrizitätskonstante von Luft ist, erkennt man für die Steilheit mit Ausnahme von U_{DS} ausschließlich technologiebedingte Größen des Sensors als ausschlaggebend. Diese Tatsache wurde benutzt, um die Steilheit und damit das Regelverhalten für den neuen Sensor zu verbessern. Dazu muss die Beweglichkeit μ sowie das Verhältnis von Kanalweite W zu Kanallänge L vergrößert und der Abstand zwischen Gate und Sensorchip verkleinert werden. Wie anhand der Ausführungen im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, ist eine deutliche Verringerung von d nicht ohne weiteres realisierbar. Für den neuen Sensor wurde ein Abstand von $1,8 \mu\text{m}$ erreicht, also die Steilheit gegenüber dem Rechenbeispiel um nur etwa 10 % erhöht. Weitaus effektiver kann die Anhebung von μ durch die Wahl des Leitungstypes sein. Die Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger in p-Silizium wird bei 300 K mit etwa $450 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ angegeben. Für n-Silizium liegt dieser Wert um ca. das 3½-fache höher bei $1.500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [153]. Die Ladungsträgermobilität ist jedoch abhängig von der Temperatur und der Dotierstoffkonzentration [154], so dass in realen Bauteilen der effektive Gewinn durch die Auswahl des Leitungstyps mit einem Faktor von 2 bis maximal 3 etwas geringer ausfällt. Der größte Zuwachs der Steilheit ist jedoch durch die Vorgabe des Verhältnisses von Kanalweite zu Kanallänge erzielbar. Dieses Verhältnis ist theoretisch nur durch die zur Verfügung stehende Chipabmessungen und CMOS Technologie bestimmt. Für den neuen Sensorchip stand eine maximale Weite von $1.000 \mu\text{m}$ und eine minimale Strukturweite von $0,5 \mu\text{m}$ zur Verfügung. Somit wäre ein Verhältnis W/L von 2.000 möglich. Da durch den gatelosen Transistor die Strukturierung der Kanallänge nicht selbstjustierend erfolgen kann sondern über eine ungenauere Lackmaske ausgeführt werden muss, ist diese minimale Strukturgröße nicht erreichbar. Aus diesem Grund wurde eine Kanallänge von $4 \mu\text{m}$ angestrebt. Der Verlust beim W/L ist durch die mäanderförmige Geometrie des Kanals ausgeglichen worden. Für den Sensorchip ist somit eine Kanalweite von $10.000 \mu\text{m}$ und eine Kanallänge von $4 \mu\text{m}$ verwirklicht. Insgesamt kann die Steilheit damit um etwa das 4.000-fache gesteigert werden. Dies bedeutet eine rechnerische Steigerung der zu erwartenden Stromänderung von 4 nA auf etwa $16 \mu\text{A}$. Solche Ströme sind einfach und stabil auszuwerten. Abb. 5.1 verdeutlicht den Effekt einer Vergrößerung der Transistorsteilheit noch einmal zeichnerisch. Es ist die Eingangskennlinie eines n-Kanal normally-on Transistors mit zwei unterschiedlichen Steilheiten $g_{m,1}$ und $g_{m,2}$ dargestellt. Bei gleicher Änderung der Einsatzspannung ΔU_T ergibt sich für den Transistor der größeren Steilheit $g_{m,2}$ eine deutlich stärkere Zunahme der Stromänderung $\Delta I_{DS,2}$ als für den Transistor mit der kleineren Steilheit $g_{m,1}$. Der Erfolg einer höheren Transistorsteilheit ist unmittelbar ersichtlich. Die damit in Zusammenhang stehende gesteigerte Leistungsaufnahme des H2FET beträgt für die hier zugrundegelegte Drain-Source Spannung $16 \mu\text{Watt}$. Das Sensorelement erfüllt demnach nach wie vor eindeutig

die Forderung nach einer minimalen Leistungsaufnahme. Neben dem zur eigentlichen Gasmessung verwendeten FET (MessFET) ist auf dem neuen Sensorchip ein weiterer FET, der sog. RefFET, vorgesehen. Mit Hilfe dieses Transistors soll die natürliche Temperaturabhängigkeit des MessFET ausgeglichen werden.

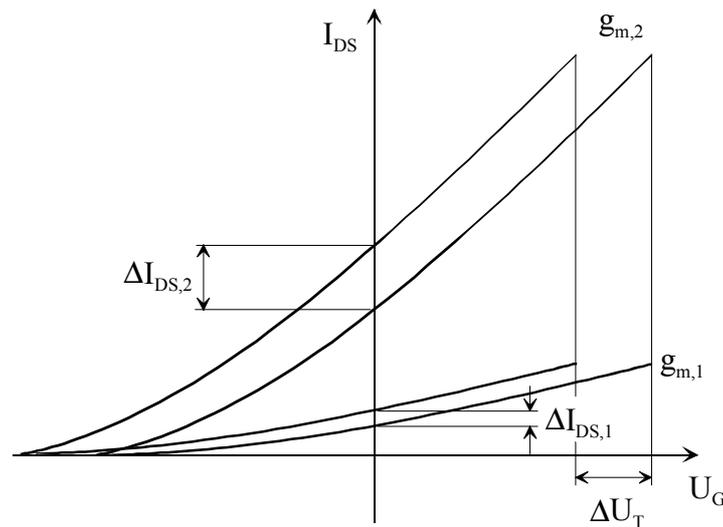


Abbildung 5.1: Vergleich der Stromänderung bei gleicher Änderung der Gatespannung und unterschiedlicher Steilheit $g_{m,1} < g_{m,2}$

Diese macht sich bemerkbar in der Änderung von I_{DS} , was durch die Regelung im Feedback-Betrieb gleichzeitig eine Änderung des Sensorsignals bedeutet. Zur wasserstoffabhängigen Störgröße Z kommt dadurch eine zweite, temperaturabhängige Störgröße Z_1 hinzu. Die Abweichung von I_{DS} ist dabei getrieben durch die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ und der Einsatzspannung U_T [155]:

$$\frac{d}{dT} I_{DS} = C_{ges} \frac{W}{L} \left[(U_G - U_T) U_{DS} \frac{d}{dT} \mu - \mu U_{DS} \frac{d}{dT} U_T \right] \quad \text{mit} \quad (5.2)$$

$$\frac{d}{dT} U_T = \left(2 - \frac{1}{C_{ges}} \frac{Q_D}{2\phi_F} \right) \frac{d}{dT} \phi_F. \quad (5.3)$$

Aus Glg. (5.3) wird die Einflussnahme der Kapazität und damit der Isolatorstärke unmittelbar ersichtlich. Eine Folge daraus ist die Zunahme der Temperaturempfindlichkeit mit größer werdendem Gateabstand. In [156] wurde die Größe des Einflusses abgeschätzt und gezeigt, dass mit Hilfe eines zweiten RefFET diese Einflussnahme um über 90 % reduziert werden

kann. Schaltungstechnisch kann die Temperaturkompensation wie in Abb. 5.2 gezeigt vorgenommen werden.

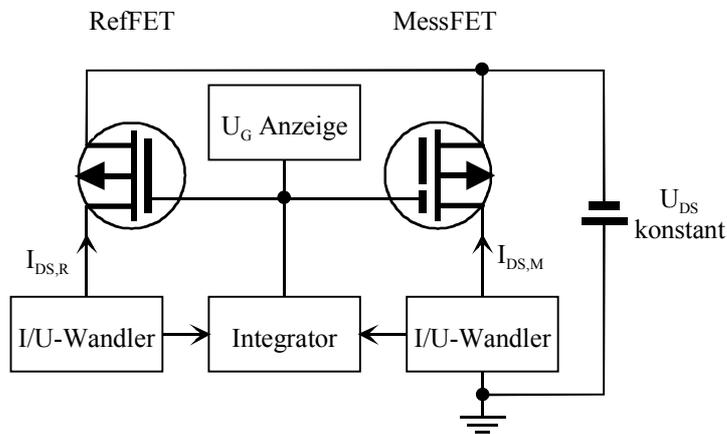


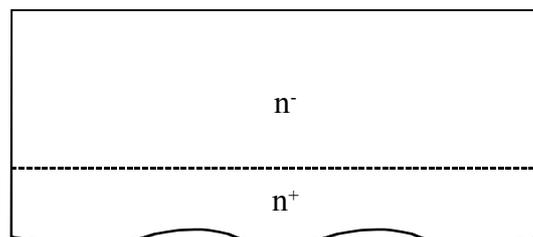
Abbildung 5.2: Realisierung der Temperaturkompensation mittels eines zweiten FET, dem sog. RefFET, der anstatt eines festen Offset-Wertes einen temperaturabhängigen Offset liefert. Der RefFET ist idealerweise nicht gassensitiv.

Die feste Offset-Spannung wird durch die Spannung aus dem I/U-Wandler des RefFET ersetzt. Der RefFET ist idealerweise nicht gassensitiv und hat die gleiche Steilheit wie der MessFET, so dass beide Transistoren den gleichen Temperaturgang haben und sich damit keine temperaturbedingte Differenz aus dem Integrator ergeben kann. Der Sensorchip und das Gate wurde nach dieser Vorgabe ausgelegt.

5.1.2 Chip-Technologie

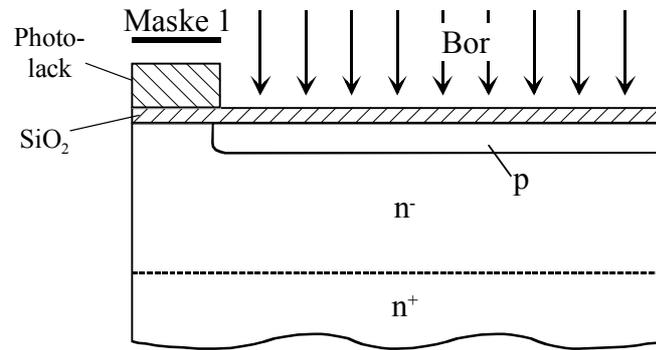
Die Herstellung des Sensorchip erfolgte mit einem an entsprechender Stelle und in geeigneter Art und Weise abgeänderten Standard CMOS-Prozess. Die Änderungen betreffen insbesondere die Definition des Kanals durch eine Lackmaske, die Öffnung des Kanals bis zum Dielektrikum und die Verwendung von Gold als Material für Kontakte und Leiterbahnen. Dies erlaubt den Einsatz des Edelmetalls als Heizer und offenliegenden Guardring. Nachfolgend werden die wichtigsten Schritte der Prozessabfolge beschrieben und skizziert.

Den Ausgangspunkt bildet ein n^+ -dotierter Wafer mit einem Durchmesser von 6". Dieses Grundmaterial der Orientierung $\langle 100 \rangle$ hat einen Leitwert von etwa $0,01 \Omega\text{cm}$. An der Oberseite befindet sich eine niederdotierte n^- -Epitaxieschicht mit



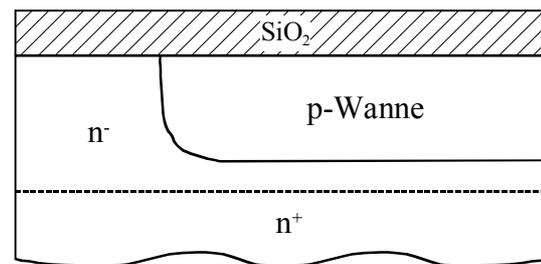
einem spezifischen Widerstand von ca. $10 \Omega\text{cm}$.

Zunächst wird der Wafer mit einer dünnen Schicht aus Siliziumoxid (SiO_2) versehen. Über die anschließende Photolithographie mit Maske 1 wird die p-Wanne definiert. Dazu wird zuerst der Photolack aufgebracht, dieser mit Maske 1 belichtet und entwickelt. Über



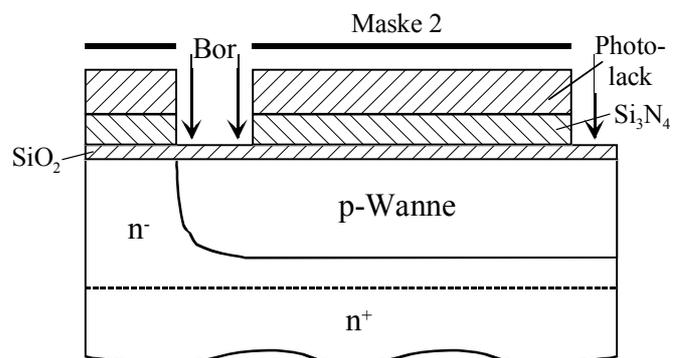
die so entstandenen Lackmaske wird Bor implantiert. Das Siliziumoxid dient als Streuoxid. Die Wannendotierung wurde mit einer Dosis von $9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und einer Energie von 160 keV durchgeführt.

Nach der Entfernung des Photolacks wird das implantierte Bor in einem Diffusionsschritt eingetrieben (drive in). Durch diesen Arbeitsabschnitt wird das endgültige Dotierstoffprofil der p-Wanne festgelegt, evtl. bei der Implantation entstandene Kristalldefekte ausgeheilt und der Dotierstoff elektrisch aktiviert. Es folgt die Entfernung des alten Oxids und ein erneutes Aufwachsen eines dünnen Streuoxids für die nachfolgenden Implantationen sowie die Abscheidung einer Schicht aus Siliziumnitrid (Si_3N_4).



Es folgt die Entfernung des alten Oxids und ein erneutes Aufwachsen eines dünnen Streuoxids für die nachfolgenden Implantationen sowie die Abscheidung einer Schicht aus Siliziumnitrid (Si_3N_4).

Das Si_3N_4 wird zur Herstellung des Feldoxids, dem sog. LOCOS (= lokale Oxidation von Silizium) benötigt. Durch einen mit Maske 2 durchgeführten Lithographieschritt wird dazu eine Photo-lackmaske erstellt, die die Bereiche für das Feldoxid festlegt. Mit-



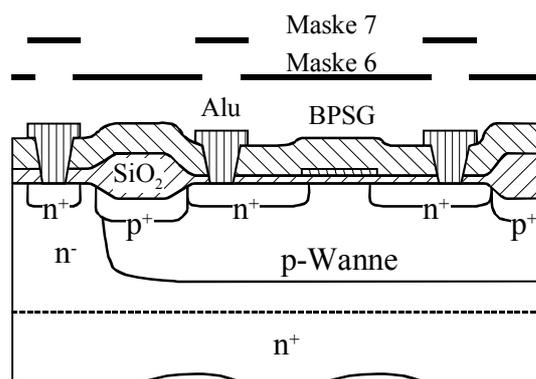
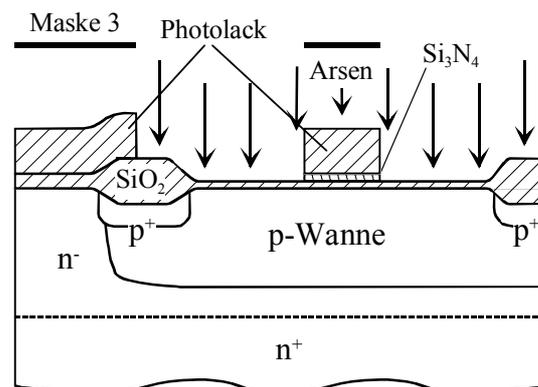
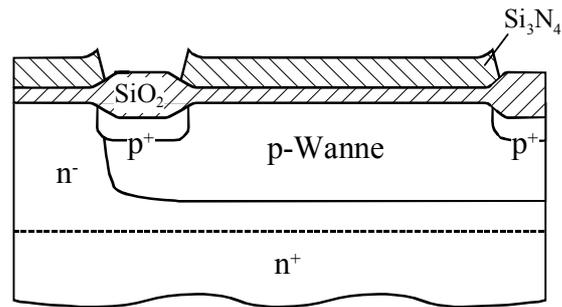
tels dieser Maske wird das darunter liegende Nitrid strukturiert (Trockenätzung). Darauf erfolgt ein Implantationsschritt, bei dem die Einsatzspannung des n-Kanal Feldoxidtransistors (Verhinderung parasitärer MOSFET unter dem Feldoxid) eingestellt wird. Die dabei verwendete Energie der Bor-Ionen betrug 25 keV bei einer Dosis von 10^{13} cm^{-2} .

Mit der jetzt erfolgenden Feucht-Oxidation wird das Feldoxid des Chips hergestellt und gleichzeitig das implantierte Bor aktiviert. Das Nitrid fungiert in diesem Fall als Diffusionssperre für den Sauerstoff, so dass die Oxidation nur an den nicht abgedeckten Bereichen erfolgt.

Die Nitridmaske wird danach mit einem Ätzschritt wieder entfernt. Durch das noch vorhandene dünne Streuoxid erfolgt nun die Einstellung der Einsatzspannung des späteren Sensorschips. Dazu wird Phosphor mit einer Energie von 50 keV und einer Dosis von 10^{12} cm^{-2} implantiert. Während einer darauffolgenden Feucht-Oxidation wird das mit Stickstoff angereicherte und damit verunreinigte Silizium (zur Vermeidung des sog. Koi-Effekt) aufoxidiert und die implantierten Dotierstoffe elektrisch aktiviert. Zur Entfernung des Streuoxids wird dieses in einem Nassätzschritt entfernt. Es folgt die Herstellung des 30 nm dicken hochwertigen Gateoxids und die Abscheidung der 70 nm dicken und gegenüber Gasadsorption inerten Nitridschicht.

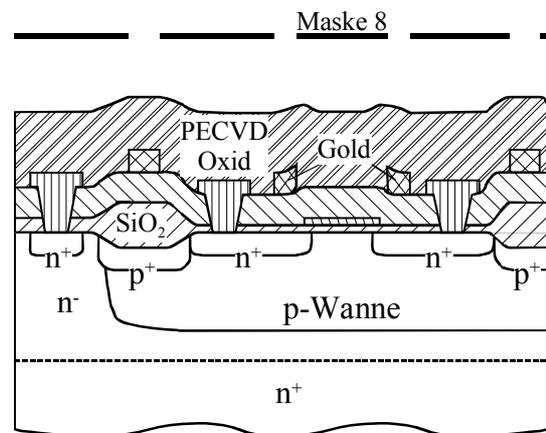
Die Photolithographie mit Maske 3 definiert den Bereich des Nitridisolators über dem Kanalgebiet. Nach dem Ätzen des Nitrids mit Stopp auf Oxid, wird die dazu verwendete Lackmaske gleichzeitig zur Definition der hochdotierten Drain-Source Gebiete benutzt. Dazu werden bei einer Dosis von $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ und einer Energie von 100 keV Arsen-Ionen implantiert. Die Photolithographien mit Maske 4 und Maske 5 dienen zur Festlegung der Kontaktgebiete für das n-Substrat und der Drain/Source-Gebiete in der p-Wanne. Entsprechend werden mit Arsen bzw. Bor-Implantationen der n⁺-Substrat-Kontakt sowie die Drain- und Source-Gebiete in der p-Wanne bzw. der p⁺-Wannenkontakt hergestellt. Nach Entfernung des Photolacks werden in einem abschließenden Hochtemperaturschritt in inerten, d. h. sauerstofffreier Atmosphäre die implantierten Ladungsträger aktiviert.

Die bisher entstandene Struktur wird mit einer Schicht aus BPSG (Bor Phosphor Silicat Glas) abgedeckt. Bevor dieser Schritt erfolgen kann, erzeugt die mit Maske 6 durchgeführte Photolithographie

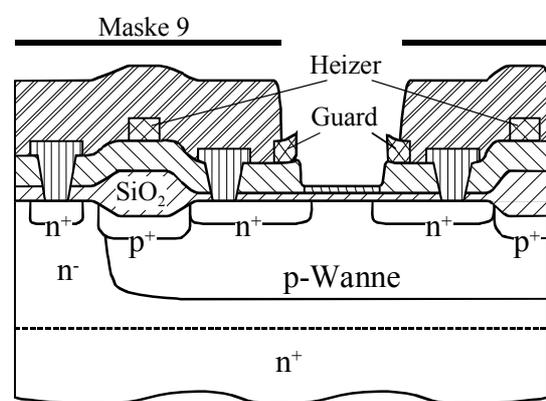


zunächst die Photolackmaske für den Ätzschritt zum Öffnen der Kontaktlöcher. Nach dem Kontaktlochätzen wird der Photolack entfernt und die Metallisierung aus Aluminium hergestellt. Mit nachfolgender Maske 7 wird die Lithographie zur Strukturierung (Kontakte und Leiterbahnen) des Aluminiums gefertigt. Nach der Al Ätzung wird die Lackmaske entfernt und bei etwa 450 °C eine Temperung zur Formierung des Aluminiums durchgeführt. Diese Temperung verbessert die Leitungseigenschaften des Aluminiums und verringert die Kontaktlochwiderstände. Anschließend wird ganzflächig eine 500 nm dicke PECVD-Oxidschicht (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) aufgebracht. Mit ihr wird der Kontakt zwischen dem Aluminium und dem jetzt aufzubringenden Gold vermieden.

Im jetzt durchzuführenden Schritt wird erst mittels Sputtern 30 nm Titan als Haftvermittler und dann 500 nm Gold abgeschieden. Aus diesem Materialmix besteht der Heizer und der Guardring. Anschließend wird mit Maske 8 das Gold und damit sowohl der Guardring als auch der Heizer strukturiert. Nach Lackentfernung und Reinigung wird das finale Passivierungsoxid mit Hilfe von PECVD aufgebracht.



Als letzter Schritt werden mit der Maske 9 die Öffnungen für die Bondpads und den Kanalbereich definiert. Zunächst wird über eine Trockenätzung die Kontakte geöffnet und mit einem nasschemischen Ätzschritt das Passivierungsoxid bis zur Kanalisolierung entfernt. Die Ätzung stoppt automatisch auf dem Nitrid. Gleichzeitig wird mit dieser Strukturierung der Guardring freigelegt. Mit den durch die



Prozessfolge definierten Schichtdicken ist eine Höhendifferenz zwischen Kanalisolator und dem höchsten Punkt des Passivierungsoxids von 1,8 µm erreicht worden. Für den Gateabstand ist das damit der rechnerische Minimalwert. Nach Entfernung des Photolacks und anschließender Reinigung ist der Wafer fertig zur Vereinzelung. Dazu wird er mit der Rückseite auf eine Haftfolie geklebt (Blue-Tape) und in einen sog. Spanrahmen gespannt. Das Vereinzeln der Sensorchips erfolgt mit einer Diamantsäge. Mit einem sog. Scrubber wird unter gleichzeitigem Spülen mit Di-Wasser der Wafer vom Sägestaub befreit. Nach dem Trocknen sind die Sensorchips zur Montage bereit.

5.1.3 Gate-Technologie

Ebenso wie für die Fabrikation des Sensorchips sind auch bei der Herstellung des Gates eine Vielzahl von Arbeitsschritten notwendig. Sie können grob unterteilt werden in die Strukturierungs- und die Beschichtungstechnologie. Da das Gate wie der Sensorchip aus Silizium besteht, kommen auch hier aus der Halbleitertechnik bekannte Technologien zur Anwendung. Für die während der vorliegenden Arbeit hergestellten H₂Sensoren wurde n⁻-dotiertes Silizium der Orientierung <100> verwendet. Die beidseitig polierten Wafer hatten einen Durchmesser von 4'' und eine Dicke von 380 µm. Aufgrund der Abmessungen von 3×4 mm² des fertigen Gates können etwa 600 Gates pro Wafer hergestellt werden.

5.1.3.1 Strukturierungstechnik

Aufgrund der vom Gate zu erfüllenden Funktion muss dieses über einen Gaseinlass, einer Fläche zur Klebstoffaufnahme sowie für die Vereinzelnung und spätere Platzierung auf dem Sensorchip über Justiermarken verfügen. Zur Realisierung dieser Ausstattung ist eine Bearbeitung von beiden Seiten notwendig. Die einzelnen Schritte sind in Abb. 5.3 gezeigt und nachfolgend erläutert.

Abb. 5.3-1): Die Maskierung für die nasschemische Strukturierung des Gate erfolgt mit Hilfe einer sog. Hardmask aus Nitrid. Dazu wird zunächst der Wafer auf beiden Seiten mit einem 70 nm dicken thermischen Oxid versehen. Dieses dient zur Aufnahme von Spannungen des darauf abgeschiedenen LPCVD-Nitrids (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Damit wird Rissbildung in der 250 nm dicken Nitridmaske vermieden und eine gute Qualität der Silizium-Ätzung sichergestellt. Bevor auf diesem Sandwich der Photolack aufgeschleudert und getrocknet (Pre-Bake bei 90 °C, ca. 10 Minuten) werden kann, wird die Oberfläche zur Verbesserung der Lackhaftung mit HMDS (Hexamethyldisilazan) als Haftvermittler benetzt.

Abb. 5.3-2) zeigt die Belichtung des Photolackes durch eine Chrommaske. Bei der anschließenden Behandlung im Entwicklerbad wird der Lack an den belichteten Stellen entfernt. Mit dem darauffolgenden Hard-Bake (ca. 110 °C, 90 Sek.) wird der Lack noch einmal gehärtet, um gegenüber den folgenden Prozessschritten resistent zu sein.

Abb. 5.3-3): Strukturierung des Nitrid mittels SF₆-Trockenätzung. Die Ätzung stoppt auf dem Oxid.

Abb. 5.3-4): Entfernung des Photolacks durch Veraschen in einem Sauerstoffplasma und Freilegung des Silizium mittels BOE (Buffered Oxide Etch, nasschemisch) mit Stopp auf Silizium.

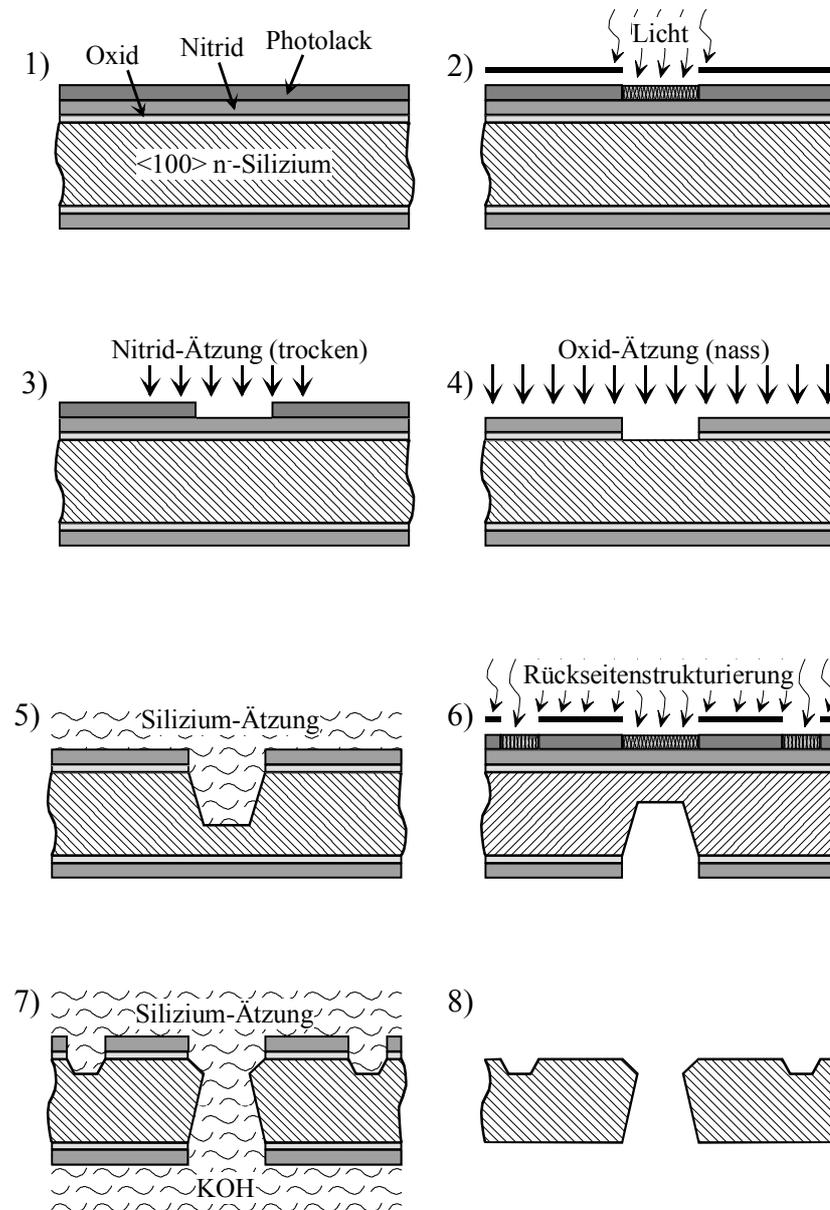


Abbildung 5.3: Darstellung der einzelnen Prozessschritte für die Strukturierung des Gates: 1) beidseitiges Aufwachsen von Oxid und Abscheidung von LPCVD Nitrid sowie Aufbringung des Photolacks an der Oberseite; 2) Strukturierung des Photolacks; 3) Strukturierung der Nitrid-Ätzmaske mittels SF_6 -Trockenätzung; 4) Entfernung des Photolacks und Oxids durch O_2 -Plasma bzw. BOE; 5) Nasschemisches KOH-Ätzen des Gaseinlasses, Reinigung; 6) Aufbringen von Photolack an der Unterseite und Wiederholung der Schritte 2)-4); 7) Öffnen des Gaseinlasses sowie Strukturierung von Justiermarken und Klebstoffaufnahme; 8) Entfernung von Nitrid und Oxid durch Phosphorsäure bzw. BOE sowie abschließende Behandlung mit Caro-Säure

Abb. 5.3-5): In einer KOH-Lauge (Kaliumhydroxid) wird jetzt ein 280 μm tiefes Loch geätzt. Aufgrund der verschiedenen Ätzraten für die $\langle 100 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ Kristallorientierung wirkt die Lauge anisotrop. Es entsteht ein V-förmiger Graben. Mittels einer 5 Minuten langen SC2-Behandlung (1 Teil Salzsäure, HCl, 1 Teil Wasserstoffperoxid, H_2O_2 und 5 Teile Wasser) bei einer Temperatur von 70 $^\circ\text{C}$ wird der Wafer von Ätzrückständen befreit. Es folgt Spülen in DI-Wasser und Trocknen.

Abb. 5.3-6): Aufbringung von Photolack an der Unterseite des Wafers und Strukturierung des Lacks durch eine Maske. Deren Ausrichtung erfolgt mit Hilfe des verwendeten Zwei-Seiten-Belichters an den Justierstrukturen der Si-Oberseite. Die weitere Vorbereitung zur abschließenden Ätzung von Gaseinlass, Klebstoffaufnahme und Justiermarken erfolgt wie in den Beschreibungen 2) bis 4).

Abb. 5.3-7) zeigt die 50 μm tiefe Ätzung der Rückseite. Da dazu ein Ätzbad verwendet wird und damit auch die Oberseite geätzt wird, erfolgt in diesem Schritt auch das Öffnen des Gaseinlasses. Gleichzeitig entstehen die Justiermarken für das Sägen und die für die Klebung vorgesehenen Flächen.

Abb. 5.3-8): Nach erneuter SC2-Behandlung, Spülen und Trocknen, wird in 160 $^\circ\text{C}$ heißer, 85%-er Phosphorsäure (H_3PO_4) zunächst das Nitrid entfernt, um dann mittels BOE das Oxid entfernen zu können. In einem letzten Schritt wird mit Caroreinigung ein definiertes, etwa 2 nm dickes Oxid erzeugt. Das ist notwendig, um das Gate zu hydrophilieren und damit die Benetzbarkeit mit Wasser für evtl. folgende Reinigungsschritte wieder herzustellen.

Nach Ende der Strukturierung wird der Wafer auf die sog. Sägefolie (Blue Tape) geklebt und die Gates vereinzelt. Die Sägebreite der dazu verwendeten Diamantsäge ist etwa 30 μm . Mit einem sog. Scrubber wird schließlich noch der Wafer unter Spülung mit Di-Wasser vom Sägestaub freigebürstet. Der Transport erfolgte in Wafer-Boxen, die unter Stickstoffatmosphäre in Folie eingeschweißt wurden.

5.1.3.2 Beschichtungstechnik

Damit der Übertrag der Ergebnisse aus der Schichtentwicklung auf den H2Sensor gelingt, ist für die Aufbringung der gassensitiven Schicht ebenfalls die Technologie des Sputterns verwendet worden. Darüber hinaus flossen die Erkenntnisse aus Kapitel 4 in die Beschichtung des Gate ein. Dies bedeutet insbesondere die Verwendung von Titan als Pufferschicht und die Vermeidung von Grenzflächeneffekten zwischen dem Metall und dem Silizium Basismaterial durch vollständige Ummantelung des Halbleiters mit Titan. Die wesentlichen Arbeitsgänge zur Beschichtung sind in Abb. 5.4 gezeigt und nachfolgend kurz beschrieben. Zur Entfernung etwaiger organischer Verunreinigung und zum Abspülen von Partikeln wurden die vereinzelt Gates nach der Herstellung und dem Transport noch einmal gereinigt. Dabei wird jedes Teil zunächst in reinem Aceton von organischen Verunreinigungen (z. B. des Blue Tape) be-

freit, hinterher mit sauberem Isopropanol abgewaschen sowie anschließend mit DI-Wasser abgespült. Nach dem vorsichtigen Trocknen in einem Stickstoff Strom und entgültigem trocknen an Luft erfolgte der Einbau in die Sputteranlage und das Evakuieren bis zum Arbeitsdruck. Im ersten Arbeitsgang der Beschichtung 1) wurde die Oberfläche durch Ätzen mit Argonionen vom natürlichen Oxid und evtl. noch vorhandenen anderen Verunreinigungen der Oberfläche befreit. Im zweiten Schritt 2) erfolgte die Abscheidung von 20 nm Titan. Nach Belüftung der Anlage und Wenden des Gates konnte nach der Evakuierung und erneutem Erreichen des Arbeitsdruckes die Bearbeitung der Rückseite erfolgen. Nach erneutem Ätzen 3) wurden nacheinander 20 nm Titan und 100 nm Platin aufgebracht 4).

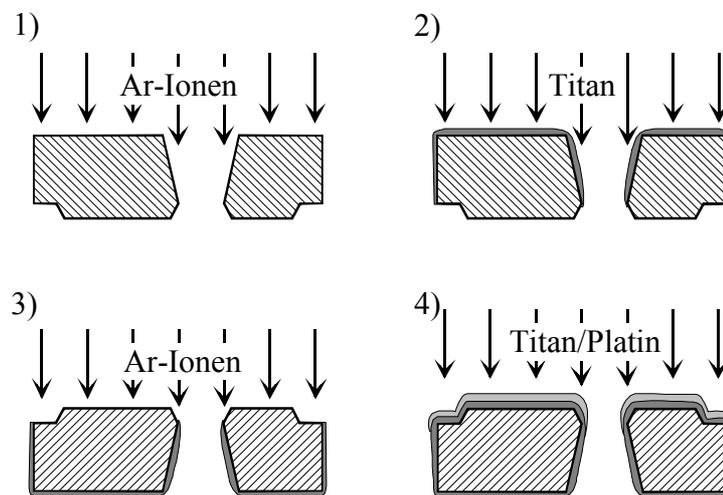


Abbildung 5.4: Schnittbild das Gate auf Höhe des Gaseinlasses.

- 1) Befreien der Oberseite von Siliziumoxid und anderen Verunreinigungen
- 2) besputtern der Oberseite mit 20 nm Titan (dunkelgrau)
- 3) Befreien der Unterseite von Siliziumoxid und anderen Verunreinigungen
- 4) besputtern mit 20 nm Titan/100 nm Platin (hellgrau)

Durch die beidseitige Abscheidung der Metalle ist eine komplette Ummantelung des Siliziums gegeben. Nach Belüftung der Anlage konnte mit der Montage (siehe Abschnitt 5.2) des Gates auf dem Sensorchip fortgefahren werden. Die Beschichtung und nachfolgende Zusammenbau erfolgte jeweils in kurz nacheinander in einem Reinraum der Klasse 10. Eine Kontamination mit Teilchen kann damit weitgehend ausgeschlossen und die ebene Montage auf dem Sensorchip gewährleistet werden.

5.2 Aufbau- und Verbindungstechnik

Nach der Beschreibung der H₂FET Technologie mit der Sensorchip- und Gateherstellung sowie Beschichtung mit der gassensitiven Schicht, sind die für die Montage der Einzelteile zum H₂FET und H₂Sensor verwendeten Techniken Gegenstand dieses Abschnitts. Diese sind der Zusammenbau des Gates mit dem Sensorchip zum H₂FET, die Platzierung des H₂FET auf dem TO8-Header mit elektrischer Kontaktierung und die Fertigstellung des Gehäuses.

5.2.1 Gatemontage

Für die stabile und dauerhafte Montage des Gate auf dem Sensorchip gibt es verschiedenste Ansätze [157]. Justieren und Kleben mit Hilfe der Flip-Chip Technologie hat sich jedoch als praktikabel und zuverlässig herausgestellt [67]. Dies gilt insbesondere unter dem Hintergrund der weiten Verbreitung dieser Technik in der Industrie, womit damit eine Fertigung in größeren Stückzahlen sowie ohne Einführung kostenträchtiger Spezialprozesse realisierbar ist.

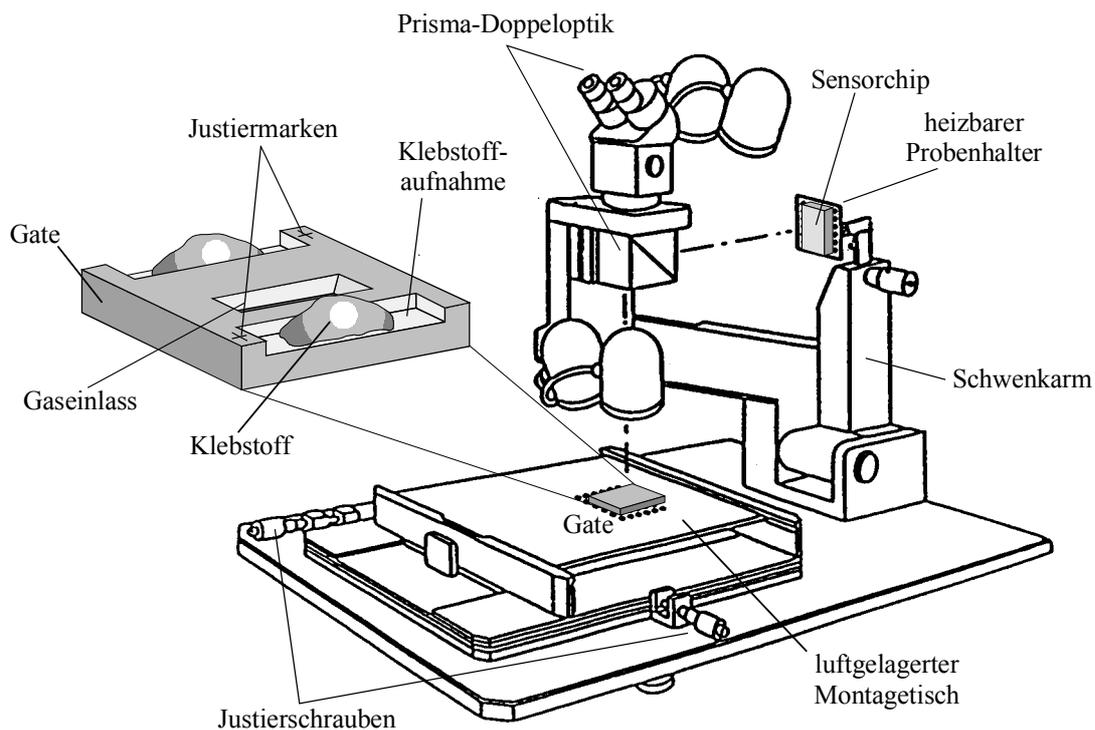


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des verwendeten Flip-Chip Bonders mit vergrößert dargestelltem Gate

Für die Montage des H₂FET wurde ein wie in Abb. 5.5 schematisch dargestellter Flip-Chip Bonders verwendet. Die wesentlichen Teile des Bonders sind der in zwei Achsen justierbare (Genauigkeit $< 1 \mu\text{m}$) und luftgelagerte Montagetisch, die Prismen-Doppeloptik und der Schwenkarm mit Probenhalter. Über den Schwenkarm kann die Kraft eingestellt werden, mit der dieser dann auf den Montagetisch drückt. Zusätzlich ist der Bonders mit einer Heizung

ausgestattet, so dass während der Montage die Temperatur geregelt werden kann. Vor den Arbeiten zum H2FET-Aufbau, wird der Sensorchip nach der gleichen Methode wie vorher das Gate mit Aceton, Isopropanol und DI-Wasser gereinigt. Eine Reinigung des Gates entfällt, da es direkt aus der Sputteranlage kommt. Zum Bonden werden zunächst das Gate auf dem Montagetisch und der Sensorchip am Probenhalter des Schwenkarmes platziert und dort über ein Vakuum-Saugsystem fixiert. Die beiden Gegenstücke werden mit Hilfe der Doppeloptik anhand ihrer Justiermarken zueinander ausgerichtet. Jetzt wird mit einem Mikrodispenser der Klebstoff an den beiden dafür vorgesehenen Flächen des Gate aufgebracht, der Schwenkarm gesenkt und die beiden Einzelteile mit einer Kraft von 3-4 N aneinander gepresst. Gleichzeitig wird der Klebstoff bei einer Temperatur von etwa 125 °C ausgehärtet. Nach etwa 10 Minuten sind das Gate und der Sensorchip fest miteinander verbunden. Der H2FET kann anschließend auf dem TO-8 Header montiert und elektrisch verbunden werden.

5.2.2 H2FET Montage und Gehäuse

Nachdem der H2FET aufgebaut ist, müssen dessen Anschlüsse nach außen kontaktiert werden. Dazu dient ein 12-beiniger TO-8 Header auf dessen Oberseite der H2FET montiert wird.

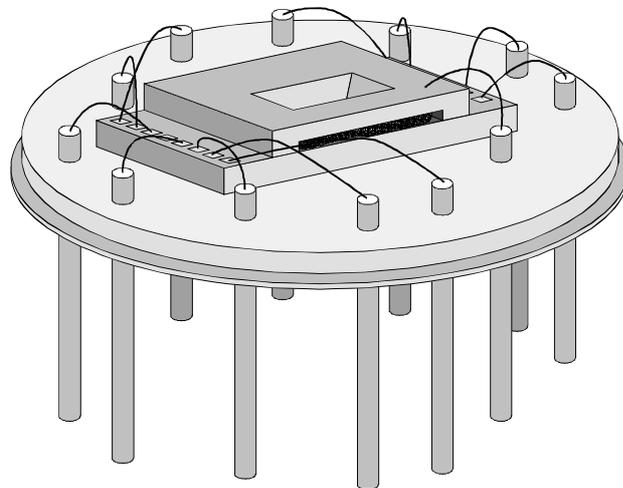


Abbildung 5.6: Skizze des auf dem TO-8 Header platzierten und gebondeten (Au-Draht) H2FET

Die Fixierung erfolgt wie beim Gate durch Kleben. Die elektrische Verbindung zu den Anschlüssen des Headers wird mittels Bonddrähten aus Gold hergestellt. Benutzt wird dazu ein sog. Wedge-Bonder mit dem das eine Ende des Drahtes auf dem entsprechenden Kontaktpad des H2FET abgesetzt und befestigt wird um anschließend das andere Ende des Drahtes auf dem zugeordneten Kontakt des Headers anzubringen. Der Kontakt zum Gate wird in dersel-

ben Art und Weise mittels Bonddraht hergestellt. Dazu kann direkt auf der Titanmetallisierung des Gate gebondet werden. In diesem Montagezustand wurden sowohl die elektrischen als auch die Messungen bzgl. Gasbeaufschlagung durchgeführt (siehe Abb. 5.6).

Um den H₂Sensor zu komplettieren, muss noch der Gehäusedeckel angebracht werden. Diesem fällt insbesondere die Aufgabe zu, den Sensor vor Umwelteinflüssen zu schützen und mechanische Zerstörung von außen zu verhindern. Gleichzeitig muss gewährleistet sein, dass der Wasserstoff möglichst ungehindert an die sensitive Schicht gelangen kann.

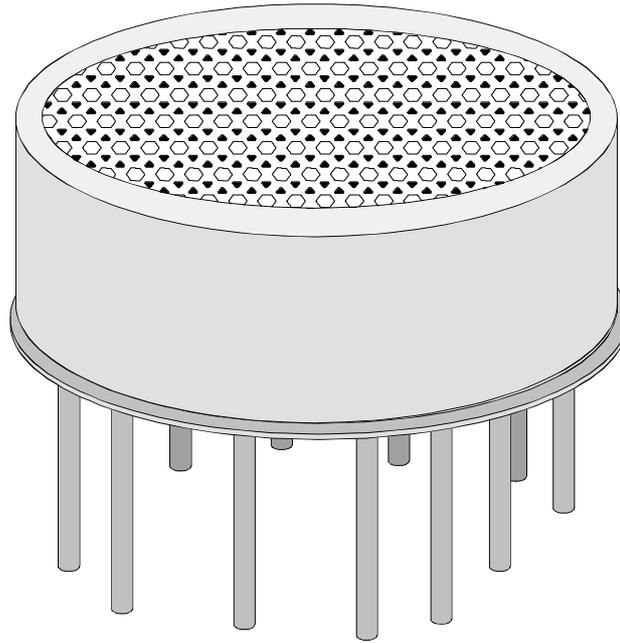


Abbildung 5.7: Zeichnung des H₂Sensorgehäuse mit Membran im Deckel

In Abb. 5.7 ist der H₂Sensor mit der angedeuteten Membran im Deckel gezeigt. Diese Membran besteht aus einem dünnen Kunststoff, der für Wasserdampf durchlässig ist, jedoch nicht für Wasser. Damit ist der gegenüber Verunreinigungen anfällige Luftspalt gegen Verstopfung durch solche gesichert. Gleiches gilt für Öle und andere flüssige Substanzen. Gase und speziell Wasserstoff können aber ungehindert an den H₂FET gelangen und damit nachgewiesen werden. Hergestellt wird dieser Membrandeckel wie folgt: Aus Kunststoff werden kreisrunde Stücke ausgestanzt. In den metallischen Deckel wird ein Loch mit einem Durchmesser von ca. 8 mm gebohrt. Nach Entgratung des Bohrlochs und Reinigung des Deckels kann die Kunststoffmembran in die Innenseite des Deckels eingeklebt werden. Dieser so präparierte Deckel wird über den TO-8 Header gestülpt und durch Quetschen mit diesem dauerhaft mechanisch verbunden.

5.3 Elektrische Charakterisierung

Mit einer elektrischen Charakterisierung der einzelnen Komponenten des Sensorchips werden diese auf ihre Funktionsfähigkeit überprüft. Die zu testenden Komponenten ist das H2FET-Heizungssystem bestehend aus dem Heizer und dem Temperaturmesswiderstand R_{Temp} sowie der eigentliche H2FET. Die Charakterisierung des H2FET bzgl. seiner Tauglichkeit als Wasserstoffsensoren wird in Kapitel 6 durchgeführt.

5.3.1 Das H2FET-Heizungssystem

Die im folgenden gezeigten Messungen sind an einem vollständig aufgebauten H2Sensor (H204), wie ihn Abb. 5.7 zeigt, durchgeführt worden. Zunächst wird der Widerstand des Temperaturmessfühlers als Funktion der Temperatur ermittelt. Dazu befindet sich der H2Sensor in einer Klimakammer, deren Temperatur zwischen 5 °C und 50 °C in 5 Grad Schritten verändert wird. Nach Erreichen des Gleichgewichts kann der Widerstand mittels eines Ohmmeters gemessen werden. Das Ergebnis ist zusammen mit einer anhand der Messpunkte bestimmten Fit-Gerade in Abb. 5.8 dargestellt.

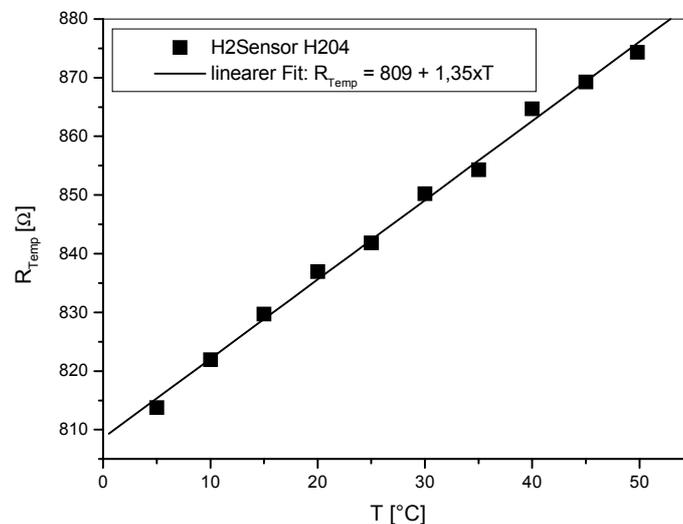


Abbildung 5.8: Charakterisierung des Temperaturmesswiderstandes R_{Temp} mittels einer Klimakammer und Temperaturen zwischen 5 °C und 50 °C: der Widerstand hat eine lineare Temperaturcharakteristik

Der Widerstandswert bewegt sich bei den verwendeten Temperaturen etwa zwischen 810 und 880 Ohm. Es besteht zwischen dem Widerstand und der Temperatur ein linearer funktioneller Zusammenhang, der sich anhand der gewonnenen Messwerte wie folgt angeben lässt:

$$R_{\text{Temp}} = 809 \, \Omega + 1,35 \, \Omega \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot (T \, [^\circ\text{C}]) \quad (5.4)$$

Als nächstes wird der Widerstand R_{Temp} als Funktion der Heizspannung U_H ermittelt. Abb. 5.9 zeigt die Messung am H2Sensor H204 bei einer Klimakammertemperatur T_K von $30 \, ^\circ\text{C}$.

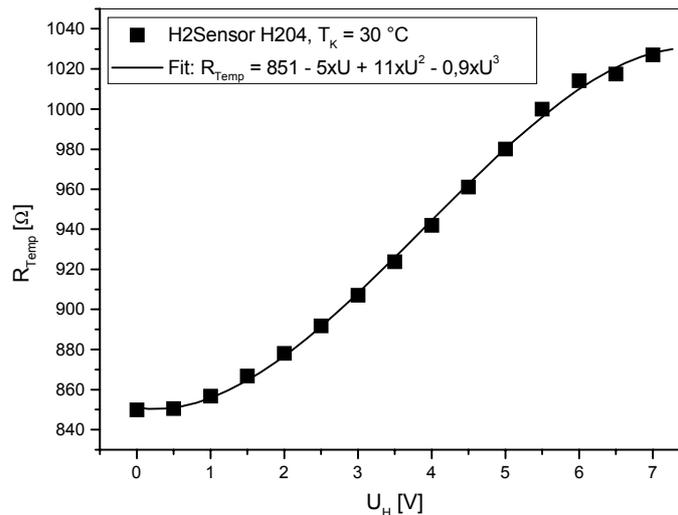


Abbildung 5.9: Messung des Temperaturmesswiderstandes des H2Sensors H204 als Funktion der Heizspannung U_H bei einer Klimakammertemperatur von $30 \, ^\circ\text{C}$

Die Kurve zeigt einen s-förmigen Verlauf. Die Krümmung im Bereich bis etwa 2 V stammt von der kleinen Temperaturdifferenz zwischen dem Sensor und der Umgebung (die Heizleistung reicht noch nicht, um den Sensor signifikant zu erwärmen) und im Bereich ab etwa 5 V durch die große Wärmeabgabe des H2Sensors an die Umgebung (die Heizleistung ist zu klein, um den Sensor gegenüber der Umgebung noch weiter aufzuheizen). Zwischen 2 und 5 V ergibt sich ein nahezu linearer Verlauf. Ändert sich die Außentemperatur, ist eine vertikale Verschiebung dieser Charakteristik zu erwarten. Der Fit mit einer kubischen Funktion ergibt den Zusammenhang:

$$R_{\text{Temp}} = 851 \, \Omega - 5 \, \Omega \cdot \text{V}^{-1} \cdot (U_H \, [\text{V}]) + 11 \, \Omega \cdot \text{V}^{-2} \cdot (U_H \, [\text{V}])^2 - 0,9 \, \Omega \cdot \text{V}^{-3} \cdot (U_H \, [\text{V}])^3 \quad (5.5)$$

Aus Glg. 5.4 und 5.5 folgt, dass bei einer Heizspannung von 7 V eine Sensortemperatur von etwa $176 \, ^\circ\text{C}$ erreicht wird (bei einer Außentemperatur von $30 \, ^\circ\text{C}$). Um die Oberfläche der gassensitiven Schicht von kondensiertem Wasser zu befreien ist eine H2FET-Temperatur von

100 °C nötig. Zum Erreichen einer solchen Temperatur ist demzufolge eine Heizspannung von 4 V ausreichend.

Die Messungen zeigen die Funktionalität von Heizung und Temperaturfühler. Die Verknüpfung der beiden Werte muss über die Sensorelektronik erfolgen, wobei auf eine konstante Temperatur geregelt wird. Da zwischen der Temperatur und dem Temperaturmesswiderstand ein linearer Zusammenhang besteht (Abb. 5.8), genügt dazu eine einfache lineare Regelungscharakteristik mit Sollwertvorgabe.

5.3.2 Der H2FET

Wie bereits in Abschnitt 5.1.1 erläutert, ist der aktuell vorliegenden Sensorchip ein n-Kanal normally-on Transistor. Demzufolge muss er eine negative Einsatzspannung besitzen. Der prinzipielle Erfolg des Herstellungsprozesses wird an Dummystrukturen (diese sollen hier als TestFET bezeichnet werden) kontrolliert die aus gewöhnlichen MOSFET bestehen und sämtliche Prozessschritte durchlaufen haben. Abb. 5.10 zeigt die Eingangskennlinie sowie deren Steilheit einer solchen Teststruktur.

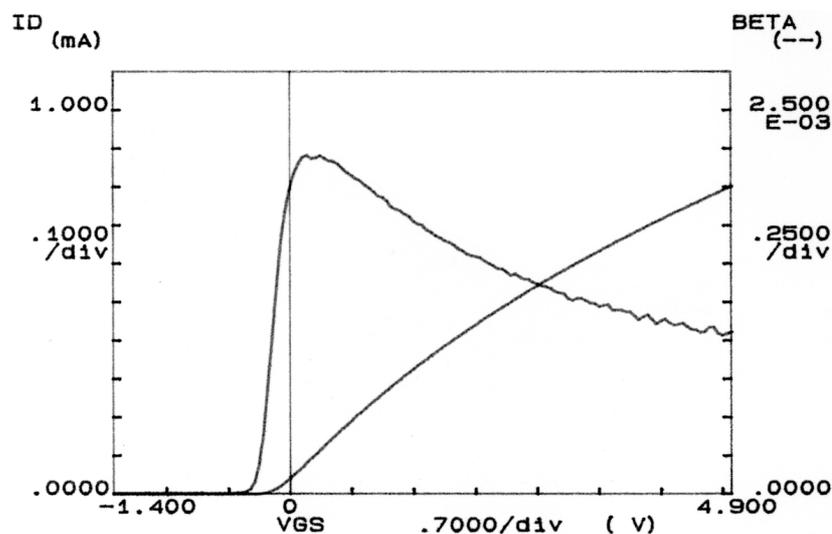


Abbildung 5.10: Eingangskennlinie und Steilheit eines TestFET mit einem W/L -Verhältnis von $200 \mu\text{m}/4 \mu\text{m}$ und einer Isolatorschicht von 60 nm . Die Gatemetallisierung besteht aus Aluminium. Parameter: $U_{DS} = 100 \text{ mV}$, $U_{sub} = 0 \text{ V}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Zur Aufnahme der Kennlinien wurde ein Parameteranalyzer verwendet. Dabei wurden folgende Potentiale angelegt: Drain-Source-Spannung $U_{DS} = 100 \text{ mV}$, Substrat-Vorspannung $U_{sub} = 0 \text{ V}$. Die Gate-Source-Spannung (x -Achse) variiert zwischen -2 V und $+5 \text{ V}$. Der TestFET hat eine Kanalweite von $200 \mu\text{m}$, eine Kanallänge von $4 \mu\text{m}$ und eine 60 nm dicke Isolierschicht aus Siliziumoxid zwischen dem Aluminiumgate und dem Silizium. Wie man

sehen kann, ist die Einsatzspannung kleiner als Null. Mittels der Tangentialmethode (Bei dieser Methode wird im Punkt der höchsten Steilheit eine Tangente an die Eingangskennlinie gelegt. Der Spannungswert am Schnittpunkt zwischen Tangente und x-Achse minus $\frac{1}{2}U_{DS}$ ergibt die Einsatzspannung U_T .) konnte folgender Wert ermittelt werden: $U_T = -230 \text{ mV}$. Damit handelt es sich um einen normally-on FET. Die Maximale Steilheit liegt bei etwa 200 mV . Zusammen mit dem β -Wert von ca. $2,2 \times 10^{-3} \text{ AV}^{-2}$ und der benutzten Drain-Source-Spannung von 100 mV folgt eine Steilheit von etwa $220 \text{ }\mu\text{S}$. Die nachstehend gezeigte Ausgangskennlinie des TestFET belegt dessen einwandfreie Funktion.

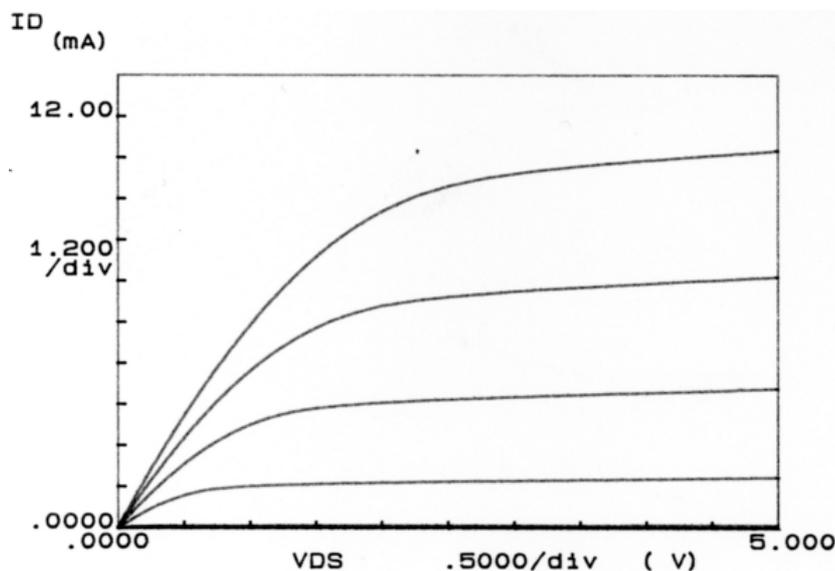


Abbildung 5.11: Ausgangskennlinie des oben beschriebenen TestFET.
Parameter: $U_G = -1 \text{ V}$ bis 4 V in 1 V Schritten, $U_{sub} = 0 \text{ V}$,
 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Wie man sieht, besitzt der TestFET eine nahezu ideale Ausgangskennlinie. Nach zunächst linearem Ansteigen des Stromes I_{DS} bei kleinen Drain-Source-Spannungen geht der Transistor zunehmend in Sättigung (pinch off). Bis 5 V ist keine Durchbruchtendenz beobachtbar. Der normally-on Charakter wird auch in diesem Fall offenkundig. Bei einer $U_{GS} = -1 \text{ V}$ fließt über den gesamten Messbereich kein Strom, wohingegen bei einer Spannung von $U_{GS} = 0 \text{ V}$ ein Strom zwischen Drain-Source gemessen werden kann (einige μA , wegen der linearen Darstellung in Abb. 5.11 nicht sichtbar). Die Beurteilung des CMOS-Prozesses mittels der TestFET zeigt die volle elektrische Funktionsfähigkeit der n-Kanal Transistoren vom Typ normally-on. Auf den H2FET sind die Ergebnisse entsprechend übertragbar. Der Sensor ist daher ebenfalls ein Transistor vom normally-on Typ. Wegen dem Luftspalt von ca. $1,8 \text{ }\mu\text{m}$ ändert sich sowohl die Einsatzspannung als auch die Steilheit des H2FET gegenüber dem TestFET. Aufgrund der in Kapitel 2 dargelegten Zusammenhänge und dem wesentlichen Einfluss der Isolatorkapazität wird eine Verschiebung der Einsatzspannung (siehe Glg. 2.4) hin zu negativeren Werten

als auch eine Verringerung der Steilheit (siehe Glg. 2.10) des H2FET erwartet. In Abb. 5.12 ist die Eingangskennlinie eines H2FET gezeigt.

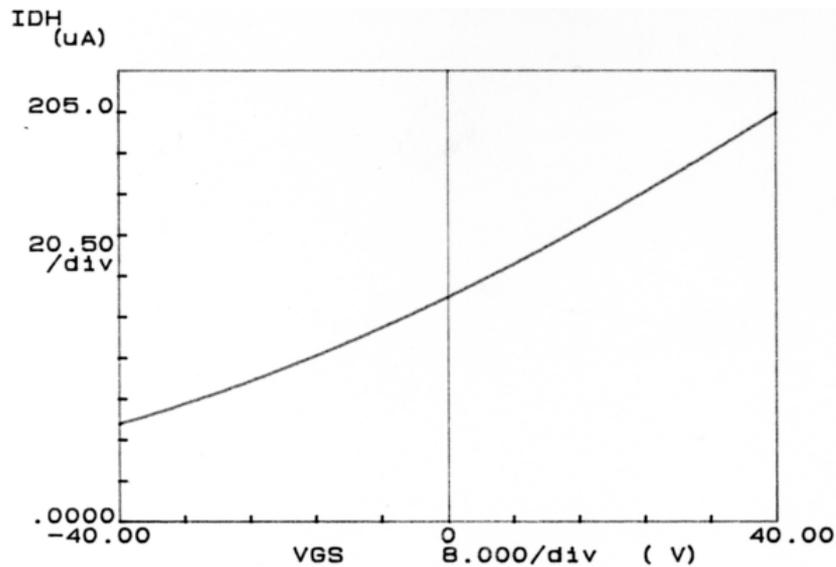


Abbildung 5.12: Eingangskennlinie eines H2FET bei Gatespannungen zwischen -40 und $+40$ V. Parameter: $U_{DS} = 500$ mV, $U_{sub} = 0$ V, $T = 25$ °C

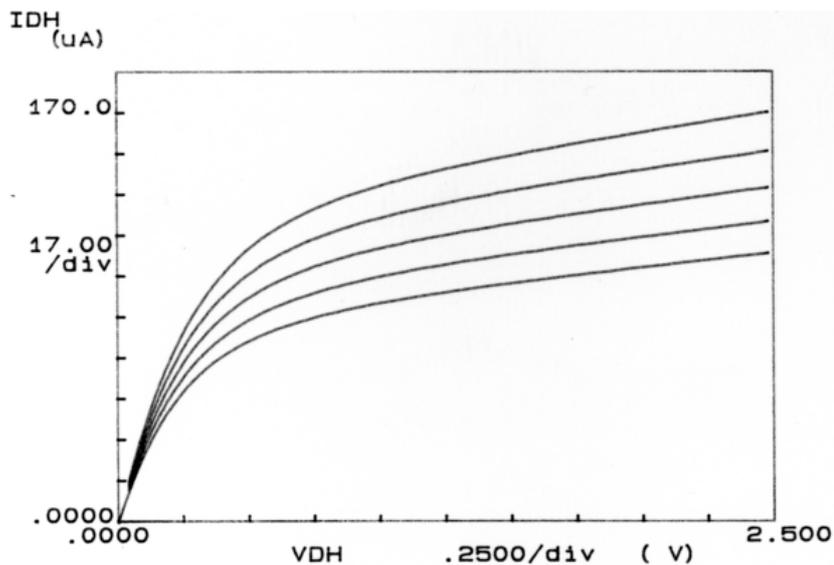


Abbildung 5.13: Ausgangskennlinie eines H2FET mit einem Luftspalt von etwa $1,8$ μm . Parameter: $U_G = -10$ V bis $+10$ V in 5 V Schritten, $U_{sub} = 0$ V, $T = 25$ °C

Die Kennlinie wurde bei Raumtemperatur, einer Drain-Source-Spannung von 500 mV und einer Substratvorspannung von 0 V ermittelt. Sie bestätigt die Erwartungen: der Transistor ist normally-on und seine Einsatzspannung U_T ist in Richtung negativer Werte verschoben.

Eine Abschätzung über die reduzierte Isolatorkapazität ergibt Werte von etwa -150 V. Zusätzlich wurden Ausgangskennlinienfelder ermittelt (siehe Abb. 5.13). Die gezeigte Messung wurde bei Raumtemperatur und einer Substratvorspannung von 0 V durchgeführt. Die Drain-Source-Spannung variiert zwischen 0 V und 2,5 V und die Gatespannung zwischen -10 V und $+10$ V in 5 V Schritten. Eine Auswertung der Ausgangskennlinie des gleichen H2FET bestätigt die Ergebnisse aus den Messungen der Eingangskennlinie ebenfalls: bei einer Gatespannung von 0 V fließen im betrachteten Messbereich Ströme bis etwa 130 mA und der Abschaltzeitpunkt liegt weit unterhalb einer Gatespannung von -10 V. Die Temperaturabhängigkeit des H2FET ist mit zusätzlichen Messungen ermittelt worden.

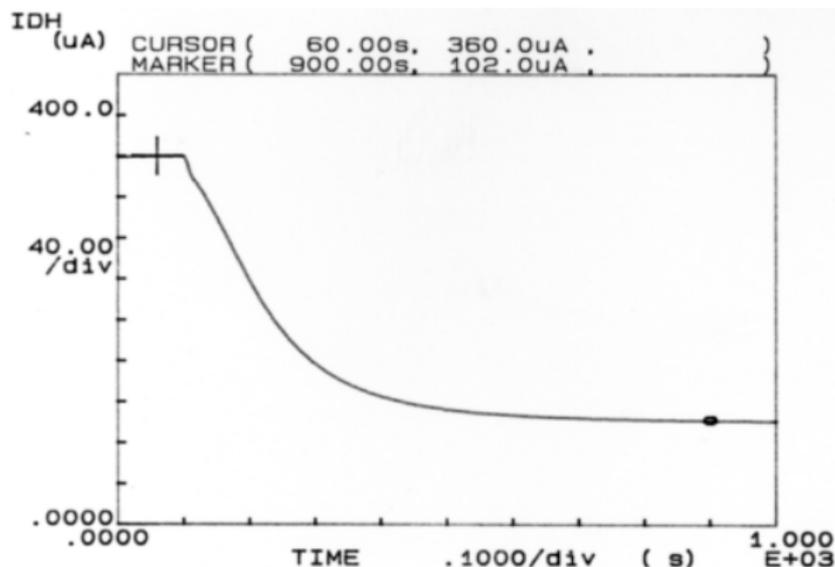


Abbildung 5.14: Temperaturabhängigkeit des Drain-Source-Stromes I_{DS} eines H2FET. Parameter: $U_{DS} = 500$ mV, $U_{sub} = 0$ V, $T = 0$ °C bis ca. 100 °C

Abbildung 5.14 zeigt eine eigens dazu durchgeführte Messung. Der H2FET wird mit einer Drain-Source-Spannung von 500 mV und einer Substratvorspannung von 0 V betrieben. Mittels der on-Chip Heizung und einer Heizspannung $U_{Hz} = 4$ V wird der Sensor auf eine Temperatur von 100 °C (vergl. hierzu Abb. 5.8 und Abb. 5.9) gebracht. Ca. 15 Minuten nach dem Abschalten der Heizspannung hat der Sensor wieder Raumtemperatur (25 °C) erreicht. Während des Temperaturhubes von 75 K hat sich demnach der Strom um 258 μ A verändert, was einem $\Delta I_{DS}(T) = 3,44$ μ A/K entspricht. Anhand der Eingangskennlinie des H2FET kann dieser Wert in eine temperaturinduzierte Gatespannungsänderung umgerechnet werden. Abb. 5.15 zeigt die Vergrößerung der Eingangskennlinie aus Abb. 5.12, gespreizt auf einen

Gatespannungsbereich von ± 10 V. Die eingezeichneten Marken kennzeichnen eine Spannungsdifferenz von 4,8 V. In diesem Bereich ändert sich der Strom um ca. $9,6 \mu\text{A}$. Da zwischen diesen Marken die Kennlinie in erster Näherung linear verläuft, und der H2FET bei Drain-Source-Spannungen von etwa 100 mV und konstantem Strom betrieben wird, kann dadurch die temperaturbedingte Änderung der Gatespannung $\Delta U_G(T)$ abgeschätzt werden. Sie beträgt: $\Delta U_G(T) \approx 1,72 \text{ V/K}$.

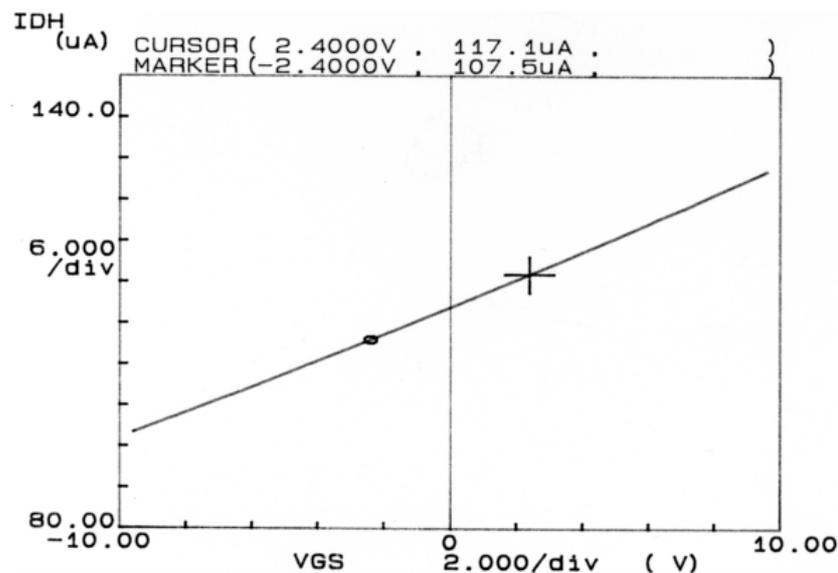


Abbildung 5.15: Zoom der Eingangskennlinie aus Abb. 5.12: zwischen den Messpunkten verläuft die Kennlinie näherungsweise linear.

Demnach ist mit dem H2FET ein erheblicher Einfluss der Temperatur auf das Sensorsignal zu erwarten. Die Signaländerung bei einer Temperaturdifferenz von einem Kelvin entspricht etwa dem 2½-fachen des maximal zu erwartenden wasserstoffinduzierten Sensorsignals. Aus diesem Grund müssen entsprechende Maßnahmen zur Reduzierung des Temperatureinflusses ergriffen werden. Dies kann sowohl softwaretechnisch als auch eine entsprechend aufgebaute Sensorelektronik erreicht werden.

5.4 Potential für die industrielle Fertigung

Ein nach den oben beschriebenen Methoden hergestellter H₂Sensor hat ein sehr hohes Potential für eine kostengünstige Fertigung im industriellen Maßstab. Sämtliche Sensorkomponenten können mit Prozessen gefertigt werden, die in der Halbleiterindustrie standardmäßig zur Verfügung stehen. Der Sensorchip kann, mit Ausnahme des Heizers und des Guardringes, mit einem üblichen CMOS-Prozess realisiert werden. Da sowohl der Heizer als auch der Guardring aus Gold besteht, sind diese nicht innerhalb der Chipprozessierung herstellbar (Gold diffundiert sehr leicht in Silizium und erzeugt dort unerwünschte tiefe Störstellen. Es ist daher in einer Halbleiterprozesslinie strengstens verboten). Da Gold jedoch z. B. für Kontaktflächen außerhalb der eigentlichen Chip-Fertigungsbereiche verwendet wird, ist es auch für diesen Prozess verwendet worden (Guard-Ring, Heizer). Wegen der räumlichen Trennung zu den vorangehenden Arbeitsschritten ist dadurch jedoch ein zusätzlicher logistischer und zeitlicher Aufwand nötig, was sich in gesteigerten Herstellungskosten niederschlägt. Eine mögliche Lösung diesbezüglich bietet eventuell die Fertigung der Heizstruktur in Polysilizium und die Ausführung des Guardrings in Platin. Um dies realisieren zu können ist aber ein zusätzlicher Entwicklungsaufwand bezüglich der Chipherstellung nötig. Möglicherweise ist damit eine Abweichung zum Standard-CMOS-Prozess verbunden. Eine genaue Kostenabschätzung muss in diesem Fall zeigen, welche Alternative günstiger ist.

Das Gate ist vollständig CMOS-kompatibel. Dies gilt sowohl für die Strukturierung als auch für die verwendeten gassensitiven Materialien und die zur Abscheidung verwendeten Praktiken.

Kosten- und zeitintensiv ist die Montage des Gates auf dem Sensorchip. Obwohl die Methode (Flip-Chip plus Kleben) heute Standard ist, kann dieser Arbeitsabschnitt bis dato nur von Hand erledigt werden. Ein zusätzliches Problem ist das Aufbringen des Klebstoffes, für den bisher keine geeigneten Mikrodispenser erhältlich sind. Um den zeitlichen Aufwand für die Montage zu reduzieren, kann dieser Schritt in einem sog. batch-Prozess erfolgen, bei dem ein Wafer mit Chips auf einen Wafer mit Gates montiert wird (wafer to wafer Montage). Der Klebstoff kann dazu über einen Siebdruckprozess aufgetragen werden. Schwierigkeiten könnten durch die Justiergenauigkeit, der Dicke des beim Siebdruck applizierten Klebstoffs und die Vereinzelung der Sensoren auftreten. Speziell letzteres wirft große Probleme auf, da dieser Schritt mit einer Säge unter ständigem Spülen mit Wasser erfolgt. Es muss daher verhindert werden, dass Sägestaub und Flüssigkeit in den Luftspalt eindringen können und damit den Sensor zerstören. Dies kann unter Umständen mit einer Folie verhindert werden, die nach dem Kleben von der Oberseite her die Gaseinlässe für den Sägevorgang und alle weiteren Montagearbeiten (Bonden, Gehäusemontage) versiegelt und schützt. Eine andere Möglichkeit, das Gate mit dem Sensorchip dauerhaft und zuverlässig zu verbinden wäre eutektisches Bonden. Dazu wird sowohl auf dem Chip als auch auf dem Gate eine definierte Kontaktfläche metallisiert, die bei Kontakt und erhöhter Temperatur ein Eutektikum (Gemisch verschiedener

Metallarten, die einen niedrigeren Schmelzpunkt als die einzelnen Metalle besitzen) bilden. Ein Vorteil dieser Methode wäre die mögliche Realisierung des Kontaktes zum Gate über dieses Eutektikum direkt zum Sensorchip. Damit entfiere zusätzlich die Bond-Verbindung von der Oberseite des Gates auf den Sensorchip und auf diese Weise auch die Metallisierung der Gateoberseite. Die Vereinzelung der Sensoren ist aber auch in diesem Fall mit den oben erwähnten Schwierigkeiten verbunden.

Die Montage des H2FET auf dem TO-8 Header durch Kleben sowie die elektrischen Verbindungen zwischen dem H2FET und den Kontaktdrähten des Headers können mit gängigen Pick-and-Place Maschinen und Bondern ebenfalls automatisiert ausgeführt werden. Gleiches gilt für den Deckel des H2Sensors.

Das für diese Entwicklung ausgesuchte und geeignete Gehäuse ist kein Standardgehäuse für elektronische Komponenten. Aus diesem Grunde ist es sehr teuer. Eine billigere, weil standardmäßig eingesetzte Variante ist ein DIL16-Gehäuse. Diese Gehäuseversion kann durch die bereits passend angelegten Kontaktpads des Sensorchips ohne zusätzlichen Aufwand verwendet werden.

Alles in allem ist man mit der gewählten Sensor-Technologie in der Lage, einen H2Sensor anzubieten, der den preislichen Ansprüchen eines Massenmarktes wie z. B. der Automobilindustrie genügt und der außerdem Potential für weitere Kostenreduzierungen bietet. Da der Preis pro Sensor im wesentlichen durch die Anzahl der funktionsfähigen Sensorchips pro Wafer bestimmt wird, sind zur Kostenreduzierung insbesondere die Chipgrößen zu verringern. Als Nebeneffekt reduziert sich durch eine damit verbundene Abnahme der Wärmekapazität des H2FET auch die für die Sensorheizung aufzuwendende Energie. Um das gesamte Potential der verwendeten Methoden ausschöpfen zu können, sind jedoch noch weitere Entwicklungsarbeiten hinsichtlich der CMOS-Technologie sowie der Aufbau- und Verbindungstechnik und deren Zuverlässigkeit nötig.

6 H₂FET-Messungen

Nachdem im Kapitel 3 die Funktionalität der wasserstoffsensitiven Schicht gezeigt werden konnte und in Kapitel 5 der neue H₂FET und dessen elektrische Kenndaten vorgestellt worden sind, behandelt dieses Kapitel die Charakterisierung des H₂FET bezüglich Gasmessungen. Anhand dieser Messungen wird die Behauptung, dass die in Kapitel 3 erhaltenen Ergebnisse ohne Einschränkung auf die neue Chiptechnologie übertragbar sind, verifiziert.

Für die Versuche stand ein H₂FET zur Verfügung, der nach den im Kapitel 5 beschriebenen Methoden hergestellt und aufgebaut wurde. Die hierfür durchgeführten Gasmessungen fanden am Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration in München statt. Der dafür benutzte Gasmessplatz entspricht im grundsätzlichen Aufbau und der Funktion denen der UniBw (siehe Kapitel 2). Er ist ausgestattet mit einer Gas-Steuer und -Mischeinheit für sechs verschiedene Testgase, einem Klimaschrank, in dem sich sowohl die Sensorelektronik als auch die Messkammer mit dem H₂FET befindet und einem Digitalvoltmeter. Ein Personalcomputer übernimmt die Steuerung und Messwertaufnahme sowie deren Speicherung. Synthetische Luft wird als Trägergas verwendet. Zudem lässt sich die relative Feuchte der Testgase mit Hilfe eines Taupunktspiegels sehr genau messen und zwischen 0 % und 99 % r. F. einstellen [158, 159].

6.1 Charakterisierung des H2FET

Mit den am H2FET H210 (sensitive Schicht: 100 nm Pt auf 20 nm Ti) durchgeführten Messungen soll die Funktionalität des Sensors nachgewiesen werden. Die gewonnenen Daten dienen, in Vorbereitung eines späteren Feldtests, zur Kalibrierung des Sensors. Um einen möglichst guten Vergleich zu den Feldeffektmessungen an der UniBw ziehen zu können, war neben dem Ansprechverhalten, der Konzentrationsabhängigkeit sowie der Querempfindlichkeit, auch die Stabilität der Sensorbaseline bzgl. Temperatureinflüsse Teil der Untersuchungen. Die verwendete Anpassschaltung entspricht der bei der UniBw verwendeten. Die Drain-Source Spannung war 200 mV. Das Substrat wurde gemeinsam mit dem Guard-Ring auf Massepotential gehalten. Die Messungen fanden ohne Referenz-FET bei einer konstanten Klimakammertemperatur von 30 °C statt. Alle Messungen erfolgten unter feuchten Bedingungen bei einem Gesamtgasfluss von 500 ml/min. Die bei trockener Atmosphäre präsentierten Messungen sind am gleichen Messplatz der UniBw durchgeführt worden wie er für die Schichtentwicklung und Charakterisierung Verwendung fand. Damit die Anpassschaltung verwendet werden konnte, musste nur die Drain-Source Spannung von negativ (p-Kanal FET) auf positiv (n-Kanal FET) umgestellt werden.

6.1.1 Ansprechverhalten

Wie schon in der Einleitung dargelegt, ist eine Hauptanforderung an einen Wasserstoffsensoren sein schnelles Ansprechen auf das Zielgas. Die Untersuchungen mit dem LaborFET ergeben bei RT und 0 % r. F. auf 1 vol% H₂ eine abgeschätzte t₉₀-Zeit von 5 bis 10 Sekunden. Ob diese Werte auch mit dem H2FET erreichbar sind, sollen die folgenden Vergleiche und Messungen zeigen. Zudem kann die Funktionalität der verwendeten Feldeffekt-Methode und die Vergleichbarkeit der damit ermittelten Sensorsignale zwischen LaborFET und dem fertigen H2FET überprüft werden. Dazu wurden zunächst die Signale beider Methoden unter trockenen Bedingungen und Beaufschlagung von 2 vol% H₂ bei RT verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.1 gezeigt. Wie zu sehen ist, gibt es eine sehr gute Übereinstimmung beider Signale. Im Bereich der ersten Sekunden der Reaktion sind die Signale praktisch identisch. Gleiches gilt für die Phase der Desorption. Auch hier kann kein Unterschied zwischen den Signalen gefunden werden. Im Abschnitt der Sättigung gibt es eine Differenz der Signalthöhen, die jedoch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Diese Differenz kann vom unterschiedlichen zeitlichen Verhalten der Sensoren herrühren, denn der H2FET zeigt eine Tendenz zu schnellerer Einstellung des Gleichgewichts zwischen Gas und Oberfläche. Der Sensor kann dennoch innerhalb der 10 Minuten langen Gasbeaufschlagung kein konstantes Signal erreichen.

Dies bestätigt die bereits im Abschnitt 3.3.5.1 gewonnenen Erkenntnisse, dass die Schicht TiPt100 bei RT die Sättigung nur sehr langsam erlangt. Durch Erhöhung der Schichttemperatur kann dieser Vorgang beschleunigt werden.

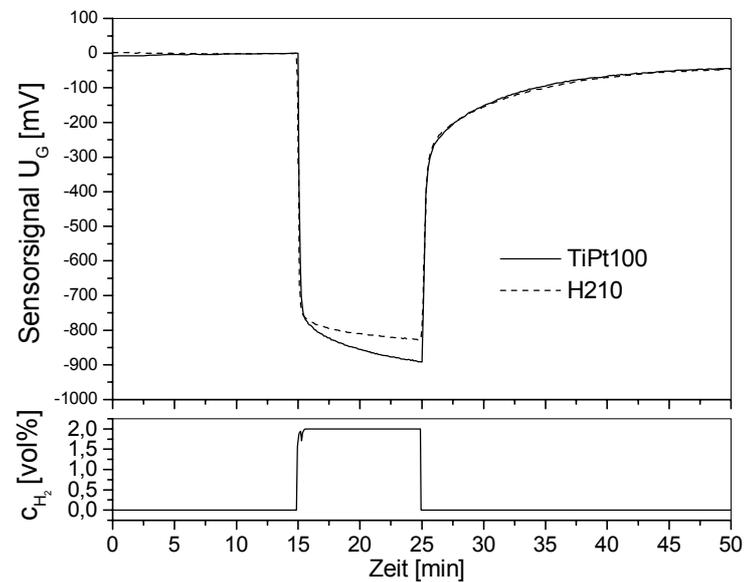


Abbildung 6.1: Vergleich zwischen der Schicht TiPt100 gemessen mit dem LaborFET und dem Sensor H210 unter trockenen Bedingungen bei RT

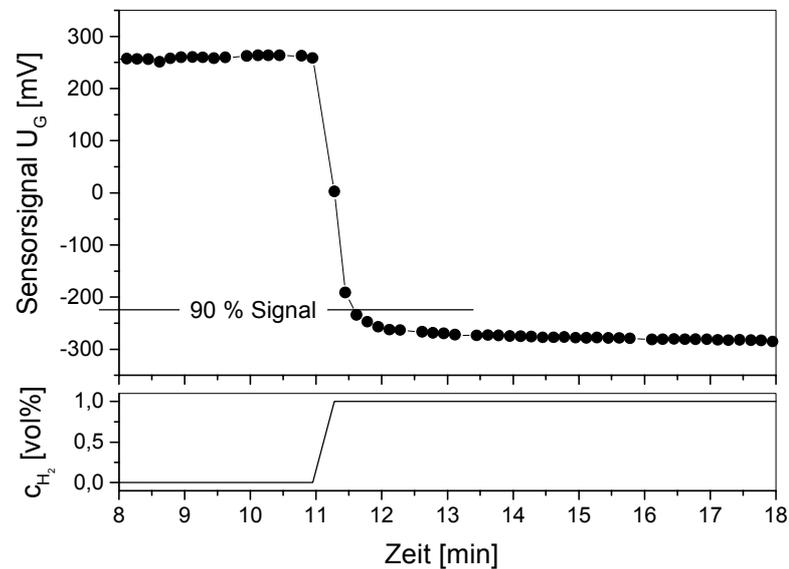


Abbildung 6.2: Zeitlich hoch aufgelöste Messung (Messrate: 10 Sek.) mit dem Sensor H210 bei 30 °C, 15 % r. F. und einer Konzentration von 1 vol% Wasserstoff. Die abgeschätzte Gaswechselzeit für den Messplatz beträgt etwa 15 Sekunden.

Resultate, die unter feuchten Bedingungen erzielt wurden, lassen ein schnelleres Erreichen der Sättigung erkennen. So ist diese bei 15 % r. F. und 30 °C bei einer applizierten Wasserstoffkonzentration von 1 vol% bereits nach 2 bis 3 Minuten erreicht (siehe Abb. 6.2). Anhand dieser hochauflösenden Messung (Messrate: 10 Sekunden) kann auch die t_{90} -Zeit abgeschätzt werden. Die Signalhöhe für 90 % des Maximalsignals (waagerechte Linie in Abb. 6.2) liegt hier zwischen dem zweiten und dritten Messpunkt und damit bei 20 bis 30 Sekunden. Die für den Gasmessplatz ermittelten Gaswechselzeiten liegen zwischen 15 und 20 Sekunden. Damit kann die Zeit zum Erreichen von 90 % der Signalhöhe zu 5 bis 15 Sekunden abgeschätzt werden. Dieser Wert stimmt bemerkenswert gut mit dem in Abschnitt 3.3.6 ermittelten (5 bis 10 Sekunden) überein. Anhand der vorliegenden Messung kann die Abklingzeit des Sensors bei Desorption bis Erreichen von 10 % des Maximalsignals ebenfalls abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt bei etwa 15 Sekunden und ist damit wesentlich schneller als unter trockenen Bedingungen. Alles in allem werden durch die vorgestellten Messungen die Ergebnisse aus den Feldeffekt-Messungen hervorragend bestätigt. Die Signale sind praktisch identisch und weichen nur innerhalb der gefundenen Fehlergrenzen voneinander ab. Das langsame Sättigungsverhalten der verwendeten Schicht bei trockenen Bedingungen konnte ebenso wie das schnelle Ansprechen auf Wasserstoff reproduziert werden. Bei Feuchtigkeit war kein negativer Einfluss auf die t_{90} -Zeit zu finden. Wie sich zudem herausstellte, verringert sich dadurch sogar die Desorptionszeit. Die Konzentrationsabhängigkeit unter Feuchtigkeit wird im anschließenden Abschnitt behandelt.

6.1.2 Konzentrationsabhängigkeit

Zur Ermittlung der Wasserstoffkonzentrationsabhängigkeit des Sensors H210 wird sowohl mit stufenförmigen Konzentrationsprofilen als auch Konzentrationspulsen gearbeitet. Die Beaufschlagungszeit ist jeweils 30 Minuten lang. Zwischen den Konzentrationspulsen liegt eine ebenfalls 30-minütige Spülphase mit synthetischer Luft. Wegen des Zeitverhaltens des Sensors bei Gasbeaufschlagung kann während der 30 Minuten das Schicht-Atmosphären-Gleichgewicht erreicht werden. Die angegebenen Messwerte sind daher Gleichgewichtswerte. Abb. 5.3 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des Sensors H210 bei Raumtemperatur unter trockenen Bedingungen und mit 20 % r. F. im Vergleich zu den Messungen an TiPt100 (trocken). Unter trockenen Bedingungen und oberhalb von 0,1 vol% H₂ liegen die ermittelten Werte innerhalb der Fehlergrenzen übereinander. Dadurch ist die Funktionalität der verwendeten Feldeffekt-Methode zur Schichtcharakterisierung erneut voll bestätigt. Bei 0,1 vol% gibt es eine größere Abweichung hin zu kleineren Werten. Da hier mit der 2 vol% H₂-Flasche gearbeitet wurde, ist daran wahrscheinlich der H₂-MFC schuld, der zur Einstellung der niederen Konzentration unterhalb des empfohlenen Minimalflusses betrieben wird. Bei Feuchtigkeit haben die Signalhöhen des H210 im Vergleich zu TiPt100 abgenommen. Jedoch verlau-

fen die beiden Isothermen im angegebenen Konzentrationsbereich annähernd parallel, es werden offenbar keine grundsätzlichen Reaktionsmechanismen durch die Feuchtigkeit verändert.

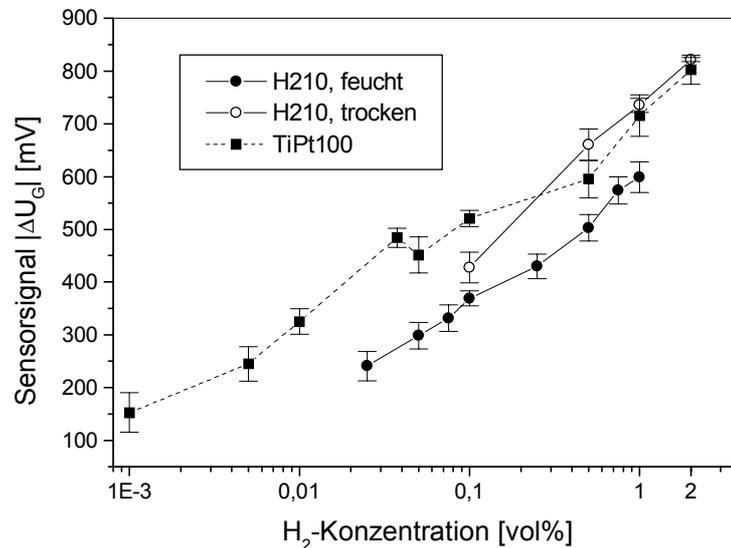


Abbildung 6.3: Konzentrationsabhängigkeit von H2FET H210 (100 nm Pt auf 20 nm Ti) bei 25 °C/0 % r. F. sowie 30°C/20 % r. F. auf Wasserstoff im Vergleich zu TiPt100 (25 °C, 0 % r. F.)

Mit den Ergebnissen aus Abschnitt 6.1.1 kann deshalb darauf geschlossen werden, dass durch den Übergang zu feuchten Messbedingungen keine wesentliche Verschlechterung der Sensoreigenschaften zu erwarten ist. Die Ursachen für die Verringerung der Signalhöhen sind nicht genau bekannt. Möglich ist eine eventuelle Belegung von Adsorptionsplätzen des Wasserstoffs durch Wassermoleküle oder die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption zu Gunsten der Desorption.

6.1.3 Querempfindlichkeiten

Analog zu den Mess-Sensor Messungen wurden mit dem Sensor H210 die Querempfindlichkeiten gegenüber evtl. auftretender Quergase und der Einfluss der relativen Feuchtigkeit untersucht. Die Ergebnisse wurden bei einer Sensortemperatur von 30 °C und standardmäßige eingestellter relativer Feuchte von 20 % erzielt.

6.1.3.1 Testgase

Neben den bereits zur Schichtentwicklung verwendeten Quergasen NO₂, CO und SO₂, ist hier zusätzlich Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄) und Ethan (C₂H₆) getestet worden. Die Gase wurden für jeweils 30 Minuten beaufschlagt. Um eventuelle Auswirkungen der beaufschlagten Substanzen auf die Wasserstoffsensitivität bzw. eine mögliche Vergiftung der sensitiven Schicht ausmachen zu können, erfolgte nach einer Spülzeit von ebenfalls 30 Minuten eine

erneute Messung mit 1 vol% Wasserstoff. Die Resultate aus den Versuchen sind in Abb. 6.4 präsentiert.

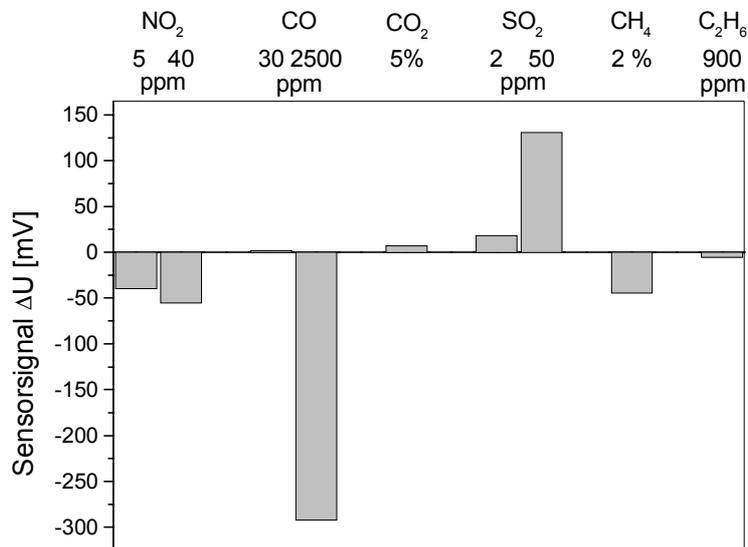


Abbildung 6.4: Reaktion von H₂I₀ bei 30 °C und 20 % r. F. auf verschiedene Testgase: 5/40 ppm NO₂, 30/2500 ppm CO, 5 % CO₂, 2/50 ppm SO₂, 2 % CH₄, 900 ppm C₂H₆

Werden die Ergebnisse von NO₂ mit denen aus Abb. 3.35 verglichen, so muss eine Umkehr des Signalvorzeichens registriert werden. Der Grund dafür ist nicht bekannt, kann aber sowohl eine Folge der niedrigeren Temperatur als auch der Feuchte sein. Zieht man die Signalhöhen von ca. 50 mV in Betracht, so entsprechen diese einer Sensorreaktion auf eine Wasserstoffkonzentration von kleiner 10 ppm. Aus diesem Grund ist kein störender Einfluss von NO₂ zu erwarten. Bemerkenswert ist, dass sich die Signalhöhen bei Verringerung der Konzentration von 40 ppm auf 5 ppm NO₂ (MAK-Wert) nur um etwa 15 mV verkleinern. Dies ist vermutlich eine Folge der schon erreichten Sättigung der sensitiven Schicht gegenüber Stickstoffdioxid. Bei Schwefeldioxid hat sich das Vorzeichen der Sensorsignale ebenfalls geändert. Die geringen Signalbeiträge von etwa 20 mV bei MAK-Wert lassen jedoch auch hier einen vernachlässigbaren Einfluss erwarten. Die gefundene Signalthöhe auf 2500 ppm CO stimmt sehr gut mit dem Ergebnis aus den vorangegangenen Messungen überein (siehe Abb. 3.35). Folglich gibt es bei dieser Schicht (TiPt100) keinen so dramatischen Temperatureinfluss auf die Sensorreaktion wie es bei TiPt4 beobachtet wurde. Bei Konzentrationen von 30 ppm CO ist nahezu keine Reaktion mehr erkennbar. Die früher gemachte Annahme, dass bei das Sensorsignal näherungsweise mit der Konzentration linear skaliert, wird damit bestätigt. Kohlenmonoxid kann damit als Störkomponente ausgeschlossen werden. Gleiches gilt für Kohlendioxid und Ethan. Methan zeigt zwar signifikante Reaktionen, die Signalhöhen sind mit -50 mV aber ebenfalls nicht von Relevanz.

Die Untersuchungen zur Sensorvergiftung entsprechen ebenfalls den Ergebnissen aus Abschnitt 3.3.7. Wurden dort noch Abweichungen der Wasserstoffsignale nach Quergasbeaufschlagung von bis zu 30 % gefunden, liegen die jetzt ermittelten Werte innerhalb der Schwankungsbreite von ± 30 mV für das 1 % Wasserstoffsignal.

Damit kann das Resümee gezogen werden, dass die Messungen mit dem Feldeffekt-Aufbau hinsichtlich der Quergase bestätigt sind und durch die getesteten Gase die Sensorfunktion nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

6.1.3.2 Feuchtigkeit

Wie der Vergleich zwischen den LaborFET- und H2FET-Messungen gezeigt hat, ist die Schichtentwicklung unter den gegebenen Bedingungen ohne Einschränkung auf den H2FET übertragbar. Unter realen Bedingungen muss jedoch mit einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 10 und 98 % gerechnet werden. Aus diesem Grund wurden die Versuche mit dem Demonstrator mit standardmäßig befeuchteten Testgas durchgeführt. Aus Abb. 6.2 ist eine dadurch bedingte Verschiebung der Konzentrationsabhängigkeit in Richtung kleinerer Sensorsignale zu entnehmen. Wie erste Tests mit befeuchtetem Trägergas im Abschnitt 3.3.7 zeigten, resultiert aus der Zugabe von Feuchtigkeit eine Verschiebung der Sensorbaseline in Richtung negativer Werte. Aus diesem Grund werden sowohl der Feuchteinfluss auf die Sensorbaseline als auch die Signalhöhen des H2FET untersucht. Dabei wird wie folgt vorgegangen. Um die Veränderung auf die Sensorbaseline untersuchen zu können, wird zunächst die relative Feuchte zwischen 15 % und 55 % stufenförmig variiert. Während dieses Tests wird nur mit synthetischer Luft gespült und kein Prüfgas in die Messkammer eingeleitet. Für einen weiterführenden Versuch zur Ermittlung der Signalhöhenänderung durch Feuchtigkeit wird bei gleichzeitiger Beaufschlagung von 1 vol% H₂ die relative Feuchte zwischen 15 und 40 % in Stufen verändert. Es stellte sich heraus, dass sich die Baseline im betrachteten Bereich nur um etwa -20 mV verschiebt. Mit dem Ergebnis aus Abschnitt 3.3.7 zeigt dies, dass eine signifikante Baseline-Verschiebung nur im Übergang von trockenen zu feuchten Bedingungen auftritt. Ist die Oberfläche erst einmal mit Feuchtigkeit gesättigt, sind nurmehr minimale Änderungen der Sensor Grundlinie beobachtbar. Umgerechnet in äquivalente Wasserstoffkonzentrationen, liefern die ermittelten Modifikationen Beiträge von kleiner 10 ppm zum Sensorsignal und sind daher vernachlässigbar.

Ebenfalls durch die Feuchtigkeit beeinflusst sind die Signalhöhen. Die Resultate aus den zugehörigen Versuchen sind in Abb. 6.5 präsentiert. Mit zunehmender Feuchtigkeit ist eine Abnahme der Signalthöhe zu verzeichnen. Sie verläuft im Bereich zwischen 15 und 40 % r. F. linear, so dass dieser Einfluss mit einfachen Mitteln beschrieben und korrigiert werden kann. In die Abbildung ist die errechnete Fitgerade eingezeichnet.

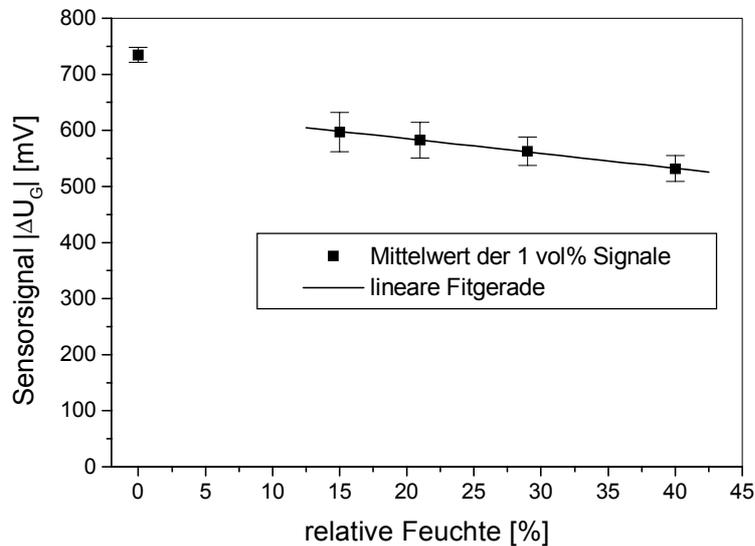


Abbildung 6.5: Signalthöhen von H210 auf 1 vol% H₂ bei 30 °C und wechselnden relativen Feuchten

Die Änderung des Sensorsignals ΔU_G in Abhängigkeit der relativen Feuchte in Prozent (r. F. [%]) kann demnach durch folgende Gesetzmäßigkeit dargestellt werden:

$$\Delta U_G = -638 \text{ mV} + 2,6 \frac{\text{mV}}{\%} \cdot (\text{r. F.} [\%]) \quad (6.1)$$

Nach dieser Formel verringert sich die Signalthöhe bei einer relativen Feuchte von 80 % auf einen Wert von etwa -430 mV. Unter trockenen Bedingungen erhält man aus diesem Zusammenhang eine theoretische Signalthöhe von -638 mV. Dieser Wert ist jedoch stark abweichend von den mit dem Mess-Sensor gefundenen und zeigt, dass der Fit nur unter der angenommenen und vereinfachten Voraussetzung einer bereits durch Feuchtigkeit gesättigten Oberfläche Gültigkeit besitzt. Zudem bekräftigt das die Annahme, dass sich der wesentliche Beitrag auf die Änderung des Sensorsignals beim Übergang von trockenen auf feuchte Bedingungen abspielt.

Es hat sich bei diesen Untersuchungen gezeigt, dass der hauptsächliche Einfluss sowohl auf die Sensorbaseline als auch auf die Signalthöhe sich im Bereich zwischen 0 und 10 % r. F. abspielt. Wahrscheinlich sind beide Vorgänge sehr eng miteinander verknüpft. Dies zu klären war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Es zeigt aber, dass die Auswirkung wechselnder Feuchtigkeit keinen einschränkenden Charakter für die Wasserstoffmessungen besitzen. Wie

die vorgestellte Näherung zeigt, sollte dieses Problem durch geeignete Maßnahmen auf elektronischem Weg kompensierbar sein.

6.1.4 Temperaturstabilität

Wie die elektrische Charakterisierung des H2FET (siehe Kapitel 5) gezeigt hat, ist der gegenwärtig zur Verfügung stehende H2FET sehr empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen. Da die bisher vorgestellten Messungen in einem Klimaschrank mit konstant gehaltener Temperatur durchgeführt wurden, ist deren Einfluss auf die Beurteilung der Sensorfunktionalität nicht einschränkend. Wegen der nicht vollständigen Abkopplung der Klimakammer von der Außenwelt und der Toleranz der Temperaturregelung sind aber Temperaturschwankungen in der Messkammer nicht zu vermeiden. Sie spiegeln sich in temperaturbedingten Schwankungen der Sensorbaseline wieder (siehe Abb. 6.6). Die über den dargestellten Zeitraum beobachtete Sensorsignaldifferenz beträgt etwa 175 mV. Mit den Angaben aus Abschnitt 5.3.2 ist über die gemessene Signaldrift die ursächliche Temperaturänderung ermittelbar. Sie beträgt ca. 0,1 Kelvin, was in etwa der Ungenauigkeit der Temperaturregelung innerhalb der Klimakammer entspricht.

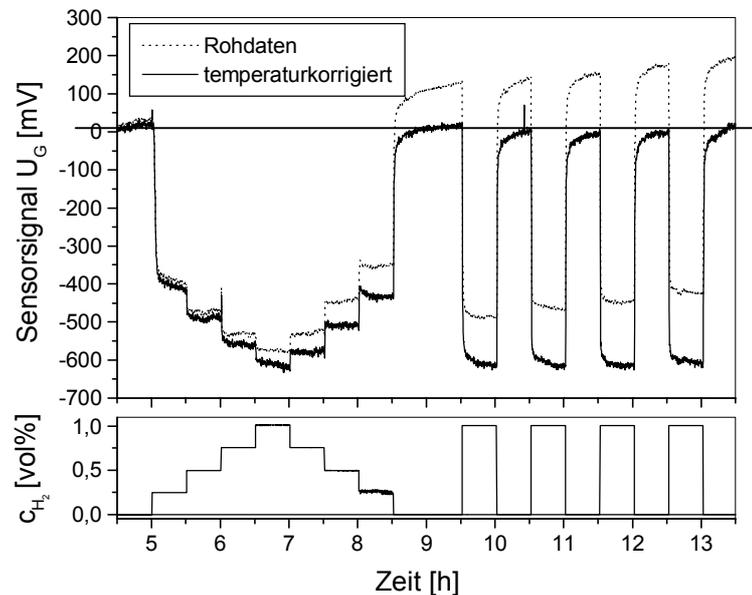


Abbildung 6.6: Beispiel der beschriebenen Temperaturkompensation mit dem Sensor H210.

Durch den einfachen Zusammenhang zwischen Sensorsignal und Temperatur ist es jedoch möglich, diese temperaturbedingten Driften mit einer einfachen linearen Korrektur auszugleichen. Dabei wird wie folgt vorgegangen. Die Temperatur wird innerhalb der Messkammer mittels eines Temperaturfühlers aufgezeichnet. Ebenso die Grundlinie des Sensors. Eine anschließende Darstellung der Grundlinie in Abhängigkeit der Temperatur bietet die Möglich-

keit einer analytischen Beschreibung dieses Zusammenhangs. Mit diesem Modell können anschließend die Rohdaten bzgl. der Temperatur korrigiert werden. In Abb. 6.6 ist ein Beispiel dieses Verfahrens gezeigt. Die gepunktet dargestellten Rohdaten, U_G , zeigen eine deutliche Drift. Diese ist mit der Temperatur korreliert und kann mit folgender linearen Funktion, die nach dem oben angegebenen Muster gefunden wurde, korrigiert werden. Das korrigierte Sensorsignal $U_{G,k}$ folgt demnach nachstehender Gesetzmäßigkeit:

$$U_{G,k} = 64,4 \text{ mV} - 2,1 \cdot U_G [\text{mV}]. \quad (6.2)$$

Wie man sieht, ist das korrigierte Sensorsignal $U_{G,k}$ praktisch driftfrei, der Temperatureinfluss somit erfolgreich kompensiert. In gleicher Art und Weise kann die Temperaturabhängigkeit des H2Sensors über die Sensorelektronik bzw. eine Software ausgeglichen werden.

6.2 Zusammenfassende Beurteilung

Für die Messungen wurde ein nach den in Kapitel 5 beschriebenen Methoden hergestellter und aufgebauter H2FET (H210) verwendet. Als gassensitives Material hat dieser Sensor eine 100 nm dicke Schicht aus Platin auf einer 20 nm dicken Titanschicht als Puffer zwischen dem Platin und dem Siliziumträger.

Durch die H2FET-Messungen werden die Ergebnisse aus Kapitel 3 voll bestätigt. Der direkte Vergleich zwischen den LaborFET-Messungen an TiPt100 und dem H2FET zeigt die sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse sowohl bzgl. der Signalform als auch dem zeitlichen Ansprechverhalten. Die mit dem H2FET ermittelten t_{90} -Zeiten von 5 bis 15 Sekunden entsprechen ebenfalls den in Kapitel 3 abgeschätzten Werten. Gleiches gilt für die bei 0 % r.F. gemessenen Signalhöhen. Sie stimmen innerhalb der Toleranzgrenzen überein. Dadurch ist Praktikabilität der LaborFET Methode zur Auswahl der gassensitiven Schicht experimentell hinterlegt und die Aussage verifiziert, nach der die Messung der Austrittsarbeit mit einem HSGFET unabhängig vom verwendeten Feldeffekttransistor gültig ist.

Versuche unter feuchten Bedingungen zeigen, dass auch hier die komplette Funktionalität des H2FET gewährleistet ist. Ein Vergleich der Konzentrationsabhängigkeiten lässt eine Parallelverschiebung der Kurven hin zu kleineren Signalhöhen erkennen. Die in feuchter Atmosphäre ermittelten Sensorsignale verringern sich um etwa 100 mV. Gleichzeitig wird aber das Schicht-Atmosphäre-Gleichgewicht schneller erreicht. Experimente bei gleicher H₂-Konzentration und verschiedenen Luftfeuchtigkeiten zeigen im Bereich zwischen 10 % und 40 % r. F. einen einfachen linearen Zusammenhang zwischen dem H2FET-Signal und der relativen Feuchte. Damit ist auch die in Kapitel 4 gemachte Annahme, dass sich Feuchtigkeit nicht einschränkend auf das Sensorverhalten auswirkt, bestätigt.

Tests, die mit den verschiedensten Quergasen durchgeführt worden sind, betätigen ebenfalls die Ergebnisse aus dem 3. Kapitel: Der H2FET spricht zwar auf die verwendeten Quergase an, die ermittelten Signalhöhen sind jedoch bei Beaufschlagung der MAK-Konzentrationen vernachlässigbar klein. Sie entsprechen maximal einer äquivalenten Wasserstoffkonzentration von etwa 10 ppm.

Die durch den Feldeffekttransistor verursachte starke Temperaturabhängigkeit des H2FET weist wie die Feuchtigkeitsabhängigkeit ebenfalls einen linearen Abhängigkeit auf und kann daher mit einfachen Mitteln korrigiert werden.

Damit ist für den H2FET im Rahmen der im Labor durchgeführten Messungen die volle Funktionalität gezeigt. Sowohl das feuchtigkeitsbeeinflusste Sensorsignal als auch die temperaturabhängige Sensorbaseline folgt linearen Gesetzmäßigkeiten. Damit ist diese Beeinflussung über eine entsprechend ausgelegte Sensorelektronik oder Sensorsoftware korrigierbar. Die angestrebte Einsatztauglichkeit des Sensors kann nur in einem Feldtest und unter realen Bedingungen festgestellt werden.

7 Fazit und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Wasserstoffsensoren entwickelt und dessen Funktionalität gezeigt. Der Sensor basiert auf der Messung der Austrittsarbeitsänderung einer gassensitiven Schicht bei Beaufschlagung eines Gases. Die Registrierung des Gassignals erfolgt über die Änderung der Einsatzspannung eines Feldeffekttransistors. Mit Hilfe einer geeigneten Sensorelektronik kann diese Änderung in ein messbares elektrisches Signal umgesetzt werden. Als gassensitive Materialien fungieren Platinmetalle, die als dünne Schichten auf ein Trägermaterial aufgebracht werden. Das Trägermaterial besteht aus Silizium und ist deshalb mit Hilfe von Methoden aus der Halbleitertechnologie strukturierbar. Für die Herstellung und Funktion eines Sensors sind im Prinzip vier Komponenten zu betrachten: Die gassensitive Schicht, der Sensorchip, die Aufbau- und Verbindungstechnik, und die Auswerteelektronik. Alle vier Komponenten haben noch erhebliches Entwicklungspotential.

Durch die gassensitive Schicht wird die Sensitivität, Selektivität und das Ansprechverhalten sowie die Arbeitstemperatur des Sensors bestimmt. Das in der vorliegenden Form benutzte Platin erweist sich für den vorgesehenen Zweck als sehr gut geeignet. Die gegenwärtigen Untersuchungen deuten jedoch auf einen starken Einfluss der Oberflächenmorphologie bzgl. der Reaktion hin. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die Schichtdicke ebenfalls einen Einfluss hat. Um die geeignetsten Schichtparameter ausfindig machen zu können, werden folgende Untersuchungen vorgeschlagen.

Der Einfluss der Schichtdicke soll bei möglichst gleicher Morphologie getestet werden. Dazu ist eine glatte Oberfläche gegenüber einer rauhen zu bevorzugen, da diese einfacher herstellbar

und kontrollierbar ist. Dies kann z. B. mit Hilfe von Hochtemperatursputtern oder MBE in Verbindung mit geeigneten Prozessparametern geschehen. Mittels beider Methoden sind glatte, kristalline Schichten mit definierter Dicke erzeugbar. Für die Gasmessungen sind dann sinnvoll gewählte Schichtdicken erforderlich. Ein Vorschlag wären Dicken von 200, 100, 50, 20, 10, 4 und 1 nm. In dieser Auswahl sind sowohl die bisher verwendeten Schichtdicken (4 nm und 100 nm) als auch Werte oberhalb und unterhalb enthalten.

Die Untersuchung des Morphologieeinflusses kann mit einer glatten Schicht bei konstanter Dicke durchgeführt werden. Dazu muss diese Schicht möglichst definiert aufgeraut werden. Das kann z. B. durch Beschuss der Oberfläche mit Argonionen in einer Sputteranlage (Rückspalten) erfolgen. Über die Rückspaltenzeit wird das Maß der Aufrauung der Oberfläche gesteuert. Eine andere Möglichkeit bietet die Einstellung der Rauigkeit durch die Temperatur bei der Schichtherstellung.

Über die durchzuführenden Gasmessungen kann anhand des zeitlichen Verlaufs der Sensorsignale sowie der Konzentrationsabhängigkeit bei verschiedenen Temperaturen auf den bestimmenden Parameter – Schichtdicke oder Morphologie – geschlossen werden. Aufgrund der zu erwartenden Ergebnisse können dann auch weitere Rückschlüsse auf die wirkenden Reaktionsmechanismen gezogen werden.

Auch die AVT bietet Verbesserungspotential. Kosten- und zeitintensiv ist insbesondere die Montage des Gates auf dem Sensorchip. Obwohl die Methode (Flip-Chip plus Kleben) heute Standard ist, kann dieser Arbeitsabschnitt bis dato nur von Hand erledigt werden. Ein zusätzliches Problem ist das Aufbringen des Klebstoffes, für den bisher keine geeigneten Mikrodispenser erhältlich sind. Um den zeitlichen Aufwand für die Montage zu reduzieren, kann dieser Schritt in einem sog. batch-Prozess erfolgen, bei dem ein Wafer mit Chips auf einen Wafer mit Gates montiert wird (Wafer to Wafer Montage). Der Klebstoff kann dazu über einen Siebdruckprozess aufgetragen werden. Schwierigkeiten bei diesem Prozess könnten durch die Justiergenauigkeit, der Dicke des beim Siebdruck applizierten Klebstoffs und die Vereinzelung der Sensoren auftreten. Speziell letzteres wirft große Probleme auf, da dieser Schritt mit einer Säge unter ständigem Spülen mit DI-Wasser erfolgt. Es muss daher verhindert werden, dass Sägestaub und Flüssigkeit in den Luftspalt eindringen können und damit den Sensor zerstören. Dies kann unter Umständen mit einer Folie verhindert werden, die nach dem Kleben die Gaseinlässe für den Sägevorgang und alle weiteren Montagearbeiten (Bonden, Gehäusemontage) versiegelt und schützt. Eine andere Möglichkeit, das Gate mit dem Sensorchip dauerhaft und zuverlässig zu verbinden, wäre eutektisches Bonden. Dazu wird sowohl auf dem Chip als auch auf dem Gate eine definierte Kontaktfläche metallisiert, die bei Kontakt und erhöhter Temperatur ein Eutektikum (Gemisch mehrerer Kristallarten, die einen niedrigeren Schmelzpunkt als die einzelnen Kristalle besitzen) bilden. Ein Vorteil dieser Methode wäre die mögliche Realisierung des Kontaktes zum Gate über dieses Eutektikum direkt zum Sensorchip. Damit entfielen der Bond von der Oberseite des Gates auf den Sensorchip und auf

diese Weise auch die Metallisierung der Gateoberseite. Die Vereinzelung der Sensoren ist aber auch in diesem Fall mit den oben erwähnten Schwierigkeiten verbunden.

Die Montage des H2FET auf dem TO-8 Header durch Kleben sowie die elektrischen Verbindungen zwischen dem H2FET und den Kontaktdrähten des Headers können mit gängigen Pick-and-Place Maschinen und Bondern ebenfalls automatisiert ausgeführt werden. Gleiches gilt für den Deckel des H2Sensors.

Das für diese Entwicklung ausgesuchte und geeignete Gehäuse ist kein Standardgehäuse für elektronische Komponenten. Aus diesem Grunde ist es sehr teuer. Eine billigere, weil standardmäßig eingesetzte, Variante ist ein DIL16-Gehäuse. Diese Gehäuseversion kann durch die bereits passend angelegten Kontaktpads des Sensorchips ohne zusätzlichen Aufwand verwendet werden.

Schließlich bleibt noch die Elektronik für die Signalauswertung und Sensorsteuerung zu erwähnen. Wie die durchgeführten Untersuchungen zeigen, ist das Sensorsignal abhängig von der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit. Die hier untersuchten Quergase hingegen, verursachen bei MAK-Wert Konzentrationen Sensorsignale von maximal 50 mV. Das entspricht je nach Sensortemperatur Wasserstoffkonzentrationen von kleiner 1000 ppm. Damit ist mit Bezug auf die maximal gemessenen Sensorsignale bei 2 vol% H₂ ein Fehler von kleiner 5 % zu erwarten. Eine sichere Schellwertüberwachung ist damit gegeben, so dass bezüglich einer Quergaskorrektur kein Anlass gesehen wird. Temperatur- und Feuchteinflüsse müssen jedoch korrigiert werden. Dazu muss die Elektronik die Möglichkeit bieten, sowohl die Information über die Temperatur und die Feuchtigkeit als auch das Sensorsignal zu erfassen und miteinander zu verknüpfen. Idealerweise ist das Ausgangssignal auch noch linearisiert, was größtmögliche Anwenderfreundlichkeit und einfache Bedienung garantieren würde. Zudem muss die Heizung gesteuert werden können. Um diese komplexe Funktionalität realisieren zu können, ist ein Mikroprozessor mit Speichermöglichkeit wohl am besten geeignet. Eventuell kann die Elektronik mit Hilfe eines ASIC (Application-Specific-Integrated-Circuit) miniaturisiert und vereinfacht werden. Dazu sind aber noch intensive Untersuchungen und Entwicklungen notwendig. Ziel muss sein, die Integration so weit voranzutreiben, dass die Sensorelektronik nicht größer als $5 \times 4 \times 1 \text{ cm}^3$ ist und 5 bis 10 Sensoren verwalten kann. Der Stromverbrauch kann sich dabei an einem für moderne Mobiltelefone üblichen Wert orientieren. Wie diese Arbeit zeigt, ist mit dem entwickelten H2Sensor auf Basis eines Feldeffekttransistors mit Luftspalt dafür ein Grundstein gelegt.

Anhang A

[160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167]

A1 Stoffliche Eigenschaften des Wasserstoffs

Der Wasserstoff wurde im Jahre 1766 als erstes von Henry Cavendish isoliert und von anderen Gasen unterschieden. Wasserstoff ist das kleinste und leichteste bekannte chemische Element. Er besteht aus einem Proton und einem Elektron. Seinen lateinischen Namen hydrogenium (= Wasserbildner), von dem sich das Elementesymbol H abgeleitet, verdankt er dem französischen Chemiker Lavoisier. Es sind drei Isotope des Wasserstoffs bekannt. Sie haben Eigennamen: Das in natürlichem Wasserstoff am häufigsten vorkommende (99,985 %) Protium (^1H), das mit etwa 0,015 % vorkommende Deuterium (^2H oder D) - auch als schwerer Wasserstoff bezeichnet - und das instabile Tritium (^3H oder T). Letzteres kann künstlich hergestellt werden und kommt in der Natur in Spuren (10^{-15} %) vor, wo es durch die Einwirkung der kosmischen Strahlung auf die atmosphärische Luft entsteht. Seine Halbwertszeit beträgt etwa 12,35 Jahre.

Unter Normalbedingungen tritt Wasserstoff nur in molekularer Form auf. Dieses Wasserstoffmolekül besteht aus zwei Wasserstoffatomen und ist unpolar. Die interatomaren Bindungskräfte sind mit 434,1 kJ/mol recht hoch. Da für die meisten Reaktionen des Wasserstoffs erst das H_2 -Molekül dissoziiert werden muss, finden Reaktionen mit Wasserstoff erst bei höheren Temperaturen statt. Die intermolekularen Anziehungskräfte sind dagegen sehr schwach, was sich im niedrigen Siedepunkt ausdrückt: Unter Normalbedingungen ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1013 \text{ mbar}$) ist er gasförmig mit einer Dichte von $0,08987 \text{ g/cm}^3$ und verflüssigt erst bei einer Temperatur von $-252,77 \text{ °C}$.

Wasserstoff ist geruchs-, geschmack- und farblos sowie nicht toxisch und besitzt eine relativ große Wärmeleitfähigkeit. Wegen seiner geringen Größe diffundiert er leicht durch Quarz und Metalle, wobei er in letzteren sehr gut löslich ist und dabei in atomarer Form vorliegt. Im Gegensatz zum molekularen Wasserstoff (H_2) ist atomarer Wasserstoff (H) sehr reaktionsfreudig. Wasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel, z. B. reduziert Wasserstoff Metalloxide zu Metall. Bei der Verbindung von Metallen und Nichtmetallen entstehen mit den Elementen der I. und II. Hauptgruppe salzartige und mit Nebengruppenelementen metallartige Hydride. Der Wasserstoff wird dabei in festen Zahlenverhältnissen vom Metallgitter aufgenommen. Er bil-

det dabei sog. Einlagerungsverbindungen, bei denen Wasserstoff in erster Linie in den Tetraederlücken der Metalle eingelagert wird. (Beim Erwärmen wird der Wasserstoff wieder abgegeben, wodurch sich manche Metalle als Speichermedium eignen). Die Einlagerung erfolgt in Form von H-Atomen. Da dafür das Wasserstoff-Molekül dissoziieren muss, steht die katalytische Wirksamkeit der Übergangsmetalle in engem Zusammenhang mit den Hydrierungsreaktionen (vor allem Ni, Pd, Pt).

Bei Reaktionen mit Nichtmetallen sind die Wasserstoffatome kovalent gebunden. Mit den Halogenen reagiert der Wasserstoff z. B. zu Halogenwasserstoffen, die aus polaren Molekülen bestehen. Mit Fluor und Chlor erfolgt die Reaktion bei RT und darunter. Für Brom und Jod sind höhere Temperaturen notwendig (400-600 °C). Die Reaktion mit Sauerstoff ist sehr stark exotherm. Mit Schwefel reagiert er zu Schwefelwasserstoff (nur bei höheren Temp. 600 °C). Mit Stickstoff reagiert er nur unter hohem Druck und hoher Temperatur und unter Zuhilfenahme eines Katalysators.

A2 Vorkommen von Wasserstoff

Wasserstoff steht an 9. Stelle der Elementhäufigkeit, wobei etwa 15% aller Atome im Bereich der Erdoberfläche (Erdreich, Ozeane, und Atmosphäre) Wasserstoffatome sind. Wegen der geringen Masse des Wasserstoffatoms beträgt der Massenanteil des Wasserstoffs jedoch nur etwa 0,87 %. Im Weltall ist Wasserstoff mit einem Massenanteil von ca. 70 % das mit Abstand häufigste Element. Die Sonne besteht zu 50 % ihrer Masse aus Wasserstoff.

Auf der Erde kommt Wasserstoff fast ausschließlich in gebundener Form vor, und zwar hauptsächlich in Form von Wasser, das etwa einen Massenanteil von 11 % Wasserstoff enthält. Daneben ist Wasserstoff ein Bestandteil in Kohlenwasserstoffen (Erdöl, Erdgas) und in organischen Verbindungen der belebten Natur. Als H₂ kommt es nur in Erdgas und in vulkanischen Gasen in unbedeutender Menge vor. Die bodennahe Atmosphäre hat eine H₂-Anteil von etwa 10⁻⁵ vol%. Mit zunehmender Höhe nimmt dieser Anteil zu. Zwischen Höhen von 2000 und 20000 km existiert sogar eine Wasserstoff-Hülle.

A3 Herstellung von Wasserstoff

Mitte der 80er Jahre lag die Jahresproduktion von Wasserstoff in Deutschland bei etwa 70 Millionen m³. Zur Herstellung kommen thermische, elektrolytische und chemische Verfahren zur Anwendung. Die wichtigsten technischen Methoden zur Gewinnung von Wasserstoff sind nachstehend kurz umrissen. Sie können unterteilt werden in großtechnische Verfahren

zur Gewinnung großer Mengen im industriellen Maßstab und in Labormethoden zur Gewinnung kleiner Mengen.

Großtechnische Verfahren:

Steam Reforming

Dies ist ein Prozess zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, vor allem aus dem im Erdgas enthaltenen Methan. Dabei wird Wasserdampf über einen etwa 900 °C heißen Katalysator geleitet. Es entsteht dadurch im wesentlichen Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Kohlenstoff wird ausgewaschen. Da H₂ nicht wasserlöslich ist, bleibt nur dieser übrig.

„Wassergas“

Bei dieser Methode reagiert Methan mit Wasserdampf bei Temperaturen von ca. 1100 °C. Daraus entsteht ein Gemisch aus H₂ und CO, das sog. Wassergas. Das gleiche kann bei etwas niedrigeren Temperaturen von 800 bis 1000 °C durch die Reaktion von Koks mit Wasserdampf erreicht werden. Beide Komponenten werden anschließend getrennt oder das Wassergas direkt z. B. zur Verbrennung verwendet.

Cracken

Nach dieser Art wird der weitaus größte Anteil Wasserstoff gewonnen. Hier entsteht Wasserstoff bei der Raffinierung von Erdöl als Abfallprodukt bei der katalytischen Spaltung von großen Kohlenwasserstoffketten (cracken) in kleinere.

Elektrolyse von Wasser

Bei der Wasserelektrolyse wird Wasser unter Energiezufuhr in seine Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt. Dafür gibt es verschiedenste technische Realisierungen die sich im wesentlichen nur in ihren Prozessbedingungen unterscheiden. Zu nennen sind hier die Niederdruckelektrolyse, die Hochdruckelektrolyse und die Hochtemperaturelektrolyse. Eine weitere Methode, die grundlegend neue Ansätze realisiert, ist die Membranelektrolyse.

Labormethoden:

Metall + Säure

Unedle Metalle reagieren mit Säuren unter Bildung von Wasserstoff. Verwendet werden dazu meist Salzsäure oder Schwefelsäure in Verbindung mit den Metallen Magnesium, Zink und Eisen, da hier die Reaktion sehr gut kontrollierbar ist.

Metall + Wasser

Die Reaktion $2e^- + 2H^+(fl) \rightarrow H_2(g)$ hat bei einem pH-Wert von 7 ein Reaktionspotential von -0,41 V. Für Metalle, die ein negativeres Reaktionspotential besitzen, ist Wasser für obige Reaktion sauer genug. Dies gilt insbesondere für die Alkalimetalle, Barium, Calcium und Strontium, bei denen die Reaktion schon bei RT sehr heftig abläuft.

Metall + Base

Manche Metalle sind so unedel, dass sie selbst in basischer Lösung Wasser zu Wasserstoff reduzieren können. Dies gilt vor allem für Aluminium, Zink und Silizium.

A4 Verwendung von Wasserstoff

Der nach den oben aufgeführten Methoden hergestellte Wasserstoff wird in vielfältiger Weise verwendet. Einige wichtige Anwendungen sind anschließend kurz beschrieben:

Für die Synthetisierung von **Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff** (Haber-Bosch-Verfahren).

Zur Herstellung von **reinem Chlorwasserstoff** aus Chlor und Wasserstoff.

Synthese von **Methanol** aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff

Synthese **weiterer Substanzen** in der chemischen Industrie wie z. B. Wasserstoffperoxid, Iodwasserstoff und zahlreiche organische Verbindungen.

Bei der **Raffination von Erdöl** entstehen kurze Kohlenwasserstoffketten (Alkane, Alkene und Arene). Soll der Anteil der Alkane erhöht werden, muss Wasserstoff zugeführt werden (Hydrocracking). Dieser Prozess erfolgt unter Druck und bei Temperaturen von etwa 500 °C sowie Zuhilfenahme eines Katalysators.

Zur **Gewinnung von Fetten (Margarine)** werden flüssige Pflanzenöle durch Hydrierung verfestigt. Dies gelingt durch die Spaltung der aus vielen C=C-Doppelbindungen bestehenden Öle und Bildung von C-C-Einzelbindungen unter Zuhilfenahme von Wasserstoff.

Als **Reduktionsmittel** bei der Gewinnung bestimmter Metalle wie Molybdän, Wolfram, Rhenium.

Als **Brennstoff** zum Schweißen und für andere Zwecke, bei denen eine heiße Flamme benötigt wird.

Als **Treibstoff** für Raketen (z. B. Space Shuttle) und in Zukunft vielleicht auch für Personenkraftwagen, Lastkraftwagen, Schiffe sowie Flugzeuge.

Anhang B

[168, 169, 170, 171]

B1 Sicherheitstechnische Kenngrößen im Vergleich

In nachstehender Tabelle ist eine Zusammenstellung von sicherheitstechnischen Kenngrößen des Wasserstoffs aufgelistet. Um diese Werte einordnen zu können, sind sie mit den entsprechenden Angaben für die weit verbreiteten und oft verwendeten Gasen Methan und Propan verglichen.

Kenngröße	Wasserstoff	Methan	Propan
	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈
Selbstentzündungstemperatur [K]	858	813	760
Minimale Zündenergie in Luft [mJ]	0,019	0,29	0,26
Zündgrenzen in Luft [vol%]	4 - 74	5,3 - 15	2,1 - 9,5
Detonationsgrenzen in Luft [vol%]	18,3 - 59	6,3 - 14	--
Stöchiometrisches Gemisch in Luft [vol%]	29,53	9,48	4,03
Flammentemperatur in Luft [K]	2318	2145	2385
Detonationsgeschwindigkeit in Luft [km s ⁻¹]	2	1,8	1,85
Detonationsdruck [bar]	14,7	16,8	18,25
Explosionsenergie [kg TNT m ⁻³]	2,02	7,03	20,5

unter Normal-Temperatur und -Druck

Insbesondere fällt für Wasserstoff die sehr kleine minimale Zündenergie und der weite Bereich, in dem er ein zündfähiges Gemisch in Luft bildet, auf. Ersteres relativiert sich, wenn man bedenkt, dass bei der Funkentladung eines elektrostatisch aufgeladenen Menschen eine Energie von etwa 10 mJ frei werden. Dieser Wert liegt auch sehr hoch über den minimalen

Zündenergien der anderen Gase, so dass das Gefahrenpotential nicht einseitig zu Lasten des H₂ geht. Bezüglich der Zündgrenzen muss noch erwähnt werden, dass H₂ erst bei wesentlich höheren Konzentrationen zur Detonation kommt als z. B. Methan. Bis zu dieser Konzentration kommt es „nur“ zur Verpuffung oder auch Deflagration (langsam ablaufende Explosion, bei der sich die Reaktionsfront mit Geschwindigkeiten unterhalb der Schallgeschwindigkeit fortpflanzt). Damit besteht sogar ein Vorteil des Wasserstoffs gegenüber Erdgas.

B2 Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen der verwendeten Quergase

Liste der Maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK) nach TRSG 900 und der unmittelbar lebensbedrohlichen Konzentration für die verwendeten Testgase.

Gas	MAK		unmittelbar lebensbedrohliche Konzentration
	ml/m ³ ≡ ppm	mg/m ³	
NH ₃	50	35	5000 ppm
CO	30	33	0,3 vol%
CO ₂	5000	9000	--
Cl ₂	0,5	1,5	900 ppm
SO ₂	2	5	400 ppm
NO ₂	5	9	25 ppm
CH ₄	--	--	--
C ₂ H ₆	--	--	--

Für Methan (CH₄) und Ethan (C₂H₆) gibt es weder festgelegte MAK-Werte noch unmittelbar lebensbedrohende Konzentrationen.

Literaturverzeichnis

Einleitung

- [1] A. Carnegie
James Watt
Page & Company, New York: Doubleday, 1905
- [2] B. Kramer
Der Transistor wird fünfzig
Physikalische Blätter, 53. Jahrgang, Heft 12 (1997)
- [3] TÜV Bayern Sachsen
Energieträger Wasserstoff, Mobilität•Wärme•Strom
Reihe: Zukunfts-Technologien für die Praxis
- [4] Reihe: Forschung + Technik
Spannungsfeld Verkehr·Umwelt·Mineralölwirtschaft
Aral Aktiengesellschaft, 1999
- [5] J. S. Cannon
Harnessing Hydrogen: the Key to Sustainable Transportation
National Hydrogen Association, 1996
- [6] ap-Meldung (Associated Press)
Klimmt setzt auf neuen Sprit
Miesbacher Merkur, Nr. 100, 18. Woche (2000)
- [7] Encyclopaedia Britannica online
<http://www.eb.com/>
- [8] Kennedy Space Center
<http://science.ksc.nasa.gov/shuttle/missions/51-l/mission-51-l.html>
- [9] ADACmotorwelt
Heft 11, November 2000, Seite 5
- [10] E. Gienke
Letztes Öl-Jahrhundert stellt enorme Herausforderungen
Miesbacher Merkur, Nr. 67, 21. März 2001

- [11] dpa-Meldung (Deutsch Presseagentur)
Experten setzen auf alternative Energie
13. September 2000
- [12] Ch. Furtner
Wasserstoff treibt die Zukunft an
Miesbacher Merkur, Nr. 117, 23./24. Mai 1998
- [13] ots-Meldung (Originaltextservice)
Politik, Bankenwelt und Industrie sind einig: In wenigen Jahren beginnt Wasserstoff, die Weltwacht von Benzin und Diesel auszuhebeln
14. September 2000
- [14] G. Tschulena
Von Mikrosensoren zu Mikrosystemen – Stand und Perspektiven
Technisches Messen 60, 9 (1993) 312-318
- [15] N. Schröder
Entwicklung des westeuropäischen Marktes für Sensoren bis zum Jahre 2003
Sensor Markt '94, Oldenbourg Verlag (1993) 6-8
- [16] J. Marek
Microsystems for Automotive Applications
Proceedings Eurosensors XIII, Den Haag (1999), 1-7
- [17] Dräger Sicherheitstechnik GmbH Lübeck
Produktinformation
<http://www.dräger.com/german/st/gmt/roehrchen/main.htm>, Stand 12/1997 bzw. 1/1998
- [18] J. W. Sadowski
Hydrogen Sensing by Surface Plasmons
Proceedings Eurosensors V, (1991)
- [19] K. H. Lee, Y. K. Fang, W. J. Lee, J. J. Ho, K. H. Chen, K. C. Liao
Novel electrochromatic devices (ECD) of tungsten oxide (WO₃) thin film integrated with amorphous silicon germanium photodetector for hydrogen sensor
Sensors and Actuators B 69 (2000) 96-99
- [20] X. Bévenot, A. Trouillet, C. Vaillas, H. Gagnaire, M. Clément
Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications
Sensors and Actuators B 67 (2000) 57-67
- [21] S. Sekimoto, H. Nakagawa, S. Okazaki, K. Fukada, S. Askura, T. Shigemori, S. Takahashi
A fiber-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium-supported tungsten oxide
Sensors and Actuators B 66 (2000) 142-145

-
- [22] T. L. Bohl
Hydrogen Gas Detector
United States Patent, Nr. 4.298.574, 3. Nov. 1981
- [23] D. L. Block, T. N. Veziroglu
Hydrogen alarm using a sorption heat activated switch
Hydrogen Energy Progress X, , Florida, USA, 3 (1994)
- [24] M. Gall
Si-Planar-Pellistor, ein verlustleistungsarmer Gassensor in Si- Dünnschicht-Technologie
Dissertation, Technische Universität München, 1991
- [25] G. Wolf
Technische Möglichkeiten des Nachweises von Gasen durch Sensorik
Dissertation, Technische Universität München, 1995
- [26] T. L. Poteat, B. Lalevic
Transition Metal-Gate Gaseous Detectors
IEEE Transactions on Electron Devices, **29**, 1 (1982) 123-129
- [27] A. Baranzahi, A. Lloyd-Spetz, I. Lundström
Reversible hydrogen annealing of metal-oxide-silicon carbide devices at high temperatures
Applied Physics Letters **67**, 21 (1995) 3203-3205
- [28] G. R. Wagner
Thermal Conductivity Sensor for Gases
TCS208F, Product information leaflet 06/00
- [29] C. K. Kim, J. H. Lee, Y. H. Lee, N. I. Cho, D. J. Kim
A study on a platinum-silicon carbide Schottky diode as a hydrogen gas sensor
Sensors and Actuators B **66** (2000) 116-118
- [30] Figaro
Figaro Gas Sensors, I-Series/8-Series
Product Catalogue[Ⓢ], Electronica 2000
- [31] K. D. Schierbaum
Engineering of oxide surfaces and metal/oxide interfaces for chemical sensors: recent trends
Sensors and Actuators B **24-25** (1995) 239-247
- [32] D. Mutschall
Herstellung und Charakterisierung von NiO- und MoO₃- Dünnschichten für Anwendungen in der Gas-Mikrosensorik
Dissertation, Technische Universität Berlin, 1997
- [33] T. Weh, J. Frank, M. Fleischer, H. Meixner
On the Mechanism of Hydrogen Sensing with SiO₂ Modified High Temperature Ga₂O₃ Sensors
Proceedings Eurosensors XIV, Kopenhagen (2000), 923-926

-
- [34] T. Hyodo, Y. Baba, K. Wada, Y. Shimizu, M. Egashira
Hydrogen sensing properties of SnO₂ varistors loaded with SiO₂ by surface chemical modification with diethoxydimethylsilane
Sensors and Actuators B 64 (2000) 175-181
- [35] C. H. Hamann, W. Vielstich
Elektrochemie
3. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim 1998,
S. 529-543
- [36] S. Ammende, H. Erdmann, H. W. Etzkorn, K. Zucholl
Method for making a sensor for monitoring hydrogen concentrations in gases
United States Patent, Nr. 4.976.991, 11. Dez. 1990
- [37] I. Lundström, M. S. Shivaraman, C. Svensson, L. Lundkvist
A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor
Applied Physics Letters, **26** (1975) 55-57
- [38] J. Janata
Apparatus and method for measuring the concentration of components in fluids
United States Patent, Nr 4.411.741, 25. Okt. 1983
- [39] M. Leu
Suspended Gate Feldeffekt-Transistoren: Reaktionsmechanismen für den Gasnachweis und Signalanalyse
Dissertation, Universität der Bundeswehr-München, 1995
- [40] U. Bünger, F. Ghiassian
Miniaturisierte H₂-Sensorik
Teilbericht Sensor-Anforderungen, 1998
- [41] A. A. Vasiliev, A. V. Pisljakov, M. Zen, B. Margesin, V. Guamieri, F. Giacomozzi, S. Brida, G. Soncini, D. Vincenzi, G. Martinelli, M. C. Carotta, M. A. Butturi
Membrane-Type Gas Sensor with Thick Film Sensing Layer: Optimization of Heat Losses
Proceedings Eurosensors XIV, Kopenhagen (2000), 379-380
- [42] F. Udrea, D. Setiadi, J. W. Gardner, J. A. Covington, T. Dogaru, C. C. Lu
A Novel Class of Smart Gas Sensors Using CMOS Micro-Heater Embedded in an SOI Membrane
Proceedings Eurosensors XIV, Kopenhagen (2000), 707-710
- [43] F. Solzbacher, H. Steffes, C. Imawan, E. Obermeier
A highly stable SiC based micro hotplate gas sensor
Proceedings Eurosensors XIV, Kopenhagen (2000), 931-932

2. Kapitel

- [44] M. v. Bradke
Bestimmung der Austrittsarbeit von Elektroden mit Adsorptionsschichten durch Kontaktpotentialmessung in Dampfatmosphäre
Forschungsbericht der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt (1979)
- [45] K. Kopitzki
Einführung in die Festkörperphysik
3. Auflage, Teubner, Stuttgart 1993
- [46] K. H. Hellwege
Einführung in die Festkörperphysik
3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1988
- [47] J. Hölzl, F. K. Schulte, H. Wagner
Solid Surface Physics: Work Function of Metals
Springer-Verlag, Berlin 1979
- [48] O. A. Neumüller
Römpps Chemie-Lexikon
Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, Band 1-6
- [49] V. F. Kiselev, O. V. Krylov
Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces I
Springer-Verlag, Berlin 1985
- [50] W. Göpel
Magnetic Dead Layers on Chemisorption at Ferromagnetic Surfaces
Surface Science, 85 (1979) 400
- [51] H. Lüth
Surfaces and Interfaces of Solids
Second Edition, Springer-Verlag, Berlin 1993
- [52] V. F. Kiselev, O. V. Krylov
Electronic Phenomena in Adsorption and Catalysis
Springer-Verlag, Berlin 1987
- [53] J. D. Jackson
Klassische Elektrodynamik
2. Auflage, de Gruyter, Berlin 1982
- [54] J. C. Riviere
Work Function: Measurements and Results
Solid State Surface Science, 1 (1969), 179-289
- [55] Lord Kelvin
Contact Electricity in Metals
Philosophical Magazine and Journal of Science, 46 (1898) 82-120

-
- [56] W. A. Zisman
A New Method of Measuring Contact Potential Differences in Metals
Rev. Sci. Instr. 3 (1932) 367 – 370
- [57] L. G. Ekedahl, M. Eriksson, I. Lundström
Hydrogen Sensing Mechanism of Metal-Insulator Interfaces
Accounts of Chemical Research, **31**, 5 (1998) 249-256
- [58] E. Hedborg, M. Eriksson, L. Åbom, I. Lundström
Modifications of the Metal Gate to Improve the Stability of Gas Sensitive MIS Devices
Proceedings Eurosensors XIV, Kopenhagen (2000), 193-195
- [59] M. Eriksson, L. G. Ekedahl
The influence of CO on the response of hydrogen sensitive Pd-MOS devices
Sensors and Actuators B, 42 (1997) 217-223
- [60] M. Henzler, W. Göpel
Oberflächenphysik des Festkörpers
Teubner Studienbücher: Physik, Stuttgart: Teubner, 1991, 217-223
- [61] M. Stenberg, B. Dahlenbäck
Surface-Accessible FET for Gas Sensing
Sensors and Actuators, 4 (1983) 273-281
- [62] M. Josowics, J. Janata
Suspended Gate Field Effekt Transistor Modified with Polypyrrole as Alcohol Sensor
Analytical Chemistry, 58 (1986) 514-517
- [63] I. Eisele, H. Lorenz
Nicht-elektrochemische Herstellung von chemisch selektiven Schichten in Feldeffekttransistoren mit frei hängendem Gate
Patentschrift DE 3834189 C1, 1990
- [64] I. Eisele, B. Flietner, K. T. Doll
Verfahren zum spacerfreien, hybriden Aufbau von Luftspalt und Gate Feldeffekttransistoren (SGFET) sowie nach dem Verfahren hergestellte Bauelemente
Patentschrift DE 4239319 C2, 1996
- [65] Z. Gergintschew
Zweidimensionale Simulation, Entwicklung und Optimierung von Gassensoren auf der Basis von Feldeffekttransistoren
Dissertation, Technische Universität Ilmenau, 1996
- [66] T. Doll, B. Flietner, J. Lechner, M. Leu, I. Eisele
Ein Baukastensystem aus hybriden GasFET Modulen, in Sensor-Technologie und Anwendung
ITG Fachbericht 126, VDI, (1994) 465-471

-
- [67] A. Fuchs, T. Doll, I. Eisele
Flip-Chip Mounting of Hybrid FET Gas Sensors with Airgap
Proceedings Micro Systems Technologies '98, Potsdam, 1998
- [68] T. Hori
Gate Dielectrics and MOS ULSIs
Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1997, Kapitel 5
- [69] C. Gerthsen, H. Vogel
Physik
17. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1993, S. 290, T 6.1
- [70] T. Doll
Aufbau und Einsatz von hybriden Suspended Gate Feldeffekt-Transistoren (HSGFET)
Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1995, S. 27
- [71] K. Besocke, S. Berger
Piezolectric driven Kelvin probe for contact potential difference studies
Rev. Science Instruments **47**, 7 (1976)
- [72] T. Doll, K. Scharnagl, R. Winter, M. Bögner, I. Eisele, B. Ostriker, M. Schöning
Work Function Gas Sensors - Reference Layers and Signal Analysis
Proceedings Eurosensors XII, Southampton (1998),
- [73] S. Drost
Gassensoren auf der Basis von Feldeffekttransistoren mit Hetero-Polysiloxansschichten
Dissertation, Technische Universität München, 1991

3. Kapitel

- [74] I. Asimov
Biographische Enzyklopädie der Naturwissenschaften und der Technik
Heder Verlag, Freiburg 1973
- [75] J. Falbe, M. Regitz
Römpp Chemielexikon
9. Auflage 1992, Band T-Z
- [76] J. Schnagl
Entwicklung von Lichtdetektoren mit Phononenkollektoren für das CRESST Experiment
Dissertation, Technische Universität München, 2001, Kapitel 6
- [77] C. Nylander, M. Armgarth, C. Svensson
Hydrogen-Sodium Interactions in Pd-MOS Devices
Proceeding of the International Conference of Insulating films on Semiconductors, Erlangen, Berlin: Springer 1981

-
- [78] M. Armgarth, C. Nylander
A stable hydrogen-sensitive Pd gate metal-oxide semiconductor capacitor
Applied Physics Letters 39, 1 (1981) S. 91-92
- [79] Hollemann-Wiberg
Lehrbuch der anorganischen Chemie
Walter de Gruyter-Verlag, Berlin-New York 1885, 91.-100. Auflage
- [80] I. Isenberg
The Ionization of Hydrogen in Metals
Physical Review: Letters to the Editor 79, 4 (1950) 736-737
- [81] K. Sköld, G. Nelin
Diffusion of hydrogen in the α -phase of Pd-H studied by small energy transfer neutron scattering
The Journal of Physics and Chemistry of Solids 28 (1967) 2369-2380
- [82] M. Armgarth, D. Söderberg, I. Lundström
Palladium and platinum gate metal-oxide-semiconductor capacitors in hydrogen and oxygen mixtures
Applied Physical Letters 41, 7 (1982) 654-655
- [83] N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura
A Study on Palladium-Titanium Oxide Schottky Diode as a Detector for Gaseous Components
Surface Science 92 (1980) 400-406
- [84] R. H. Lange, J. Blödem
Das Elektronenmikroskop
Thieme Verlag, Stuttgart 1981
- [85] L. J. Gillespie, L. S. Galstaun
The Palladium-Hydrogen Equilibrium and New Palladium Hydrides
The Journal of the American Chemical Society 58 (1936) 2565-2573
- [86] E. Wicke, J. Blaurock
Equilibrium and Susceptibility Behaviour of the Pd/H₂ System in the Critical and Supercritical Region
Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie 85 (1981) 1091-1096
- [87] M. Armgarth, C. Nylander
Blister Formation in Pd Gate MIS Hydrogen Sensors
IEE Electron Device Letters 3, 12 (1982) 384-386
- [88] P. Janega, L. Young
Palladium-Silver Alloy Gates in Metal-Oxide-Semiconductor Structures for Use as Hydrogen Sensors
Journal of the Electrochemical Society 134, 1 (1987) 252-253
- [89] R. C. Hughes, W. K. Schubert
Thin films of Pd/Ni alloys for detection of high hydrogen concentrations
Journal of Applied Physics 71, 1 (1992) 542-544

- [90] R. C. Hughes, W. K. Schubert, T. E. Zipperian, J. L. Rodriguez, T. A. Plut
Thin-film palladium and silver alloys and layers for metal-insulator semiconductor sensors
Journal of Applied Physics **62**, 3 (1987) 1074-1083
- [91] R. Anton, H. Eggers, J. Veletas
Auger electron spectroscopy investigations of segregation in Au-Pd and Ag-Pd alloy thin films
Thin Solid Films 226 (1993) 39-47
- [92] P. T. Wouda, M. Schmid, B. E. Nieuwenhuys, P. Varga
STM study of the (111) and (100) surfaces of PdAg
Surface Science 417 (1998) 292-300
- [93] J. Shu, B. E. W. Bongondo, B. P. A. Grandjean, A. Adnot, S. Kaliaguine
Surface segregation of Pd-Ag membranes upon hydrogen permeation
Surface Science 291 (1993) 129-138
- [94] J. Falbe, M. Regitz
Römpp Chemielexikon
9. Auflage 1992, Band PL-S
- [95] F. Krafft
Große Naturwissenschaftler
Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf 1986
- [96] R. Winter
Modellbildung für die Chemisorption an halbleitenden Metalloxidschichten
Dissertation, Universität der Bundeswehr München, München 2000
- [97] C. Gerthsen, H. Vogel
Physik
17. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1993

4. Kapitel

- [98] K. Christmann, G. Ertl, T. Pignet
Adsorption of Hydrogen on a Pt(111) Surface
Surface Science **54**, 2 (1976) 365-392
- [99] K. Hauffe, S. R. Morrison
Adsorption, Eine Einführung in die Probleme der Adsorption
Walter de Gruyter, Berlin New York: 1974
- [100] K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann
Adsorption of hydrogen on nickel single crystal surfaces
The Journal of Chemical Physics 60, 11 (1974) 4528-4540

-
- [101] G. Reisfeld, D. Shaltiel, I. T. Steinberger
The influence of hydrogen at pressures up to 2000 Pa on the work function of Cu(100)
Journal of Physics: Condensed Matter 7 (1995) 2697-2696
- [102] P. G. Ashmore
Principles of Reaction Kinetics
London: The Chemical Society, Monographs for Teachers No. 9, 1973
- [103] S. M. Foiles, J. B. Adams
Thermodynamic properties of fcc transition metals as calculated with the embedded-atom method
Physical Review B: Condensed Matter 40, 9 (1998) 5909-5915
- [104] K. Schwabe
Physikalische Chemie, Band 1
Akademie Verlag, Berlin, 1975, S. 359
- [105] M. Henzler, W. Göpel
Oberflächenphysik des Festkörpers
Stuttgart: Teubner, 1991, S. 401
- [106] M. Procop, J. Völter
Adsorption von Wasserstoff an Platin
Surface Science 33 (1972) 69-81
- [107] P. R. Norton, P. J. Richards
The Heat of Adsorption of Hydrogen on Platinum
Surface Science 44 (1974) 129-140
- [108] B. Flietner
Gassensoren auf der Basis von Feldeffekttransistoren mit Luftspalt
Fortschritt-Berichte VDI Reihe 15 Nr. 128 Düsseldorf: VDI Verlag 1994, Bild 4.3
- [109] M. Leu
Suspended Gate Feldeffekt-Transistoren: Reaktionsmechanismen für den Gasnachweis und Signalanalyse
Dissertation, Universität der Bundeswehr-München, 1995, Abbildung 4.1
- [110] A. P. Elg, F. Eisert, A. Rosén
The temperature dependence of the initial sticking probability of oxygen on Pt(111) probed with second harmonic generation
Surface Science 382 (1997) 57-66
- [111] P. D. Nolan, B. R. Lutz, P. L. Tanaka, J. E. Davis, C. B. Mullins
Molecularly chemisorbed intermediates to oxygen adsorption on Pt(111): A molecular beam and electron energy loss spectroscopy study
Journal of Chemical Physics 111, 8 (1999) 3696-3704

-
- [112] B. Kasemo, E. Törnquist
Weighing Fractions of Monolayers: Application to the Adsorption and Catalytic Reactions of H₂, CO and O₂ on Pt
Physical Review Letters **44**, 23 (1980) 1555-1558
- [113] G. E. Gdowski, R. J. Madix
The Kinetics and Mechanism of the Hydrogen-Oxygen Reaction on Pt(S)-[9(111)×(100)]
Surface Science 119 (1982) 184-206
- [114] A. B. Anton, D. C. Cadogan
The mechanism and kinetics of water formation on Pt(111)
Surface Science Letters 239 (1990) 548-560
- [115] A. B. Anton, D. C. Cadogan
Kinetics of water formation on Pt(111)
Journal of Vacuum Science Technologie A **9**, 3 (1991) 1890-1897
- [116] R. I. Masel
Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces
1st Edition, Wiley&Sons, New York 1996, S. 445
- [117] R. I. Masel
Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces
1st Edition, Wiley&Sons, New York 1996, S. 439
- [118] F. Eisert, A. P. Elg, A. Rosén
Adsorption of oxygen and hydrogen on Pt(111) studied with second-harmonic generation
Applied Physics A 60 (1995) 209-215
- [119] K. M. Backstrand, M. A. Weibel, R. M. Moision, T. J. Curtiss
Temperature programmed Desorption studies of OD coadsorbed with H₂ on Pt(111)
Journal of Chemical Physics **112**, 16 (2000) 7209-7218
- [120] S. Völkening, K. Bedürftig, K. Jacobi, J. Wintterlin, G. Ertl
Dual-Path Mechanism for Catalytic Oxidation of Hydrogen on Platinum Surfaces
Physical Review Letters **83**,13 (1999) 2672-2675
- [121] L. K. Verheij, M. B. Hugenschmidt, B. Poelsema, G. Cosma
The Hydrogen-Oxygen Reaction on the Pt(111) Surface: Influence of Adsorbed Oxygen on the Sticking of Hydrogen
Surface Science 233 (1990) 209-222
- [122] L. K. Verheij, M. Freitag, M. B. Hugenschmidt, I. Kempf, B. Poelsema, G. Cosma
Autocatalytic behaviour and role of oxygen diffusion in the hydrogen-oxygen reaction on Pt(111)
Surface Science 272 (1992) 276-282

-
- [123] L. K. Verheij, M. B. Hugenschmidt
Hydrogen adsorption on oxygen covered Pt(111)
Surface Science 324 (1995) 185-201
- [124] S. Wilke, V. Natoli, M. H. Cohen
Theoretical investigation of water formation on RH and Pt Surfaces
Journal of Chemical Physics 112, 22 (2000) 9986-9995
- [125] G. Alefeld, J. Völkl
Topics in Applied Physics: Hydrogen in Metals II
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1978, S. 173
- [126] K. Heinz, L. Hammer
Hydrogen on Metals: Adsorption Sites and Substrate Reconstructions
Physics of Stat Solids (a) 159 (1997) 225-233
- [127] R. I. Masel
Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces
1st Edition, Wiley&Sons, New York 1996, Abschnitt 10.11
- [128] R. I. Masel
Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces
1st Edition, Wiley&Sons, New York 1996, Abb. 6.14
- [129] M. Löfdahl, A. Carlsson, M. Eriksson, I. Lundström
Investigation of the correlation between gas response and catalytic activity of palladium field-effect structures
Proceedings Eurosensors XIII, Den Haag (1999), 299-300
- [130] L. K. Verheij, M. B. Hugenschmidt, B. Poelsema, G. Comsa
Influence of a very low density of defects on the deuterium-oxygen reaction on Pt(111)
Chemical Physics Letters **174**, 5 (1990) 449-454
- [131] L. Verheij
Kinetic modelling of the hydrogen-oxygen reaction on Pt(111) at low temperature (<170 K)
Surface Science 371 (1997) 100-110
- [132] G. Alefeld, J. Völkl
Topics in Applied Physics: Hydrogen in Metals I
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1978, Abschnitt 4.4.4, S. 173
- [133] Ch. Romainczyk, J. R. Manson, K. Kern, K. Kuhnke, R. David, P. Zeppenfeld, G. Cosma
Adsorption of hydrogen on Pt(100) at low temperatures
Surface Science 336 (1995) 362-370
- [134] B. L. Sharma
Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications
Plenum Press, New York and London, 1984, S. 8

-
- [135] B. L. Sharma
Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications
Plenum Press, New York and London, 1984, S. 204, Table 3
- [136] B. L. Sharma
Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications
Plenum Press, New York and London, 1984, S. 116, Table 2
- [137] A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover
Semiconductor Surfaces
North-Holland Publishing Company-Amsterdam 1965, Kapitel 5
- [138] S. M. Sze
Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition
John Wiley & Sons, New York 1981, S. 21, Fig. 13
- [139] A. S. Grove
Physics and Technology of Semiconductor Devices
John Wiley & Sons, New York 1967, S. 104, Fig. 4.7
- [140] R. A. Levy
Reduced Thermal Processing for ULSI
NOTO ASI Series B: Physics 207 (1989) S. 278, Fig. 4
- [141] I. Eisele
Grundlagen der Silizium-Halbleitertechnologie
Siemens SQT-Teilnehmerunterlagen BAWITECH 2000 Kap. 7
- [142] S. M. Sze
Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition
John Wiley & Sons, New York 1981, S. 71, Fig. 7
- [143] S. M. Sze
Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition
John Wiley & Sons, New York 1981, S. 33, Fig. 22
- [144] L. A. Glasser, D. W. Dobberpuhl
The design and analysis of VLSI circuits
Addison-Wesley Publishing Company Reading, Massachusetts 1985, S. 96,
Fig. 2.19
- [145] U. Hilleringmann
Silizium-Halbleitertechnologie
B. G. Teubner Stuttgart, 1996, Abschnitt 8.1
- [146] U. Tietze, U. Schenk
Halbleiter-Schaltungstechnik
Springer-Verlag Berlin 1980, Fünfte Auflage, Abschnitt 3.1

-
- [147] P. Tobias, S. Nakagomi, A. Baranzahi, R. Zhu, I. Lundström, P. Martenson, A. L. Spetz
Electrical Characterization of Chemical Sensors Based on Catalytic Metal Gate – Silicon Carbide Schottky Diodes
Materials Science Forum, Trans Tech Publications, vols. 264-268 (1998), 1097-1100
- [148] Peter Tobias
Silicon carbide field-effect devices studied as gas sensors for exhaust gas monitoring
Dissertation No. 585, Linköping University, 1999, Fig. 3.1.3
- [149] U. Hilleringmann
Silizium-Halbleitertechnologie
B. G. Teubner Stuttgart, 1996, S. 201 Tabelle 11.1
- [150] M. Löfdahl, I. Lundström
Monitoring of hydrogen consumption along a palladium surface by using a scanning light pulse technique
Journal of Applied Physics **86**, 2 (1999) 1106-1113
- [151] G. Fehlauer
Gitterangepaßtes ternäries Silizid für die Silizium-Technologie
Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1997, Tabelle 2.1

5. Kapitel

- [152] T. Doll
Aufbau und Einsatz von hybriden Suspended Gate Feldeffekt-Transistoren (HSGFET)
Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1995, Abschnitt 3.4.5
- [153] S. M. Sze
Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition
John Wiley & Sons, New York 1981, Appendix G
- [154] S. M. Sze
Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition
John Wiley & Sons, New York 1981, S. 29/30
- [155] S. M. Sze
Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition
John Wiley & Sons, New York 1981, Abschnitt 8.2.5
- [156] T. Doll
Aufbau und Einsatz von hybriden Suspended Gate Feldeffekt-Transistoren (HSGFET)
Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1995, Abschnitt 3.4.1

- [157] A. Fuchs
Ozonsensorik mit Feldeffekttransistoren
Aachen: Shaker Verlag, 1999, Abschnitt 6.5

6. Kapitel

- [158] H. E. Endres, W. Göttler, H. D. Jander
A test system for gas sensors
Sensors and Actuators B 23 (1995) 163-172
- [159] F. Kohlrausch
Praktische Physik
Band 1, 23. Auflage, Teubner Stuttgart, 1985, S. 398

Anhang A

- [160] Microsoft Encarta Online Encyclopedia 2000
H. Cavendish
<http://encarta.msn.com>
- [161] W. Greulich (Hrsg.)
Lexikon der Physik: Erster Band Aa bis Dd
Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg•Berlin 1998
- [162] C. E. Mortimer
Chemie, Basiswissen der Chemie
Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1996, 6. Auflage
- [163] T. L. Brown, H. E. LeMay
Chemie, Ein Lehrbuch für alle Naturwissenschaftler
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988
- [164] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus
Grundlagen der Anorganischen Chemie
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990
- [165] L. Pauling
Chemie - Eine Einführung
Verlag Chemie, Weinheim, 1969, Achte Auflage
- [166] H. Breuer
dtv-Atlas zur Chemie
Band 1: Allgemeine und anorganische Chemie, 7. Auflage, 1994
- [167] U. Wagner, B. Geiger, K. Reiner
Untersuchung von Prozessketten einer Wasserstoff-Energiewirtschaft
IFE Schriftenreihe, Heft 34, 1. Auflage, 1996

Anhang B

- [168] C. J. Winter, J. Nitsch
Wasserstoff als Energieträger: Technik, Systeme, Wirtschaft
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1986
- [169] I. L. Drell, F. E. Belles
Survey of Hydrogen Combustion Properties
National Advisory Committee for Aeronautics, Report 1383, 1958
- [170] Sorbe
Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe
Ecomed, 62. Ergänzungslieferung, Band 2 (1998)
- [171] Roth
Sicherheitsfibel
Verlag Moderne Industrie 1975

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen recht herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mit denen ich die Zeit am Institut für Physik verbringen durfte.

Herrn Prof. Dr. Ignaz Eisele gilt mein besonderer Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen. Durch die Übertragung der Bearbeitung des Förderprojektes "Miniaturisierte Wasserstoff-Sensorik" hat er mir die Möglichkeit gegeben, diese Arbeit anzufertigen und wertvolle Erfahrungen sowohl in wissenschaftlicher als auch in privater Hinsicht zu sammeln.

Für die stets prompte und liebenswürdige Hilfestellung in allen verwaltungstechnischen Belangen möchte ich der guten Fee des Instituts, Frau Elena Grüner, aufrichtig danken. Anschließend möchte ich daran auch meinen Dank an die beiden Sekretärinnen Frau Christa Springer und Frau Anita Krawczyk.

Herrn Dr. Ronny Winter möchte ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes meiner Dissertation und seine Hilfsbereitschaft danken. Unsere "Arbeitsessen" waren immer fruchtbar.

Herrn Dr. Jörg Schulze sei ebenfalls gedankt. Er hat mir mit seiner unabhängigen Meinung stets neue Impulse für die Arbeit geliefert.

Danken möchte ich ferner Herrn Torsten Sulima für die unermüdliche Hilfe bei der Bewältigung soft- und hardwaretechnischer Probleme, Herrn Dr. Florian Wiest und Herrn Gunter Freitag für die unkomplizierte Herstellung der gesputterten Proben sowie das "ruhige Händchen" bei der Anfertigung der REM-Aufnahmen, Frau Tanja Stimpel für die AFM-Analysen der Titan-Platin-Proben. Diese Analysen haben den entscheidenden Impuls für die Beurteilung des "Schichtdickeneinflusses" geliefert.

Herrn Dr. Hans Schnagl danke für die Herstellung der Iridium Schichten.

Dr. Mats Eriksson aus Linköping, Schweden danke ich für die ausgesprochen gute Zusammenarbeit über diese große Entfernung hinweg. Er hat die Palladiumlegierungen hergestellt und mit dem Auger analysiert.

Herrn Markus Burgmair möchte ich dafür danken, dass er auch in schwieriger Zeit eine offene Diskussion nicht gescheut hat und mir bei der Durchsicht meiner Arbeit behilflich war.

Meinen Zimmergefährten Karthigeyan Annamalai und Andreas Stadler gebührt ebenso Dank wie meinen Kollegen Kwanchai Anothainart, Herrn Prof. Dr. Hermann Baumgärtner vom

Lehrstuhl für Experimentalphysik, Anton Bayerstadler, Dr. Jörg Becker, Dr. Peter Bieringer, Dr. Martin Bögner, Dr. habil. Theodor Doll, Dr. Gerhard Dorda, Dr. Christoph Fink, Dr. Alexander Fuchs, Thomas Galonska, Harald Geiger, Prof. Dr. Walter Hansch, Frau Galil Jehan, Dr. Florian Kaesen, Frau Dr. Svetlana Marian, Frau Dr. Alexandra Neubecker, Dr. Herbert Pollak, Dr. Achim Strass, Stefan Sedlmair, Dr. Jiri Skarda, Frau Wang und Martin Zimmer.

Prof. Dr. H. Meixner, Dr. habil. Maximilian Fleischer, Dr. Bernhard Ostrick, Dr. Roland Pohle und den anderen Kollegen von Siemens CT in München möchte ich ebenfalls für die gemeinsame Arbeit danken.

Für die stets spannende und lehrreiche Zusammenarbeit im Zuge des Wasserstoffprojektes möchte ich außerdem den Mitarbeitern des Fraunhofer Instituts für Zuverlässigkeit und Mikrointegration in München danken: Herrn Dr. Hans-Erik Endres für die Durchführung der H₂FET-Gasmessungen, Herrn Karl Neumeier, der den neuen Sensorchip und das -gate designed und den CMOS-Prozess betreut sowie die elektrische Charakterisierung des H₂FET durchgeführt hat, und Dr. Stefan Drost. Ebenso den Herren Grimm und Hagler von der Fa. Grimm Aerosol Technik GmbH&Co. KG sowie Herrn Dr. Bünger von der Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH. Herrn Dr. Endres bin ich darüber hinaus sehr verbunden für das Korrekturlesen meines Manuskriptes.

Für die Unterstützung bei allen finanztechnischen Verwaltungsaufgaben danke ich den beiden Damen Theil und Eisele der UniBW.

Den technischen Mitarbeitern des Instituts Hans Mesarosch, Peter Ciecierski, Michael Meyer, Andreas Rippler, Walter Funke, Peter Sitter und Hans Bergauer danke ich ebenfalls für die Unterstützung bei den vielen kleinen und großen Aufgaben bzgl. des Betriebes und der Instandhaltung der im Zuge dieser Arbeit benutzten Messapparaturen und Anlagen.

Meinen Eltern Anneliese und Franz Scharnagl bin ich zu besonderem Dank verpflichtet. Ihre Unterstützung machte mir diese Ausbildung erst möglich.

Zuletzt möchte ich meiner lieben Frau Marita für ihre Geduld und das aufgebrachte Verständnis danken, wenn es wieder einmal eine "Viertelstunde" länger gedauert hat.

Herzlichen Dank!