

Wasserstoffsensoren basierend auf Magnesium-Nickel-Dünnschichten

Diplomarbeit von Jennifer Stiebich

2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Thema der Diplomarbeit und Motivation	8
3	Wasserstoffsensoren: Prinzipien und Anforderungen	10
3.1	physikalische Prinzipien zur Detektion	11
4	Metall-Wasserstoffe	18
4.1	Wasserstoff	18
4.2	Metall-Wasserstoff Systeme	20
4.2.1	Palladium-Wasserstoff (PdH_x)	21
4.2.2	Magnesium-Wasserstoff (MgH_x)	25
5	Schaltfähige Spiegel	31
5.1	Entwicklung der schaltfähigen Spiegel	31
5.2	Schaltfähige Spiegel: $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x$	32
5.2.1	$\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x$: NEXAS und EXAFS Messungen	32
5.2.2	$\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x$: Optische Eigenschaften	34
6	Herstellung	37
6.1	Grundlagen der Sputtertechnik	37
6.2	Probenherstellung	40
7	Probencharakterisierung und Messaufbau	42
7.1	Standard-Charakterisierungsmethoden	42
7.1.1	Kompositionsbestimmung	42
7.1.2	Schichtdickenbestimmung	45
7.1.3	Optische Charakterisierung	45
7.2	Messapparatur zur Sensor-Charakterisierung	46
7.2.1	Sensorsubstrat des Elektro-Sensors und Messkammer	46
7.2.2	Opto-Sensor und Messkammer	48

7.2.3	Gas und Gasmischung	49
7.2.4	Messsignal und Signalauswertung	51
8	Proben- und Sensor-Charakterisierung	54
8.1	Schicht Charakterisierung	54
8.2	Opto-Sensor	58
8.3	Elektro-Sensor	62
9	Sensoreignung reinen Palladiums	71
9.1	Palladium-Opto-Sensor	71
9.2	Palladium-Elektro-Sensor	74
10	Fazit	78

1 Einleitung

Stellt man sich die einfache Frage nach der Triebfeder unserer modernen Gesellschaft, so läßt sich diese im sozialpolitischen Kontext nur schwer beantworten. Eine wirtschaftliche Grundvoraussetzung für jede Weiterentwicklung und Innovation läßt sich jedoch ganz klar benennen. Unlimitierte und kostengünstige Verfügbarkeit von Energie.

Doch gerade diese Verfügbarkeit scheint in Zeiten einer nahenden Ölkrise immer unsicherer. Sicherlich werden die Ölquellen nicht innerhalb der nächsten Jahrzehnte vollständig versiegen, zumal ein Teil von ihnen bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht einmal erschlossen ist. Die Erschließung neuer Ölquellen wird in Zukunft jedoch oftmals erhöhte Kosten mit sich bringen, da die Ölgebiete in immer unwirtlicheren Gebieten liegen (Tiefsee, Antarktis usw.) und von der Weltbevölkerung aus ökologischen Gründen immer höhere Sicherheitsstandards von den ölfördernden und rohölaufarbeitenden Industrie verlangt werden.

Dies würde zumindest den Anspruch kostengünstiger Energie, die ein höher entwickelter Industriestaat und dessen Gesellschaft benötigt um funktionieren zu können, zerstören. Um dieser Entwicklung entgehen zu können, wird deshalb fieberhaft nach Alternativen zu fossilen Brennstoffen geforscht. Doch gerade für das Transportwesen, das einen essentiellen Bestandteil der modernen Gesellschaft darstellt, sind die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten rar, da erneuerbare Energien wie Wind, Wasser und Sonne sowie die Atomkraft gar nicht oder nur bedingt auf diesem Gebiet einsetzbar sind.

Ein weiterer Aspekt, der die weitere Nutzung des Öls als Hauptenergieträger in ein negatives Licht rückt, ist abgesehen von der Begrenztheit der fossilen Brennstoffe, der enorme Ausstoß an Schadstoffen, der bei der Verbrennung unvermeidlich bleibt. Gerade Treibhausgase wie Kohlendioxid (CO_2) und Stickoxide (NO_x) werden bei der Nutzung dieser Rohstoffe in großen Mengen erzeugt, was ein Voranschreiten der Klimaerwärmung nach sich zieht.

Welche Alternativen zu fossilen Brennstoffen besonders im Hinblick auf das Transportwesen bestehen, ist derzeit Gegenstand umfangreicher Forschungen. Im Gespräch sind hier verschiedenste Pflanzenöle, die aus Raps, Mais oder anderen Getreidearten wie Weizen, hergestellt werden. Außerdem läßt sich aus Zucker oder stärkehaltigen Pflanzen, wie Zuckerrüben oder Kartoffeln Bioethanol synthetisieren. Fakt bleibt jedoch, auch wenn laut EU-Geheiß bis zum Jahr 2010 knapp sechs Prozent des europaweit verkauften Kraftstoffs aus landwirtschaftlicher Produktion stammen soll, das eben gerade diese Produktion nicht

rentabel ist. Eine völlige Ersetzung fossiler Brennstoffe durch diese Art von Biokraftstoffen ist allein aufgrund mangelnder Anbauflächen nicht zu realisieren. Auch der Massenimport billigen Biokraftstoffs aus nicht EU-Ländern, (wie Ethanol aus brasilianischem Zuckerrohr) stellt keine Lösung dar, da hierzu Monokulturen in einem ökologisch untragbaren Ausmaß entstehen müßten und es zu befürchten wäre, dass einer solchen Entwicklung auch noch die letzten naturbelassenen Lebensräume zum Opfer fallen.

Auch die zweite Generation des nachwachsenden Kraftstoffs, genannt BtL-Kraftstoff¹, der nicht mehr nur aus den Früchten bzw. Samen der jeweiligen Pflanzen gewonnen wird, sondern dem ein Verfahren zu Grunde liegt, bei dem die gesamte Pflanze zu flüssigem Kraftstoff synthetisiert wird, besitzt ein Manko in Bezug auf dessen Verwertbarkeit als Transportkraftstoff. Denn laut Sachverständigenrat für Umweltfragen ließe sich der CO₂-Ausstoß um die Hälfte reduzieren, wenn der Rohstoff in Kraftwerken anstatt in Fahrzeugen Verwendung finden würde. Die nahezu CO₂-neutrale Bilanz zwischen CO₂-Entzug der Pflanze aus der Atmosphäre und dem entstehenden CO₂ bei der Verbrennung des Kraftstoffs wäre damit zunichte gemacht.

Es existieren noch weitere Ideen und Konzepte, wie die Kohleverflüssigung, d.h. die Umwandlung von Kohl in Öl, um einer drohenden Ölnaptheit zu begegnen. Bei solchen Ideen bleibt jedoch der Gedanke des Umweltschutzes auf der Strecke.

Ein Musterbeispiel für Umweltverträglichkeit stellt im Gegensatz dazu der Wasserstoff dar. Bei dessen Verbrennung lediglich Wasser entsteht. Ebenso musterhaft ist seine Verfügbarkeit, da er in Form von Wasser in nahezu unbegrenzter Menge vorhanden ist.

Wasserstoff kann in Transportmitteln entweder in direkter Verbrennung als Energiequelle eingesetzt werden oder in Form stromliefernder Brennstoffzellen. Bei der Verbrennung wird, wie in herkömmlichen Motoren, auf die bei der Explosion eines Gasgemischs freiwerdende Kraft gesetzt, die mittels eines modifizierten Verbrennungsmotors genutzt wird. In der Brennstoffzelle findet eine kontrollierte Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff statt, bei der die freiwerdende Energie in Form von Strom genutzt werden kann.

Der Wasserstoff bleibt deshalb gerade in Hinsicht auf Energiequellen, die auch in mobiler Form nutzbar gemacht werden können, eine der wenigen Alternativen zu fossilen Brennstoffen, zumal er, was seine Umweltverträglichkeit betrifft, deutlich besser abschneidet.

Die angestrebte Suche und Weiterentwicklung alternativer Energiequellen ist jedoch nicht nur eine europäische oder gar nur deutsche Marotte, sondern genießt auch bei anderen Industriestaaten, wie z.B. der Schweiz, Island und den Vereinigten Staaten, höchste Priorität. Island plant bis zum Jahr 2040 einen Großteil seiner für Schiffe und die verschiedensten Fahrzeuge benötigten Energie, mittels Wasserstoffzellen zu erzeugen. In Kalifornien sind Investitionen zum Aufbau eines Netzwerkes aus Wasserstofftankstellen entlang aller

¹BtL; **B**iomass **t**o **L**iquid

bedeutenden Highways vorgesehen. Dieses Netzwerk soll bis zum Jahr 2010 laut Regierung bereits in seinem Grundstock realisiert werden.

All das sind nur kleine Schritte im Vergleich zum Energiebedarf einer wachsenden und immer weiter industrialisierten Weltbevölkerung. Doch gerade dieses Wachstum und die zunehmende Industrialisierung machen den Weg zu einer Wasserstoffgesellschaft unabdingbar, soll der steigende Bedarf an Energie nicht zur endgültigen Ausbeutung und Zerstörung der Umwelt führen.

2 Thema der Diplomarbeit und Motivation

*Was ist der Mensch,
Wenn seiner Zeit Gewinn, sein höchstes Gut
Nur Schlaf und Essen ist? Ein Vieh nichts weiter.
Gewiß, der uns mit solcher Denkkraft schuf
Vorauszuschauen und rückwärts, gab und nicht
Die Fähigkeit und göttliche Vernunft
Um ungebraucht in uns zu schimmeln.*

William Shakespeare, Hamlet

Wasserstoff als Energielieferant trifft jedoch in Gesellschaft auf keine große Akzeptanz, da seine Nutzung seit spektakulären Unfällen, wie z.B. der Hindenburg-Katastrophe am 6. Mai 1937 in Lakehurst/USA oder der Explosion der Raumfähre Challenger am 28. Januar 1986, mit erheblichem Mißtrauen betrachtet wird. Die Befürchtungen sind allerdings in ihrem Ausmaß unbegründet.

Fakt bleibt aber, dass Wasserstoff sehr leicht diffundiert und in einem weiten Mischungsbereich ein zündfähiges Gemisch in Luft bildet. Daher sind hohe Sicherheitsstandards im Umgang mit Wasserstoff ein Muß.

Trotz der Gefahr, die bei unsachgemäßer Handhabung, von Wasserstoff ausgeht, ist eine steigende Tendenz hin zum Wasserstoff als Energieträger der Zukunft deutlich zu erkennen. Der Umgang muß jedoch so sicher gestaltet werden, dass sich frühere Unfälle nicht wiederholen können. Der im Schadensfall austretende Wasserstoff muß erkannt werden,

bevor er eine gefährliche Konzentration erreichen kann, so dass das Einleiten von Sicherheitsmaßnahmen möglich wird. Im Bereich stationärer gewerblicher und privater Nutzung stehen eine Vielzahl von Sensoren basierend auf verschiedensten physikalisch-chemischen Prinzipien zur Verfügung.

Es existiert bis zu diesem Zeitpunkt allerdings kein Sensorsystem, das den speziellen Anforderungen mobiler Anwendungen gerecht wird, die im wesentlichen ein minimaler Energieverbrauch, ein schnelles Ansprechen, Funktionsfähigkeit über einen weiten Konzentrations- und Temperaturbereich sowie ein niedriger Preis sind. Erfüllt ein Sensor all diese Anforderungen ist sein Anwendungsgebiet im folgenden natürlich nicht nur auf eine Verwendung im mobilen Bereich beschränkt.

Das Thema dieser Diplomarbeit ist die Konzeptionierung und Herstellung eines Sensors, der diesen Anforderungen gerecht wird.

Die grundlegende Sensorfunktionsschicht wird mittels eines Magnesium-Nickel-Gemischs realisiert, welches über das Radiofrequenz(RF)-Sputterverfahren auf ein Substrat abgeschieden wird. Die entstehenden Schichten bilden in Wechselwirkung mit Wasserstoff Metall-Wasserstoffverbindungen, die sowohl elektrochrome (EC) als auch gasochrome (GC) Eigenschaften besitzen. Bei Aufnahme von Wasserstoff ändern sich elektrische und optische Eigenschaften des Metallgemischs. Diese Änderung in den vorher genannten Eigenschaften bildet die Grundlage des Sensorsystems. Zum Sensorsystem gehört des weiteren eine ebenfalls durch das Sputterverfahren aufgebraute Palladiumdeckschicht, die den Wasserstoff dissoziiert und gleichzeitig die aktive Schicht (Mg/Ni-Schicht) vor Oxidation schützt.

3 Wasserstoffsensoren: Prinzipien und Anforderungen

*Welcher Sinne entbehren wir,
dass wir die Welt um uns herum
nicht sehen können?*

Frank Herbert

Ein Sensor ist per IEC-Definition (International Electrotechnical Commission) das primäre Element einer Messkette, welches variable Eingangsgrößen in ein geeignetes Messsignal umsetzt. Allgemein läßt sich sagen, das ein Sensor ein System ist, das eine physikalische Größe und deren Änderung in ein verwertbares zumeist elektronisches Signal umwandelt. Die festzustellende physikalische Größe kann z.B. Druck, Gewicht, Beschleunigung, Lichtstärke, Temperatur, Strahlung, Magnetfluß, Drehzahl und vieles mehr sein.

In diesem Fall ist die zu bestimmende Eingangsgröße die Konzentration eines gasförmigen Stoffes in einem Trägergas. Demzufolge ist der wichtigste Teil eines solchen Sensors der stofferkennende, der die Konzentration eines bestimmten Gases, in eine leichter messbare Größe (z.B. Spannungsänderung) überführt. Die einzelnen Sensoren unterscheiden sich durch die physikalischen Prinzipien, die eben jenem stofferkennenden Teil zu Grunde liegen. Wasserstoff kann über die Änderung optischer, mechanischer, thermischer oder dielektrischer Eigenschaften, aber auch Veränderung der Leitfähigkeit und der Potentiale des verwendeten Sensormaterials detektiert werden.

Nachfolgend werden einzelne Beispiele zu den unterschiedlichen Prinzipien zur Detektion von Wasserstoff gebracht. Zum Teil finden diese Prinzipien auch in kommerziell erhältli-

chen Wasserstoffsensoren ihre Anwendung.

3.1 physikalische Prinzipien zur Detektion

1. optisch

- **Dräger-Röhrchen**

Bei einem Dräger-Röhren reagiert eine chemische Substanz durch Farbveränderung auf die Anwesenheit von Wasserstoff. Die hydrochrome Substanz befindet sich in einem Glasröhrchen und die Länge der Verfärbung, normiert auf bekannte Wasserstoffkonzentrationen, liefert die aktuelle Konzentration. Drägerrohren stellen damit relativ simple optische Sensoren dar [1].

- **Surface Plasmon Resonance Sensor**

Der Surface Plasmon Resonance Sensor basiert im Vergleich zum Dräger-Röhrchen auf einem ungleich komplizierteren Prozeß. Als gassensitives Element dient hier Palladium. Dieses ist als dünne Schicht auf ein Prisma aufgebracht. Die Einstrahlung monochromatischen Lichtes auf die Metalloberfläche erzeugt Plasmonen. Bei einer festgelegten Frequenz erfüllt sich die Resonanzbedingung und es kommt zu einer Totalreflexion. Die Begasung mit Wasserstoff hat eine Änderung des Brechungsindex der gassensitiven Schicht zur Folge. Daraus resultiert eine Intensitätsveränderung des reflektierten Lichtes. Diese Veränderung dient als Maßstab für die Wasserstoffkonzentration [2].

- **Elektrochromatischer Sensor**

Unter dem Namen elektrochromatischer Sensor ist ein auf einer H₂-sensitiven Wolframoxidschicht beruhender Sensor bekannt. Weitere notwendige Bestandteile des Sensors sind eine Lichtquelle und ein Photodetektor. Bei Kontakt mit Wasserstoff verändert das Wolframoxid seine Farbe, damit ändert sich die Absorption des Lichtes aus der durch die Lichtquelle auf die Schicht eingestrahlt Lichtes. Über einen Photodetektor läßt sich diese Änderung im Absorptionsverhalten des Wolframoxides bestimmen und in ein elektrisches Signal umwandeln [3].

- **Optische Glasfasersensoren**

Auch wenn es verschiedene Typen Optischer Glasfasersensoren gibt, bleiben ih-

re Grundbestandteile identisch. Sie setzen sich aus einer Lichtquelle, einer Absorptionsstrecke aus Glasfaser und einem Photodetektor zusammen. Ebenso wie ihre Komponenten ist auch das physikalische Prinzip, auf dem sie beruhen, das gleiche. Es wird immer die Änderung des Reflektions- oder Absorptionsverhaltens einer gassensitiven Schicht (z.B. Palladium, Wolframoxid, Platin), die sich auf der Glasfaser befindet, bei Beaufschlagung mit Wasserstoff gemessen [4, 5].

2. mechanisch

- Mikrogravimetrischer Sensor

Mikrogravimetrische Sensoren basieren auf einer Frequenzänderung durch eine Massenzunahme. Die Massenzunahme erfolgt durch Adsorption des nachzuweisenden Gases an der Oberfläche einer gassensitiven Schicht. Der Grundbaustein des Sensors ist ein Quarz, der über den piezoelektrischen Effekt zu Schwingungen angeregt wird. Die Elektroden, über die dieser Effekt angeregt wird, können entweder an gegenüberliegenden Seiten des Quarzes angebracht werden, wodurch Bulk Acoustic Waves (BAW) erzeugt werden oder sie können auf einer Seite des Quarzes befestigt werden, wobei Oberflächenwellen, Surface Acoustic Waves (SAW), angeregt werden. Je nach Bauart wird entweder direkt die Frequenzänderung bei der Massenzunahme durch das adsorbierte Gas gemessen oder eine Frequenzdifferenz [6].

- Sorption Switch Sensor

Bei anderen Sensoren, die auf einem mechanischen Prinzip basieren, wird die Volumenänderung eines Materials bei der Aufnahme von Wasserstoff ausgenutzt. Ein Element, das diese Eigenschaft besitzt ist z.B. Palladium. Seine Volumenänderung wächst mit der prozentual zunehmenden Menge an Wasserstoff im Gasgemisch an. Das Bauelement setzt sich gebräuchlicherweise aus zwei Spiralen zusammen, von denen eine mit dem entsprechenden Material beschichtet ist. Gemessen wird hier die Änderung des Abstands dieser Spiralen bei Zugabe von Wasserstoff [7, 8].

3. thermisch

- Pellistor

In Pellistoren oder auch katalytischen Sensoren wird die Änderung der Tem-

peratur eines katalytischen Stoffes (zumeist Edelmetalle) bei einer exothermen Reaktion genutzt, d.h. ein brennbares Gas, z.B. Wasserstoff, wird kalorimetrisch nachgewiesen. Der Grad der Erwärmung dient als Maßstab für die Wasserstoffkonzentration im Trägergas. Der katalytische Effekt läßt sich verbessern, indem die Sensoren auf Temperaturen von einigen hundert Grad erhitzt werden. Der Wasserstoff verbrennt dann an der Oberfläche des Edelmetallkatalysators. Durch die Temperaturerhöhung des Katalysators resultieren schnellere Ansprechzeiten des Sensors. Grundsätzlich läßt sich der Sensor auf zwei verschiedene Arten betreiben. Bei der isothermen Betriebsweise wird die Sensortemperatur konstant gehalten und die Verminderung der Heizleistung dient als Konzentrationsmaß. In der nicht-isothermen Betriebsweise bleibt die Leistung der Heizung konstant und die Temperaturerhöhung des Katalysators dient als Messgröße. Sind mehrere brennbare Gase vorhanden, ergibt sich ein Summensignal [6, 9, 10].

4. dielektrisch

- Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) Kapazitäten

Wie der Name bereits andeutet handelt es sich hier um Sensoren bei denen die Veränderung der Kapazität in einer Halbleiterschicht als Maß für die vorhandene Wasserstoffkonzentration dient. Als Halbleitermaterial für die Inversionsschicht oder Verarmungszone findet hier z.B. Silizium Verwendung. Als Katalysatoren werden überwiegend Übergangsmetalle benutzt [11].

5. Leitfähigkeit

- Wärmeleitfähigkeitssensor

Wärmeleitfähigkeitssensoren sind in vielen Bereichen der Gassensorik weit verbreitet und werden zur Detektion unterschiedlicher Gase verwendet. Das Prinzip nutzt die Temperatur- und damit auch die Leitfähigkeitsänderung eines beheizten Drahtes bei Anwesenheit eines Fremdgases (z.B. Wasserstoff). Diese Änderung beruht auf der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit von Gasen. Ist die Wärmeleitfähigkeit des Fremdgases größer als die des Trägergases so wird mehr Wärme von dem beheizten Draht abgeführt, und er kühlt ab. Umgekehrt heizt er sich auf bei einem Gas mit geringer Wärmeleitfähigkeit. Die Konzentration von Wasserstoff läßt sich besonders genau ermitteln, da er mit $0,1815 \frac{W}{mK}$ die höchste Wärmeleitfähigkeit aller Gase besitzt. Die Methode der

Wärmeleitfähigkeitsmessung befindet sich schon seit Jahrzehnten im Einsatz und wird stetig weiterentwickelt [12].

- Schottky Dioden

Ein weiteres Bauteil, das Wasserstoff letztlich durch die Änderung der Leitfähigkeit detektiert, ist die Schottky-Diode. Bringt man ein Metall in Kontakt mit einem Halbleiter, bildet sich eine Potentialbarriere an dieser Schnittstelle aus. Eine solche Potentialbarriere ist nach dem deutschen Physiker Walter H. Schottky benannt. Durch die Absorption von Wasserstoff kann die Höhe dieser Potentialbarriere sich verändern. Als Konzentrationsmaß kann entweder die Änderung des durch die Diode fließenden Stroms verwendet werden oder aber, wie bei dem MIS-Sensor, die durch den Wasserstoff modifizierte Kapazität der Raumladungzone.

Bei einer gassensitiven Sensordiode ändert sich in Anwesenheit eines Gases die Ladungsträgeranzahl in einem pn-Übergang. Dies bewirkt eine Änderung in der I-U-Kennlinie, was einen Gasnachweis ermöglicht [13].

- Metalloxidsensor

Die unterschiedlichen Metalloxide, wie SnO_2 , ZnO , WO_3 , NiO , MoO_3 und Ga_2O_3 , finden in der Gassensorik ihre Anwendung. Gleichwohl welches Gas nachgewiesen werden soll und welches Metalloxid hierfür verwendet wird, basieren alle Sensoren darauf, dass sich die Leitfähigkeit der Metalloxide bei Aufnahme des jeweiligen Gases verändert. Es können mit Metalloxiden sowohl reduzierende Gase, wie CH_4 , H_2 , CO usw., als auch oxidierende, wie NO , NO_2 , SO_2 , O_3 usw., nachgewiesen werden. Prinzipiell reagieren alle Metalloxid-Sensoren auf reduzierende wie auf oxidierende Gase. Die Selektivität des Sensors auf ein bestimmtes Gas kann durch Präparation, durch Dotierung mit Metallen und durch die Einstellung der Betriebstemperatur erhöht werden. Die Dotierung mit Edelmetallen und Metalloxiden, wie Pd , Ag , Pt , V_2O_3 , Cu_2O_3 und NiO , hat katalytische Effekte. Zum Nachweis von Wasserstoff sind je nach Sensortyp Betriebstemperaturen von 120 bis 800°C notwendig [14, 15, 16].

- Varistor

Beim Varistor wird die Variation der Durchbruchspannung einer Widerstandsstrecke, z.B. aus Zinnoxid [17], bei Beeinflussung durch Wasserstoff gemessen. Die Sensorspannung wird kontinuierlich erhöht bis es zum Durchbruch kommt. Die Verschiebung der Durchbruchspannung ist ein Maß für die Wasserstoffkon-

zentration. Da auch hier Halbleitermaterialien genutzt werden, ist eine erhöhte Betriebstemperatur von Nöten.

6. Potential

- Elektrochemische Zellen

Zumeist handelt es sich hier um nass-chemische Zellen deren Grundaufbau mit dem einer Galvanischen Zelle vergleichbar ist. Das chemische Potential wird analog dazu zwischen der Messelektrode und der Referenzelektrode, die sich in einem leitfähigen Elektrolyten befinden, gemessen. Folgender Aufbau hat sich für eine solche Zelle durchgesetzt:

Anode | Elektrolyt | Kathode.

Die senkrechten Striche symbolisieren Phasengrenzflächen. Der Stromtransport in der elektrochemischen Zelle erfolgt anders als bei Sensoren auf Halbleiterbasis über Ionen und nicht über Elektronen.

Als Maß für die Wasserstoffkonzentration dient die Variation des chemischen Potentials. Es existieren zwei unterschiedliche Messmodi. Zum Einen, der potentiometrische, bei dem eine stromlose Spannungsmessung erfolgt, und zum Anderen der ampermetrische, bei welchen bei konstanter Spannung eine Strommessung durchgeführt wird [18].

- Ionenleitende Sensoren

Im Falle von Ionenleitenden Sensoren besteht der Elektrolyt aus einem Ionenleitendem Festkörper. Zur Leitung innerhalb des Festkörpers können jedoch nur eine bestimmte oder nur wenige Ionensorten beitragen, was ihn im Vergleich zur gewöhnlichen elektrochemischen Zelle sehr viel selektiver macht. Bei den meisten Ionenleitenden Festkörpern handelt es sich jedoch wiederum um Halbleiter, was ein Erhitzen des Sensors voraussetzt um ein Messsignal zu erhalten. Für Wasserstoff sind solche Ionenleiter z.B. Hydronium-Nasicon und Antimon-Pentoxid (Sb_2O_5) mit Beimischungen von (Ortho-)Phosphorsäure (H_3PO_4).

- Feldeffekt Transistor (FET) Sensoren

Bei Feldeffekt Transistoren, die zum Nachweis von Wasserstoff dienen, besteht das Gate des Transistors aus einem katalytisch aktiven Material wie z.B. Palladium. Bei Wasserstoffbeaufschlagung verändert sich die Austrittsarbeit der Ladungsträger am Gate, was zu einer Variation der Transistorlinie und damit zu einer Modulation des Stroms zwischen Drain und Source führt, der daher als

Maß für die Wasserstoffkonzentration genutzt werden kann. Der FET Sensor beruht auf der Leitfähigkeitsänderung in einem Halbleiter, die durch ein über eine Gatelektrode erzeugtes elektrisches Feld hervorgerufen wird [19].

Die Anforderungen, die an einen Sensor gestellt werden, hängen stark von dessen Einsatzgebiet ab. Wasserstoffsensoren stellen hier keine Ausnahme dar. Je nach Einsatzgebiet kann z.B. Langlebigkeit in einer aggressiven Atmosphäre, hohe Selektivität, d.h. entsprechend niedrige Querempfindlichkeit, hohe Sensibilität, und damit verbunden eine exakte Konzentrationangabe oder eine sehr schnelle Ansprechzeit die maßgeblich gewünschte Eigenschaft des Sensors sein. Drei grundlegende Ansprüche bleiben jedoch bei allen Sensoren bestehen: hohe Sensitivität, hohe Stabilität und hohe Selektivität. Außerdem sollte ein Sensor ein möglichst großes Signal-zu-Rauschen Verhältnis haben, damit eine optimale Signalauflösung gewährleistet ist.

Um einen Sensor nun auch vermarktungsfähig gestalten zu können, muß er noch eine weitere Eigenschaft besitzen, seine Herstellungskosten müssen möglichst gering sein, d.h. sie müssen unter denen vergleichbarer Sensortypen liegen.

Für mobile Anwendungen ergeben sich jedoch noch zusätzliche Notwendigkeiten. Zum einen sollte der Sensor nach Möglichkeit sehr klein und kompakt sein und einen möglichst geringen Energiebedarf besitzen, zum anderen muß er sehr robust sein, d.h. unempfindlich gegenüber Vibrationen und Stößen. Diese Ansprüche rühren daher, dass in Fahrzeugen nur sehr wenig Platz für Sensorsysteme geboten wird und dass Vibrationen und Stöße während des Betriebes kaum zu vermeiden sind. Außerdem werden mit dem Energiebedarf des Sensors die Energiespeichermöglichkeiten des Fahrzeugs auch in Ruhezeiten belastet, da auch zu dieser Zeit eine eventuelle Leckage festgestellt werden muß, um Sicherheit im Umgang mit Wasserstoff gewährleisten zu können.

Im folgenden sollen die vorweg genannten Sensortypen anhand der eben festgelegten Kriterien auf ihre Tauglichkeit in mobilen Anwendungen betrachtet werden. Dräger-Röhrchen können in diesem Vergleich nicht betrachtet werden, da sie sich nur für einmaligen Gebrauch eignen und daher keine reversible Methode zur Wasserstoffdetektion darstellen. Ein geringer Energieverbrauch ist bei einigen Sensoren nicht gegeben. Alle Sensoren, wie der FET, der Metalloxidsensor und der Ionenleitende Sensor, die zur Detektion ein halbleitendes Bauelement benötigen, eignen sich daher nicht. Denn hier ist eine aktive und permanente Heizung notwendig. Auch der Pillistor scheidet wegen seiner erhöhten Betriebstemperatur und dem damit verbundenen Energiebedarf für eine mobile Anwendung aus. Zum einen ist der Energieverbrauch des Surface Plasmon Resonance Sensors aufgrund der Nutzung eines Lasers als Lichtquelle zu hoch und zum anderen stellt er enorme Ansprüche an die Präzision des mechanischen Aufbaus. Auch andere Sensoren, wie der

mikrogravimetrische Sensor und der Sorption Switch Sensor, die auf einem präzisen mechanischen Aufbau angewiesen sind, sind wegen der starken Einwirkung durch Stöße und Schwingungen hier unzureichend.

Insgesamt sind gerade im Bereich der mobilen Wasserstoffsensorik bis heute aufgrund unterschiedlichster Mängel nur sehr wenige Sensortypen anwendbar. Daher erhält dieser Bereich der Forschung derzeitige rege Aufmerksamkeit.

4 Metall-Wasserstoffe

*Das Ganze ist mehr
als die Summe seiner Teile.*

Arestoteles

4.1 Wasserstoff

Wasserstoff wurde vom englischen Physiker Henry Cavendish im Jahr 1766 entdeckt. Während seiner Experimente mit Quecksilber und verschiedenen Säuren bemerkte er in dem entstehenden Gemisch kleine Gasbläschen. Bei näheren Untersuchungen konnte er es keinem der bereits bekannten Gase zuordnen.

Seinen Namen erhielt der Wasserstoff von Lavoisier, der ihn zunächst brennbare Luft nannte aufgrund seiner Knallgasexperimente. Im Verlauf weiterer Untersuchungen stellte er jedoch auch fest, das sich mit Hilfe des Gases ebenso Wasser erzeugen läßt, daher taufte er es auf den Namen hydro-géne (hydro= gr. Wasser, genes= erzeugend). Die deutsche Bezeichnung Wasserstoff läßt auf eine ähnliche Begriffsherkunft schließen [20].

Wasserstoff ist in der Lage mit einer Vielzahl an Elementen unterschiedlichste Bindungen einzugehen. Diese Reaktionsfreudigkeit kann auf drei grundlegende Eigenschaften zurückgeführt werden, eine mittlere Elektronegativität, eine geringe Größe und eine kleine Atommasse.

Mittlere Elektronegativität

Wasserstoff hat einen Elektronegativitätswert von 2,1 (Pauling-Skala) und liegt damit im Vergleich zu anderen Elementen, wie Fluor mit 4,0 und Cäsium mit 0,7, im Mittel [21].

Die Elektronegativität (EN) ist ein Maß für das Bestreben eines neutralen Atomes ein Elektron aufzunehmen oder abzugeben. Sie hat sich als nützlich erwiesen um den Typ der Bindung zwischen einem Elementpaar charakterisieren zu können.

Unterscheiden sich die EN-Werte zweier Bindungspartner deutlich (als Abschätzung EN-Wert Differenz ≥ 0.7), spricht man von Bindung mit mehr ionischem Charakter. Es kommt innerhalb der Bindung zu einer deutlichen Ladungsträgerverschiebung. Das elektronegativere Element bindet die Elektronen stärker an sich. Sind die EN-Werte identisch oder zumindest nahezu identisch findet keine nennenswerte Ladungsverschiebung statt. Man spricht dann von einer kovalenten oder metallischen Bindung.

Da Wasserstoff einen mittleren EN-Wert besitzt, ist er je nach Reaktionspartner in der Lage all diese Bindungstypen einzugehen.

Geringer Atomradius

Man könnte intuitiv annehmen, dass Wasserstoff aufgrund seiner geringen Anzahl an Elektronen zwangsläufig einen kleinen Atomradius besitzen muß. Dies ist tatsächlich aber nur teilweise richtig. Wasserstoff besitzt drei Ladungszustände H^- , H^+ und H^0 . Das H^- -Ion hat einen Ionenradius von 2,1 Å, was vergleichbar ist mit dem schwerer Halogene (1,95 Å von Br^- und 2,16 Å von I^-). Der Atomradius eines neutralen H^0 Atoms beträgt mit der Bohrschen Formel ermittelt 0,529 Å, was auch der Bohrsche Radius a_B ist. Laut Shannon und Prewitt liegt der Ionenradius eines H^+ zwischen 0,18 und 0,38 Å abhängig von der Zahl umgebenden Anionen. Die Größe eines H^+ -Ions, das eigentlich nur ein Proton ist, entspricht nicht der des Protons, sondern ergibt sich aus der Veränderung der benachbarten Bindungen. Die Bindung eines Wasserstoffprotons führt zur Verkürzung benachbarter Bindungen.

Befindet sich ein Wasserstoffatom in einer metallischen Umgebung, wird die Ladung des Protons durch die Leitungselektronen abgeschirmt und es erscheint auf kurze Distanzen neutral. Um bindende Zustände bilden zu können, wird das 1s-Orbital des Wasserstoffs in Übergangsmetallen stark hybridisiert durch die d-Orbitale der umringenden Metallatome. Die Tatsache, dass Wasserstoff die Zwischengitterplätze in metallischen Kristallgittern besetzen kann, folgt daher sowohl aus der geringen Größe des Wasserstoffatoms als auch der Flexibilität der umgebenden elektronischen Zustände.

Kleine atomare Masse

Wasserstoff ist mit 1,00794u das Element mit der kleinsten atomaren Masse, wobei hier die durchschnittliche Masse aller drei natürlich vorkommenden Wasserstoffisotope, Protium ($m=1,000u$), Deuterium ($m=1,998u$) und Tritium ($m=2,993u$), mit Berücksichtigung ihres anteiligen Vorkommens gemeint ist.

In molekularer Form bewirkt die geringe nukleare Masse in Verbindung mit der hohen Bindungsenergie zwischen Wasserstoffatomen (Bindungsenergie von Protium $H_2=4,748$ eV) eine weite Aufspaltung der Vibrationsenergie-Niveaus.

Bei Metall-Wasserstoff Legierungen bewirkt der große Massenunterschied zwischen Wasserstoff- und Metallatomen bei der Berechnung der Vibrationsenergien über das gekoppelte Oszillator Model eine Aufspaltung in eine Niedrig-Frequenz (acoustic-mode vibration) und eine Hoch-Frequenz (optic-mode vibration) Komponente. Die niedrigfrequente Komponente ähnelt der Gittervibration des reinen Metall und die hochfrequente entspricht der der Zwischengitteratome (Wasserstoff).

In adiabatischer Näherung läßt sich ein Wasserstoffatom als angeregte Vibrationsbewegung im Potentialfeld der sich langsam bewegenden Metallatomen betrachten. Beschreibt man die Wellenfunktion des Wasserstoffs nun über das Modell des harmonischen Oszillators, ergibt sich die räumliche Unschärfe der Grundzustandsfunktion über $e^{-(x/x_0)^2}$, wobei x_0 gegeben ist durch $h/\sqrt{2\pi M \Delta E}$. Setzt man Protonenmasse und Anregungsenergie $\Delta E = 0,1 eV$ ergibt sich x_0 zu $0,29 \text{ \AA}$. Wird hierzu noch der Radius des H-1s Zustandes addiert ($a_B=0,529 \text{ \AA}$), führt dies zu einer effektiven Ausdehnung des Wasserstoffatoms von ungefähr $0,8 \text{ \AA}$. Diese räumliche Aufweitung der Wellenfunktion ermöglicht es dem Wasserstoff innerhalb mancher Metallgitter zwischen Zwischengitterplätzen zu tunneln [22].

4.2 Metall-Wasserstoff Systeme

Wasserstoff reagiert mit vielen verschiedenen Elementen und trägt so zur Bildung unterschiedlichster Stoffe bei, die sich nach ihren chemischen Bindungstypen klassifizieren lassen.

Elemente aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkali-Metalle haben eine kleine Elektronegativität und bilden daher mit Wasserstoff ionische Verbindungen (M^+H^- und $M^{2+}2H^-$), wobei der Schwerpunkt der elektronischen Ladungsverteilung zum Wasserstoff hinrückt. Solche Verbindungen werden als Salz-Hydride bezeichnet. Bei Elementen oder Radikalen mit großen Elektronegativitäten, wie Halogene oder auch einige Chalcogene (OH, NO_3 , SO_3 usw.) gibt der Wasserstoff sein Elektron ab, und bildet Wasserstoff-Brücken-Bindungen. Er dient also als Elektronendonator und wird zu H^+ . Elemente, die eine ähnliche Elektronegativität wie Wasserstoff besitzen, lassen sich in drei Gruppen unterteilen: Ein Großteil der Nichtmetalle der Gruppen III-V bilden kovalentgebundene Moleküle oder Kristalle mit Wasserstoff. Ebenso verhält es sich mit den leichten Metallen der Gruppen I-IV, wobei die meisten schweren Metalle dieser Gruppen überhaupt keine Bindung mit

Wasserstoff eingehen. Es verbleibt noch eine weitere große Gruppe, die vergleichbare Elektronegativitäten besitzt und Metall-Wasserstoffe bildet, die Übergangsmetalle.

Metall-Wasserstoffe existieren aufgrund ihrer metallischen Bindung zumeist über einen großen nicht-stöchiometrischen Kompositionsbereich. Der Wasserstoff nimmt zunächst Zwischengitterplätze ein, wobei es zur Deformation des ursprünglichen Gitters kommt. Mit wachsendem Anteil an Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen kommt es zu Umstrukturierungen des Metallgitters und der Wasserstoff kann teilweise Gitterplätze einnehmen. Es können eine Vielzahl an Phasen in einem Metallwasserstoffsystem existieren [22].

4.2.1 Palladium-Wasserstoff (PdH_x)

Palladium ist ein seltenes silberweißes Übergangsmetall. Es ist das leichteste und reaktionsfreudigste Metall der Platingruppe und wurde 1803 von William Hyde Wollaston entdeckt. Er benannte es 1804 nach dem zwei Jahre zuvor gesichteten Asteroiden Pallas [23].

Im Jahr 1866 entdeckte Thomas Graham, einer der Begründer der modernen Chemie in Großbritannien, seine Fähigkeit große Mengen Wasserstoffs zu absorbieren [24]. Palladium besitzt die höchste Absorptionsfähigkeit aller Elemente für Wasserstoff. Bei Raumtemperatur kann es das 900-fache seines Eigenvolumens an Wasserstoff aufnehmen, als kolloidale Palladiumlösung das 3000-fache [23]. Graham entdeckte außerdem, dass Wasserstoff durch Palladium diffundiert und es daher als permeable Membran für Wasserstoff dienen kann. Solche Membranen können sowohl dazu dienen Wasserstoff aus anderen Gasen zu extrahieren oder um ihn zu reinigen [24].

Palladium-Wasserstoff ist das bis heute am meisten untersuchte Metall-Wasserstoff System.

Palladium-Wasserstoff: Kristallstrukturen und Phasendiagramme

Das Phasendiagramm des binären Systems Wasserstoff und Palladium läßt sich in drei Bereiche unterteilen (Abb. 4.1). Die reine α -Phase, die $\alpha + \beta$ -Phase und die reine β -Phase. Die Komposition (x) ist gegeben durch die Anzahl der Wasserstoffatome (H) pro Palladiumatom (Pd). Bei Raumtemperatur befindet sich die Phasengrenze zwischen der α - und der $\alpha + \beta$ -Phase bei einer H/Pd-Komposition von etwa 0,03. Die Messwerte differieren geringfügig zwischen den verschiedenen Quellen. Die Phasengrenze von $\alpha + \beta$ - und β -Phase liegt bei einem H/Pd Wert von ungefähr 0,65.

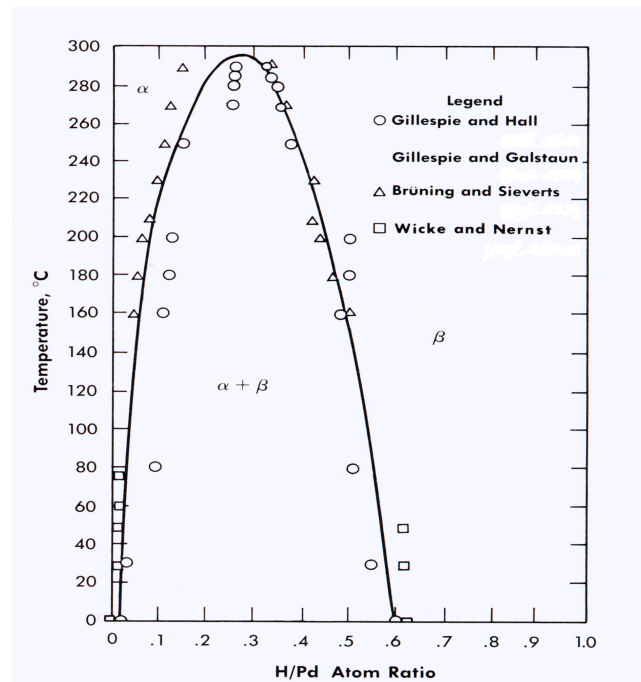


Abbildung 4.1: Phasendiagramm des Palladium-Wasserstoff Systems [25].

Reines Palladium kristallisiert in kubisch-flächenzentrierter (fcc) Struktur (α -Phase) mit einem Gitterparameter von $3,891 \text{ \AA}$. Das Metallgitter behält seine Struktur in der β -Phase bei, wird jedoch aufgeweitet durch die auf Zwischengitterplätzen sitzenden Wasserstoffatome. Der Gitterparameter der β -Phase im Gleichgewicht mit der Metallphase ($\text{H/Pd} \cong 0,6$) ist $4,026 \text{ \AA}$. Wird noch weiterer Wasserstoff zur β -Phase hinzugefügt, erfolgt erneut eine Aufweitung des Gitters. Bei einer Komposition $\text{H/Pd} \cong 0,8$ ist der Gitterparameter auf $4,08 \text{ \AA}$ expandiert.

Worsham *et. al.* ermittelte über Neutronenstreuung, dass Wasserstoffatome die oktaedrischen Positionen im fcc-Untergitter des Palladiums besetzt. Bis zur vollständigen Besetzung dieses Untergitters sind die Wasserstoffatome willkürlich darin verteilt [25].

Palladium-Wasserstoff: Elektrische Eigenschaften

Ein Großteil der Messungen des elektrischen Widerstands von Palladium-Wasserstoff wurde während des katodischen Ladens (in einer elektrochemischen Zelle) durchgeführt. Der Widerstand des Palladiums steigt annähernd linear mit der Aufnahme von Wasserstoff bis zu einem Maximum an, das in etwa dem 1,8-fachen des ursprünglichen Wertes entspricht. In umfangreichen Studien haben Flanagan und Lewis [26] die Änderung des Widerstands von Palladium bei Zugabe von Wasserstoff untersucht. Sie beobachteten einen linearen Anstieg des Widerstands mit Aufnahme des Wasserstoffs bis zu einer Zusammensetzung

von $H/Pd \cong 0,03$ (Abb. 4.2). An diesem Punkt kommt es zu einem Knick in der Kurve, der auf die Entstehung der β -Phase hinweist. Die Kurve verläuft im Weiteren wieder linear bis zu einer Komposition $H/Pd = 0,6$ bis $0,7$. Der Anstieg des Widerstands ab einer Zusammensetzung von $H/Pd \cong 0,03$ ist mit zunehmender Wasserstoffkonzentration jedoch geringer [25]. In Abbildung 4.2 ist der Verlauf des Widerstands bei wachsendem Wasserstoffanteil im Palladium aufgetragen, wobei R der Widerstand des Palladium-Wasserstoffs ist und R_0 der des reinen Palladiums.

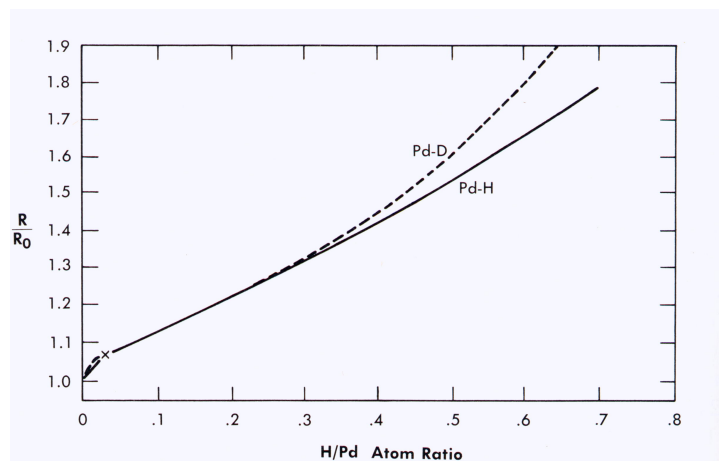


Abbildung 4.2: Änderung des relativen Widerstands (R/R_0) des Palladium-Wasserstoff- und Palladium-Deuterium-systems als Funktion der Wasserstoffkonzentration [25].

Palladium-Wasserstoff: Optische Eigenschaften

Um die optischen Eigenschaften von Palladium-Wasserstoff zu verdeutlichen werden sie im folgenden mit denen reinen Palladiums verglichen.

Die Transmission einer aufgedampften Palladiumdünnschicht (30 nm) wächst annähernd monoton mit der Energie des eingestrahnten Lichtes (Abb. 4.3). Dies ist eine Konsequenz aus der monotonen Abnahme der Absorption des Palladiums mit abnehmender Wellenlänge.

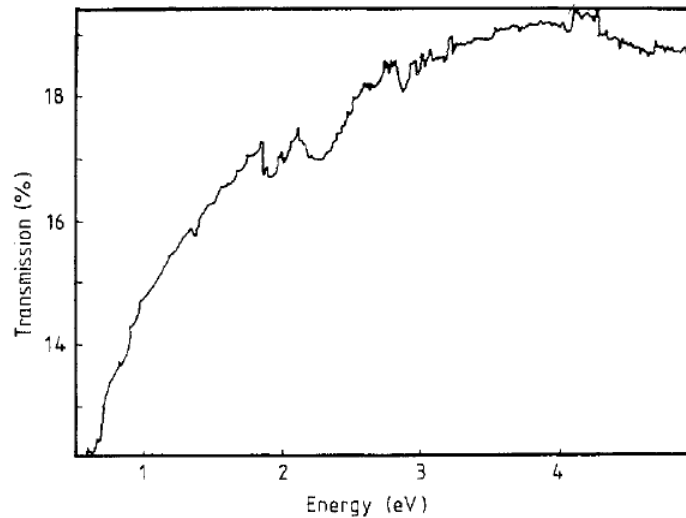


Abbildung 4.3: *Transmission einer 300 Å Pd-Schicht bei Raumtemperatur [27]*

Der mehr oder weniger gleichmäßige Anstieg der Transmission als Funktion der Energie steht im starken Kontrast zu dem klar erkennbaren Transmissions-Peak des Palladium-Wasserstoffs bei 1 eV (Abb. 4.4). Außerdem besitzt Palladium im Bereich 0,5 - 2 eV im Verhältnis zu seinem Spektrum hier die niedrigste Transmissionsrate, wohingegen PdH_x im gleichen Energiebereich sein Maximum hat. Vergleicht man die Absolutwerte der Transmission von Palladium und Palladium-Wasserstoff so besitzt PdH_x unabhängig von seiner Komposition eine niedrigere Transmissionsrate als reines Palladium [27].

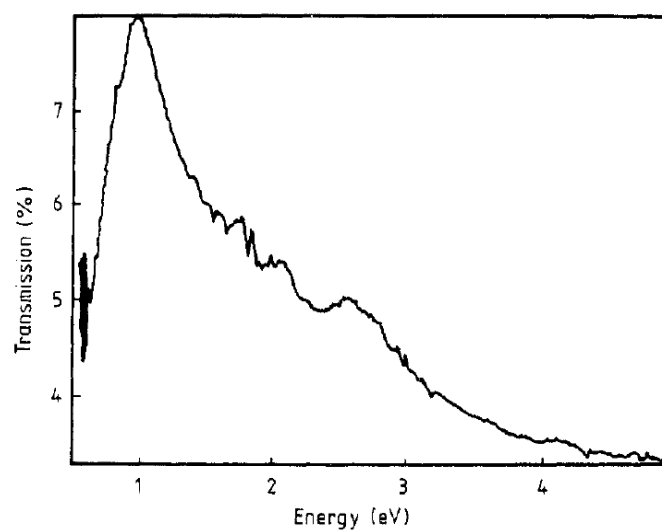


Abbildung 4.4: *Transmission einer 300 Å $\text{PdH}_{0.92}$ -Schicht bei 77 K [27]*

Sowohl für reines Palladium als auch für Palladium-Wasserstoff nimmt die Reflektion als eine Funktion der Energie mit wachsender Energie ab. Beide Kurvenverläufe sind monoton und strukturlos (Abb. 4.5). Die Reflektionsrate der mit Wasserstoff beladenen $\text{PdH}_{0,65}$ -Schicht liegt deutlich unter der der unbeladenen Palladiumschicht. Die Reflektionsrate des Palladium-Wasserstoffs nimmt mit zunehmendem Wasserstoffanteil weiter ab [27].

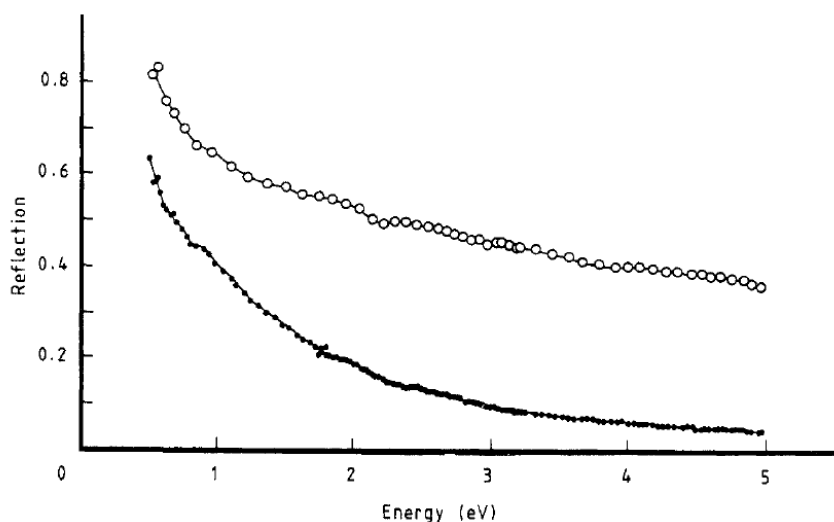


Abbildung 4.5: Reflektionsverhalten einer 300 \AA dicken $\text{PdH}_{0,65}$ -Schicht bei 77 K (●) und der Palladium-Schicht vor der Wasserstoffabsorption (○) [27]

Die Abnahme der Reflektion bei Aufnahme von Wasserstoff ist sowohl bedingt durch die Änderung der Morphologie der Probe (Volumenexpansion), als auch durch die Veränderung der optischen Konstanten [28].

4.2.2 Magnesium-Wasserstoff (MgH_x)

Magnesium trägt mit etwa zwei Prozent zum Aufbau der Erdkruste bei und ist damit das acht-häufigste Element der Erdhülle. Es gehört zur Gruppe der Erdalkalimetalle, und ist daher aufgrund seiner Elektronenkonfiguration sehr reaktionsfreudig. An Luft tritt augenblicklich eine Oxidation mit dem Luftsauerstoff ein und es bildet sich eine reaktionsträge Magnesiumoxidschicht.

Die Namensgebung des Magnesiums ist literarisch umstritten und geht entweder auf seine Bedeutung als Magnetgestein oder seine Herkunft aus verschiedenen Gebieten Griechenlands oder Kleinasiens zurück. Es wurde 1755 von Joseph Black als Element erkannt. 1808 isolierte Sir Humphry Davy durch Elektrolyse zum ersten mal das reine Metall. Erst 1831

wurde es von A. A. Bussy in massiver Form hergestellt [29].

Magnesium-Wasserstoff: Kristallstrukturen und Phasendiagramm

Das Phasendiagramm des binären Systems aus Wasserstoff und Magnesium läßt sich in zwei grundlegende Phasen unterteilen (Abb. 4.6). Der α -Phase, in welcher der Wasserstoff sich auf Zwischengitterplätzen des Magnesiums befindet, und der β -Phase mit einer nominalen MgH_2 Stöchiometrie. Die β -Phase wurde zuerst von P. Jolibois als Produkt einer Pyrolyse von Ethylmagnesium-Iodid erzeugt. In den 50-ern konnte die β -Phase aus den reinen Elementen hergestellt werden. Die Herstellung Magnesium-Wasserstoffs aus seinen reinen Komponenten ist ein langsamer und nur unvollständig verlaufender Prozeß, der hohe Drücke und Temperaturen benötigt. Aufgrund des hohen Gasdrucks und der chemischen Reaktionsfreudigkeit des Magnesiums läßt sich eine Schicht aus $\text{Mg}(\text{HO})_2$ auf der Oberfläche nicht vermeiden. Diese ist maßgeblich für die Wasserstoff Absorption und Desorption [30]. Unterhalb einer Temperatur von $420\text{ }^\circ\text{C}$ dissoziiert $\text{Mg}(\text{HO})_2$ zu MgO und Wasser. Oberhalb von $420\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht ein Oxid und H_2 .

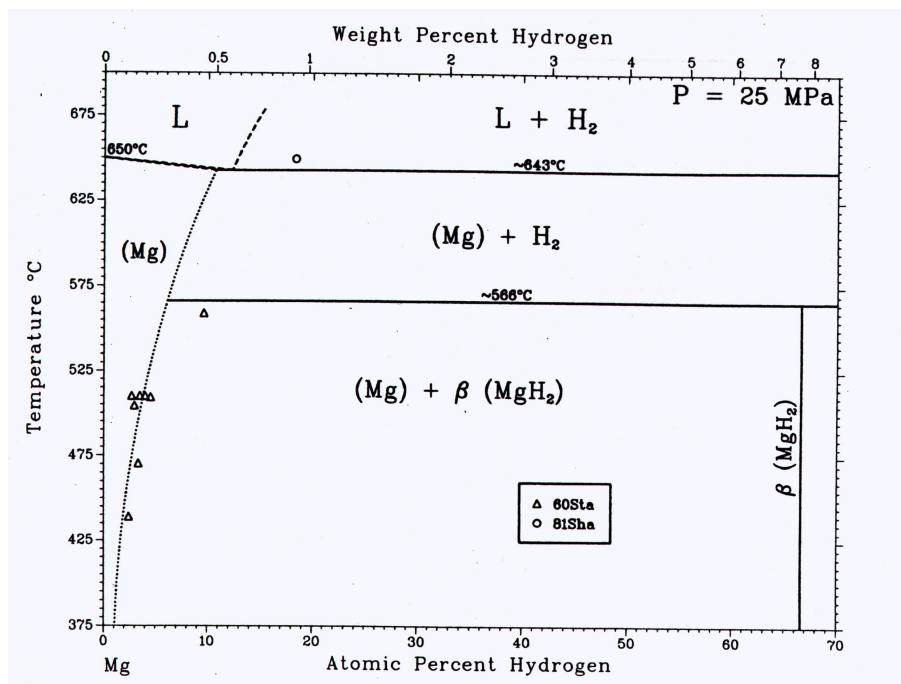


Abbildung 4.6: Magnesium-Wasserstoff Phasendiagramm bei 25 MPa [30].

Bei einem Wasserstoffdruck von 25 MPa lösen sich in etwa 12% Wasserstoff in Magnesium bis zum Schmelzpunkt (bei $\approx 643\text{ }^\circ\text{C}$) (Abb. 4.6). Bei Atmosphärendruck (0,1 MPa) beträgt der atomare Anteil des Wasserstoff nahe des Schmelzpunktes ($\approx 650\text{ }^\circ\text{C}$) im Vergleich nur $\approx 0,07\%$ Wasserstoff (Abb. 4.7).

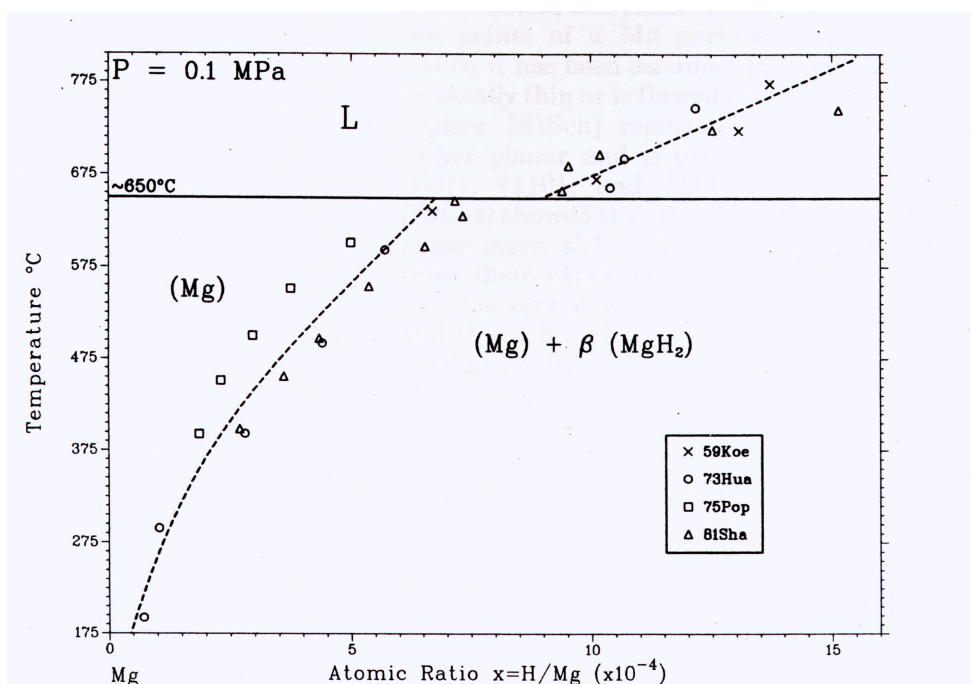


Abbildung 4.7: Löslichkeit von Wasserstoff in Magnesium bei Atmosphärendruck [30].

Magnesium kristallisiert in hexagonal dichtester Kugelpackung (hcp¹). Die Gitterparameter für reines Magnesium sind für $a = 3,209 \text{ \AA}$ und für $b = 5,211 \text{ \AA}$. In der α -Phase besetzen die Wasserstoffatome die tetragonalen Zwischengitterplätze des hcp-Gitters.

Das Wachstum der β -Phase beginnt an einem oder nur wenigen Punkten der Oberfläche eines Magnesiumpartikels. Diese Stellen sind gekennzeichnet durch einen besonders dünnen oder fehlerhaften MgO-Film. XRD² Analysen der β -Phase zeigen, dass MgH₂ in einem innenzentrierten tetragonalen Gitter der rutilen Form kristallisiert (Abb. 4.8) [30]. In der Einheitszelle sitzen die zwei Magnesiumatome auf den Positionen $(0\ 0\ 0)$ und $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ und die vier Wasserstoffatome auf $\pm(x\ x\ 0)$ und $\pm(1/2+x\ 1/2-x\ 1/2)$ mit $x = 0,306$. Die Wasserstoffatome bilden ein verzerrtes hcp-Gitter, und die Magnesiumatome liegen in der Mitte der oktaedrischen Seiten; eine Reihe besetzt, die nächste leer. Ein Metallatom ist in der Ebene oktaedrisch koordiniert zu sechs H-Atomen, und jedes H-Atom ist planar koordiniert zu drei Mg-Atomen [25, 30]. Die Gitterparameter für MgH₂ sind $a = 4,517 \text{ \AA}$ und $b = 3,021 \text{ \AA}$ [25].

Die Untersuchungen von Semenenko [31] und Bastide [32] haben gezeigt, dass es unter hohem Druck zu einer teilweisen Umwandlung der tetragonalen Struktur der β -Phase zu einer metastabilen orthorhombischen (γ -Phase) kommt. Der polymorphe Übergang zwi-

¹hcp; hexagonal close packed

²XRD; X-Ray Diffraction

schen der rutilen β und der α - PbO_2 Form der γ -Phase tritt bei einem Druck von 2,5 GPa auf. Die Koexistenz der zwei Phasen bleibt bestehen bis zu einem Druck von 8 GPa.

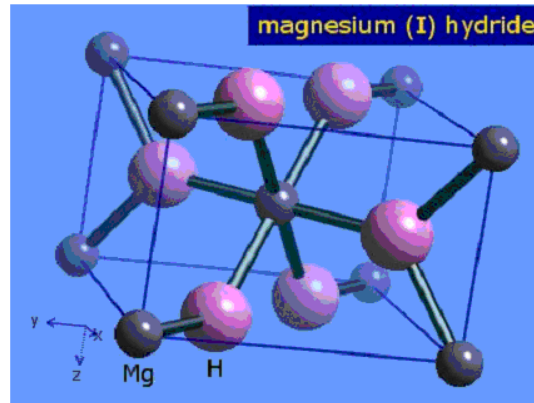


Abbildung 4.8: Kristallstruktur von MgH_2 [33].

Unter hohem Druck (2,5 bis 8 GPa) und einer hohen Temperatur (650 bis 800 °C) ist eine weitere Phasentransformation der β -Phase zu beobachten. Diese Phase wird als δ -Phase bezeichnet. Sie weist eine verzerrte CaF_2 Struktur auf. Der Übergang $\beta \leftrightarrow \delta$ Phase bringt einen Anstieg der Dichte um rund 25% und eine Änderung der Farbe von grau zu durchscheinendem schwarz mit sich.

Das Ausgangsmaterial dieser Studien war pulverförmiges oder poröses Magnesium [30].

Magnesium-Wasserstoff: Eigenschaften von Dünnschichten

Die im folgenden betrachteten Dünnschicht-Systeme setzen sich aus einer wasserstoffreaktiven Magnesium-Dünnschicht (200 - 1300 nm) und einer Deckschicht aus Palladium (7 - 50 nm) zusammen.

Systematische Studien an den Universitäten von Göteborg und Uppsala [34] zur Wasserstoffabsorption von Mg-Dünnschichten ergaben;

(i) dass die Wasserstoffabsorption bei niedrigen Temperaturen (< 350 K) keinen Gleichgewichtszustand erreicht, da sich an der Magnesium-Palladium-Schichtgrenze eine Wasserstoffgrenzschicht bildet.

(ii) dass es bei zu hohen Temperaturen (≥ 390 K) zu einer Vermischung der Mg- und Pd-Schicht kommt und sich eine Legierung bildet.

(iii) dass bei hohem Wasserstoffdruck ($> 0,41$ Torr) die schnelle Wasserstoffaufnahme aufgrund der freiwerdenden Dissoziationsenergie zur Erwärmung der Probe führt.

Eine 1999 von Higuchi [35] durchgeführte Studie an 200 nm dicken gesputterten Mg-Schichten mit 10 nm dicken Pd-Deckschichten und unterschiedlichen Graden der Mg-Kristallisierung lieferte neue Erkenntnisse über die Eigenschaften des Systems. Die Proben wurden 24 Stunden bei einer Temperatur von 373 K einem Wasserstoffdruck von 0,1 MPa ausgesetzt.

- (i) Der Grad der Mg-Kristallisierung nimmt ab mit zunehmendem Argon-Druck während des Sputterprozesses.
- (ii) Das MgH_x Wachstum beginnt an der Mg/Pd-Schichtgrenze und wächst in die Mg-Schicht hinein.
- (iii) XRD-Untersuchungen weisen kein kristallines MgH_2 Muster auf. Es findet ein nicht kristallines Wachstum in der Pd/Mg-Schicht statt.
- (iv) Die Wasserstoffdesorptionstemperatur ist stark abhängig vom Grad der Mg-Kristallisation, während die Wasserstoff-Kapazität der Mg-Schicht unabhängig davon ist. Je niedriger der Grad der Mg-Kristallisation innerhalb des Pd/Mg-Films ist desto niedriger ist auch die Wasserstoffdesorptionstemperatur.

Magnesium-Wasserstoff: Optische Eigenschaften des Dünnschicht-Systems

Die Transmissions-, Reflektions- und Absorptionsmessungen wurden an gesputterten Mg-Schichten (ca. 45 nm) mit Pd-Deckschichten (10 nm) nach 24-stündiger Begasung mit 4% Wasserstoff in Argon bei 450 Torr und Raumtemperatur durchgeführt.

Die Absorption von Wasserstoff bewirkt eine Zunahme der Transmission des Systems von etwa 0% im metallischen auf 17% im transparenten Zustand (siehe Abb. 4.9). Umgekehrt nimmt die Reflektion bei Wasserstoffaufnahme von 90% im metallischen auf 10% im transparenten Zustand im sichtbaren Spektralbereich ab [36].

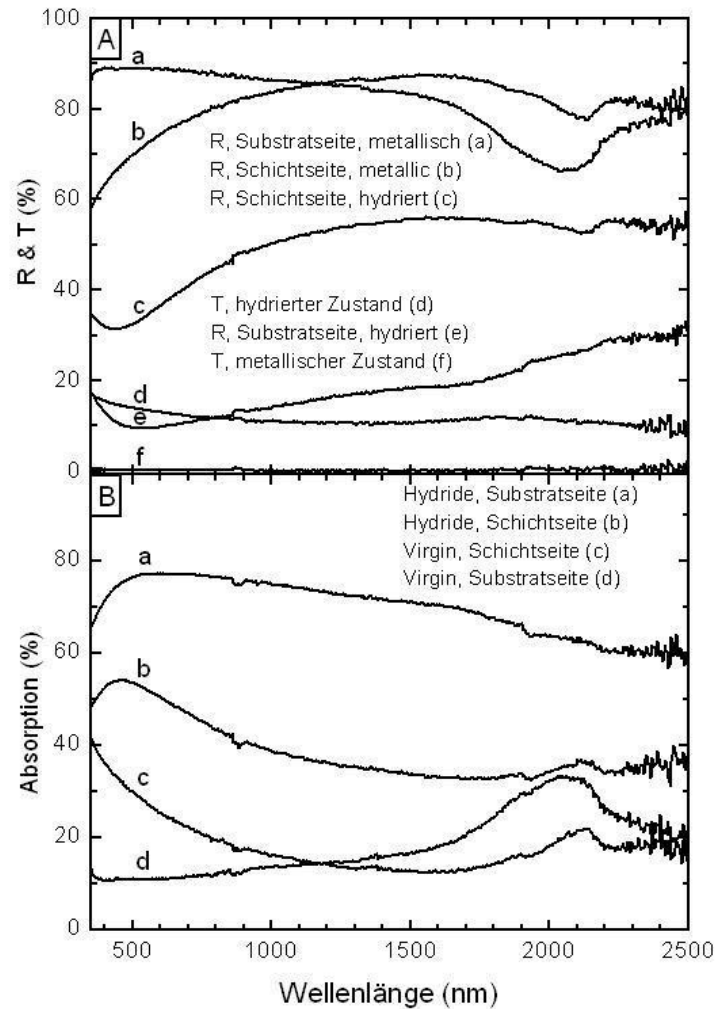


Abbildung 4.9: VIS-NIR Reflektions- und Transmissionsrate einer 45 nm dicken Mg-Schicht mit einer 10 nm dicken Pd-Deckschicht auf einem Glassubstrat. Die Kurven b und c im Teil A der Abbildung zeigen die Reflektion von der Schichtseite im metallischen und wasserstoffgesättigtem Zustand, a und e zeigen sie von der Substratseite, d und f zeigen die Transmission im metallischen und transparenten Zustand. Im Teil B ist die Absorption ($A=100-R-T$) der selben Probe aufgetragen [36].

5 Schaltfähige Spiegel

*Was wir wissen, ist ein Tropfen;
was wir nicht wissen ein Ozean.*

Isaac Newton

Man spricht von einem schaltfähigen Spiegel, wenn der reversible Übergang zwischen einem metallischen und einem Isolator- oder halbleitenden Zustand vorhanden ist. Der Übergang zwischen dem hoch reflektierenden, metallischen und dem transparenten Isolator-Zustand kann auf die gasochromen oder elektrochromen Eigenschaften bestimmter reaktiver Materialien zurückgeführt werden. Im folgenden werden hier nur die auf Wasserstoff gasochrom reagierenden Schichten betrachtet.

5.1 Entwicklung der schaltfähigen Spiegel

Bei einem Schichtsystem bestehend aus Yttrium, eins der Metalle aus der Gruppe der Seltenen Erden, und Palladium konnte 1996 von Huiberts *et. al.* zuerst ein Übergang zwischen metallisch reflektierend und gelblich transparent nachgewiesen werden. Hier bei wurde im Ultrahochvakuum zuerst eine Yttriumschicht (circa 500 nm) und dann eine Palladium-Deckschicht (ca. 5 bis 20 nm) auf ein Quarzplättchen aufgedampft. Bei Kontakt mit Wasserstoff (Wasserstoffdruck: $p_{H_2} = 60 \cdot 10^5$ Pa) wird das metallisch glänzende Schichtsystem zunächst in der Dihydridphase (YH_2) metallisch rötlich um dann in der Trihydridphase (YH_3) eine gelblich transparente Färbung anzunehmen. Der Prozess ist nicht vollständig reversibel, da die Dihydridphase des Yttriums so stabil ist, dass sie auch noch nach dem Abpumpen des Wasserstoffs bestehen bleibt. Der optische Schalteffekt zwischen reflektierendem transparentem Zustand tritt jedoch bei dem Übergang der

Dihydrid- in die Trihydridphase auf und wird davon nicht beeinflusst.

Ein Jahr später, 1997, gelang es Van der Sluis *et. al.* eine Gadolinium-Magnesium-Legierung ($Gd_{1-y}Mg_yH_x$ mit $y > 0,4$) mit eindrucksvollen optischen Eigenschaften herzustellen. Der aus dieser Legierung entwickelte schaltfähige Spiegel weist in metallischen Zustand eine 70% Reflektion und in seinem halbleitenden Zustand eine 70% Transmission auf. Die optische Absorptionkante des Materials liegt bei 3 eV, wodurch es im transparenten Zustand farblos ist. Bei dem Schaltvorgang zwischen reflektierend und transparent durchläuft die Legierung noch einen absorbierenden schwarzen, undurchsichtigen Zwischenzustand. Die Legierung läßt sich durch Wasserstoffbeaufschlagung von einem metallischen-reflektierenden, über einen absorbierenden, in einen transparenten Zustand überführen [37]. Richardson *et. al.* entdeckte 1999 eine weitere Materialklasse mit den Eigenschaften der schaltfähigen Spiegel. Eine Mischung aus Magnesium und einem der 3d-Übergangsmetalle (Ti, Mn, Fe, Co und Ni) kombiniert mit einer Deckschicht aus Palladium kann optische Schaltung zeigen. Die 3d-Übergangsmetalle wurden ausgesucht aufgrund ihrer bereits bekannten katalytischen Eigenschaften, die von ihrer Elektronenkonfiguration, alle besitzen ein unvollständig besetztes 3d-Orbital, herrühren [36, 37].

5.2 Schaltfähige Spiegel: $Mg_{1-x}Ni_x$

Am Lawrence Berkeley National Laboratory wurden unter der Leitung von T. J. Richardson in den vergangenen Jahren umfangreiche Studien an dem Materialsystem $Mg_{1-x}Ni_x$ bzw. Magnesium in Verbindung mit einem der anderen oben genannten 3d-Übergangsmetalle und einer Deckschicht aus Palladium vorgenommen.

5.2.1 $Mg_{1-x}Ni_x$: NEXAS und EXAFS Messungen

Die Analyse der katalytischen Eigenschaften von Nickel bei der Wasserstoffaufnahme erfolgten mittels NEXAS ¹ und EXAFS ² Messungen. Diese beiden weisen im Vergleich zu anderen Methoden zwei Vorteile auf, zum einen werden die Proben durch die Analyse nicht beschädigt, wie dies bei allen Untersuchungen, die durch Teilchenbeschuss stattfinden, der Fall wäre und zum anderen finden sie nicht im Vakuum statt, was eine Begasung der Probe mit Wasserstoff erst ermöglicht. NEXAS-Spektren liefern wichtige Informationen zur Charakterisierung elektronischer und struktureller Eigenschaften eines Materials. Aus EXAFS-Spektren lassen sich Schlüsse über Bindungslängen und Koordinationsnummern ziehen. Beides, NEXAS und EXAFS, sind Methoden die auf der Absorption von

¹NEXAS; Near Edge X-Ray Fine Structure

²EXAFS; Extended X-Ray Absorption Fine Structure

Röntgen-Strahlung basieren. Die Absorption der auf ein Material eingestrahlt Röntgen-Strahlung wird als Funktion der Energie $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ aufgetragen.

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass die Verschiebung der K- und L-Absorptionskante (chemical shift) bei Metallen hauptsächlich bedingt ist durch die Verschiebung der Fermi-Energie bei einer Legierungsbildung. Außerdem ist die Peak-Position der Absorptionskante eines Metalls abhängig von seiner Oxidationsstufe. Steigt die Oxidationsstufe kommt es zu einer Blauverschiebung. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Peak-Breite. Sie kann Aufschluß über einen Übergang von Metall zu Metalloxyd oder über eine Transformation eines elektronischen Spinzustandes liefern.

Abbildung 5.1 zeigt eine zeitabhängige Transmissionsmessung an der Nickel L-Kante einer $Ni_{0,24}Mg_{0,76}$ Probe (262 nm dicke Magnesium-Nickel Schicht mit 22 nm Pd-Deckschicht) in Heliumatmosphäre (Virgin-Zustand) und nach Wasserstoffabsorption (4% Wasserstoff in Helium). Nach der Wasserstoffsättigung wird die Nickel L-Kante für diese Komposition um etwa 2,5 eV blauverschoben. Die Verschiebung ist abhängig von der absorbierten Wasserstoffmenge und der Komposition der Probe. Die Blauverschiebung weist auf einen Anstieg der Oxidationsstufe des Nickels bei Wasserstoffabsorption hin.

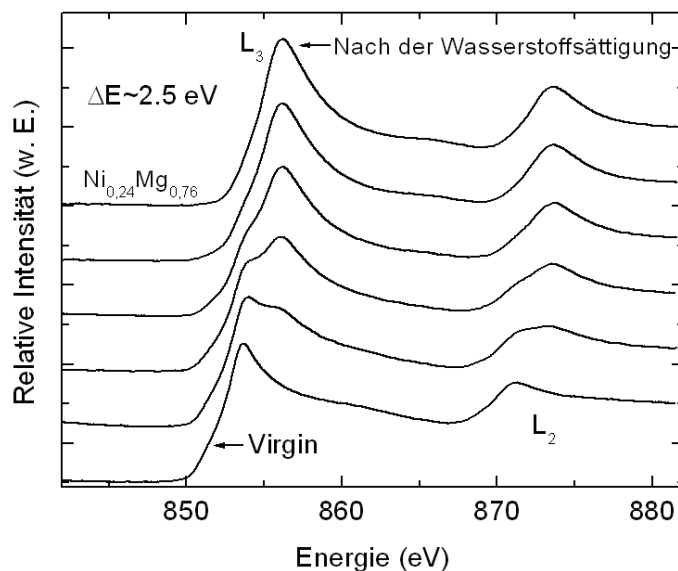


Abbildung 5.1: Zeitabhängige Transmissionsmessung der Nickel-L-Kante einer $Ni_{0,24}Mg_{0,76}$ Probe (262 nm dicke Mg-Ni Schicht mit 22 nm Pd-Deckschicht) während der Wasserstoffabsorption (4% H_2 in He) [36].

Abbildung 5.2 weist eine geringe Rotverschiebung im NEXAS-Bereich der Ni-Mg Proben

im Vergleich zu Proben reinen Magnesiums sowie ein Abklingen des Oxidationsverhalten im EXAFS-Bereich auf. Die Proben im transparenten Zustand, d.h. die wasserstoffgesättigten, weisen eine Blauverschiebung der K-Kante und ein noch stärkeres Abklingen der Oszillation auf. Die Blauverschiebung der Magnesium K-Kante deutet auf einen Anstieg der Oxidationsstufe des Magnesiums hin. Die Anwesenheit des Nickels verursacht eine Erhöhung der Fehlordnung im metallischen Zustand. Bei Wasserstoffaufnahme erhöht sich die Fehlordnung weiter [36].

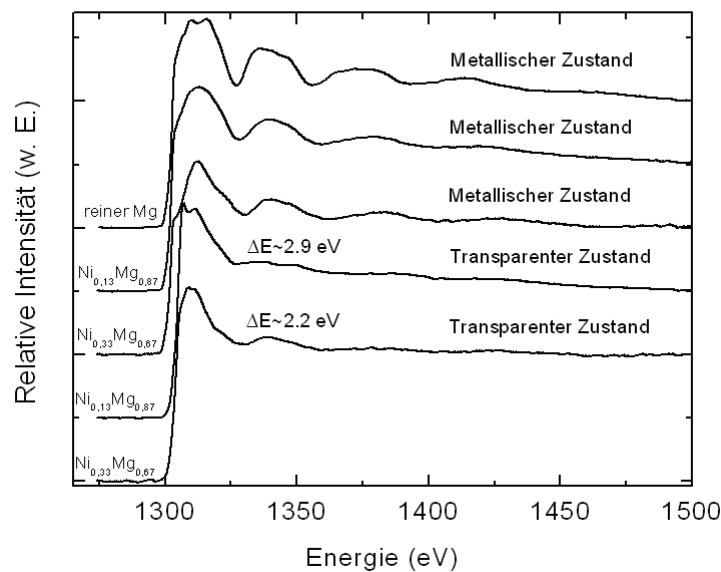


Abbildung 5.2: *Transmissionsmessung an Mg K-Kante einer Mg Schicht (270 nm mit 10 nm Pd-Deckschicht) und zwei Ni/Mg Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen im metallischen (in He) bzw. transparentem (4% H_2 in He) Zustand [36].*

5.2.2 $Mg_{1-x}Ni_x$: Optische Eigenschaften

In ihren optischen Eigenschaften (im Bereich VIS-NIR ³) weisen Mg-Ni-Mischungen mit verschiedenen Kompositionen deutliche Unterschiede auf.

In metallischem Zustand sind Mg-reiche ($Mg_{0,84}Ni_{0,16}$) Schichten reflektiver als Mg-ärmere ($Mg_{0,78}Ni_{0,22}$). Umgekehrt verhält sich dies nach der Sättigung mit Wasserstoff (Abb. 5.3).

³VISeible Near Infra Red

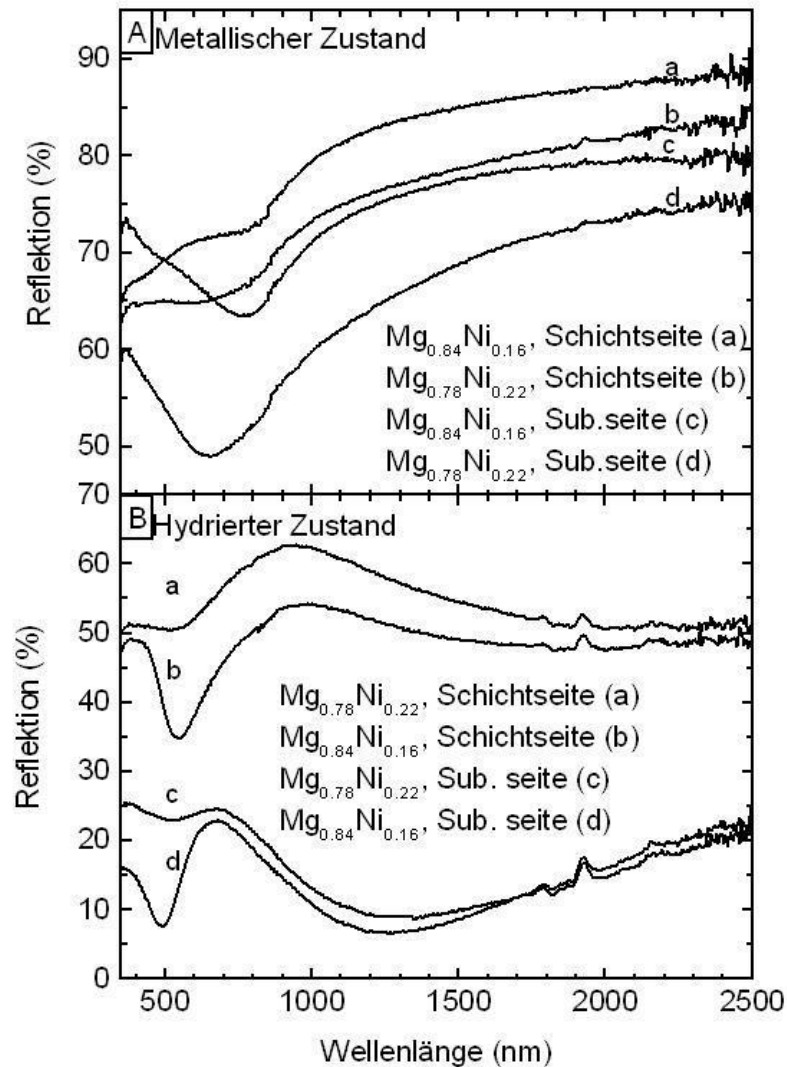


Abbildung 5.3: (A) VIS-NIR Reflektionsrate eines $Mg_{0,84}Ni_{0,16}$ (81 nm dicken) und eines $Mg_{0,78}Ni_{0,22}$ (73 nm dicken) Bereichs in metallischem Zustand mit Pd-Deckschicht (8 nm dick). Die Kurven a und b sind von der Schichtseite gemessen, c und d von der Substratseite. (B) Wasserstoffgesättigter Zustand. b und a sind Reflektionsraten von der Schichtseite, d und c von der Substratseite [36].

Die geringere Reflektion der Mg-reichen Komposition im Sättigungszustand zeigt sich auch in ihrer höheren Transmission im Vergleich zur Ni-reicheren (Abb. 5.4). Ein höherer Anteil an Nickel in der Legierung führt zu einer geringeren Transmissionsrate und einem schnelleren Übergang zwischen metallischem und transparenten Zustand [36].

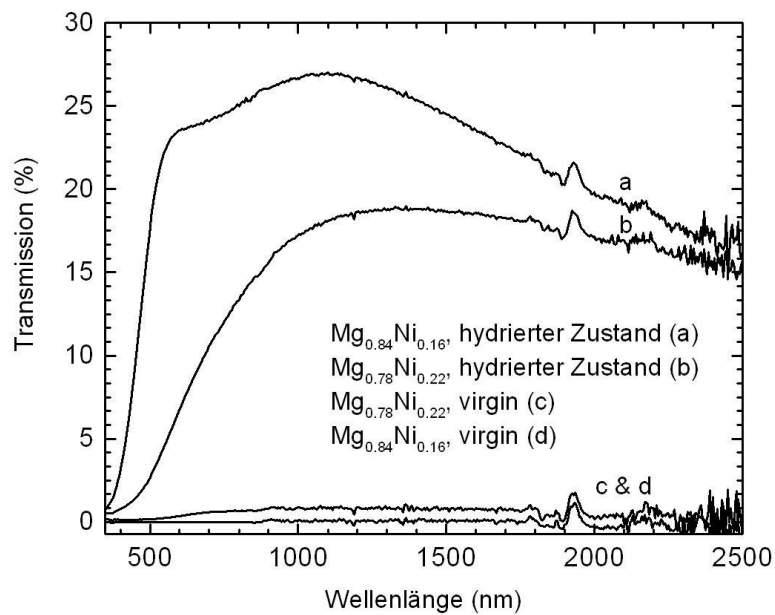


Abbildung 5.4: VIS-NIR Transmissionsrate eines $Mg_{0.84}Ni_{0.16}$ (81 nm dicken) und eines $Mg_{0.78}Ni_{0.22}$ (73 nm dicken) Bereichs in metallischem (Kurve d und c) und im wasserstoffgesättigten (Kurve a und b) Zustand mit Pd-Deckschicht (8 nm dick) [36].

6 Herstellung

*The major difference between a thing that might go wrong
and a thing that cannot possible go wrong
is that when a thing that cannot possible go wrong goes wrong
it usually turnes out to be impossibe to get at or repair.*

Douglas Adams

Ziel dieser Diplomarbeit ist es basierend auf den elektrischen und optischen Eigenschaften des Mg/Ni-Pd Systems einen Wasserstoffsensoren zu konzipieren und herzustellen. Hierbei wird die Änderung des Widerstands (Elektro-Sensor) und der Reflektion (Opto-Sensor) des Systems bei Absorption von Wasserstoff genutzt. Die Herstellung des Schichtsystems erfolgt mittels Sputtertechnik.

6.1 Grundlagen der Sputtertechnik

Es bestehen verschiedenste Möglichkeiten Dünnschichten, wie sie auch für die schaltfähigen Spiegel benötigt werden, herzustellen. Zu ihnen gehören die Verfahren der Epitaxie, mit der nahezu einkristalline Schichten hergestellt werden können, ebenso wie die der Verdampfung und der Elektrolyse, bei denen überwiegend polykristalline Schichten entstehen. Für die Herstellung der schaltfähigen Spiegelschichten hat sich jedoch die Plasmasäure, also das Sputterverfahren, durchgesetzt.

Beim Sputtern wird unter der Hilfe eines Niederdruckplasmas (anormale Glimmentladung) die Oberfläche einer Kathode (Target) abgetragen. Es herrschen dabei Drücke im Pascalsbereich. Als Arbeitsgase dienen Edelgase aufgrund ihres inerten Verhaltens gegenüber dem Target-Material.

Die positiv ionisierten Gasatome des Plasmas werden durch geeignete Wahl des Potentials zum Target hin beschleunigt (Abb. 6.1).

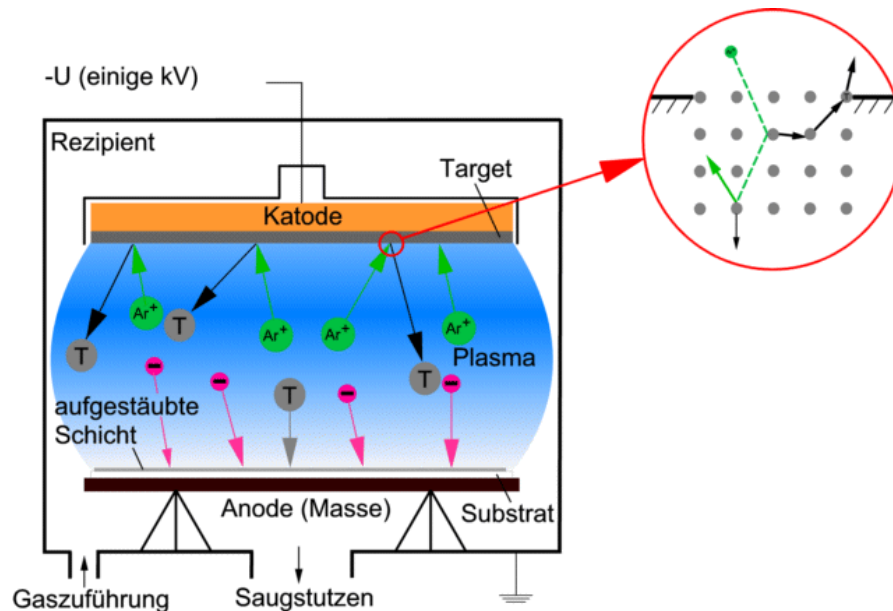


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung einer Sputteranlage [38]

Da ein Materialabtrag von der Kathode beabsichtigt ist, müssen die Ionen eine gewisse Mindestenergie besitzen, um Atome aus dem Target zu lösen. Die auftreffenden Ionen übertragen ihre Energie auf die Atome des Target-Materials, wobei sie durch weitere Kollisionen eine Stoßkaskade auslösen. Nach mehreren Kollisionen hat ein Teil der Atome einen Impuls der vom Inneren des Targets fortweist. Befindet sich das Atom in hinreichender Nähe der Oberfläche und ist seine kinetische Energie größer als seine Bindungsenergie verläßt es das Target.

Die Sputterausbeute, d.h. die Anzahl der Atome des ausgelösten Kathodenmaterials pro auftreffendem Ion, hängt maßgeblich von der kinetischen Energie der Ionen, dem Masseverhältnis zwischen Gasion und Kathodenatom sowie von der Bindungsenergie desselben ab. Als Arbeitsgas dient zumeist Argon, da es eine relativ große Masse (40 u) mit kostengünstiger Verfügbarkeit vereint.

Bei der Sputterdeposition befindet sich in der Nähe des Targets ein Substrat auf dem das Gas aus Neutralatomen des Target-Materials kondensiert und somit eine Schicht bildet. Die Energie der Neutralatome bewegt sich dabei in einem Bereich zwischen 10 und 40 eV. Der Prozeß läuft unter Unterdruck um den Einbau von Fremdatomen aus der Umgebung möglichst gering zu halten. Zur Aufrechterhaltung des Plasmas gegen die vorhandene Pumpleistung ist ein ständiger Gaszufluß nötig. Die untere Grenze für den Arbeitsdruck

des Prozesses wird dadurch festgelegt, dass eine ausreichende Anzahl an Gasatomen vorhanden sein muß, um von den Plasmaionen ionisiert werden zu können. Der Prozeßdruck lässt sich vermindern, indem die Elektronen über eine Magnetanordnung am Target auf Spiralbahnen gezwungen werden, was ihren Weg innerhalb des Plasmas verlängert und dadurch die Möglichkeiten zur Ionisation erhöht.

Es läßt sich grundsätzlich zwischen zwei Sputter-Varianten unterscheiden: Dem DC- (Gleichstrom) und dem RF- (Radiofrequenz) Sputtern.

Beim DC-Sputtern können nur leitende Materialien zerstäubt werden, da es bei nichtleitenden Materialien aufgrund des Gleichstroms zu einer positiven Aufladung der Targetoberfläche und damit letztlich zu einem Zusammenbruch des Plasmas kommt.

Beim RF-Sputtern wird mittels eines HF-Generators ($\nu = 13,56$ MHz) Energie in das Plasma eingekoppelt. Die Elektronen des Plasmas haben durch ihre geringere Masse eine höhere Beweglichkeit als die Ionen. Dadurch gelangen zu Anfang mehr Elektronen als Ionen auf das Target. Gleichzeitig ist das Target durch einen Kondensator kapazitiv von der Wechselfspannung entkoppelt. Im zeitlichen Mittel stellt sich am Target ein negativeres Potential als an der Substratelektrode ein. Es wird also eine negative Vorspannung zum Betrieb des Plasmas aus der RF-Spannung generiert. Der Vorteil der Methode besteht darin, dass sich auch Isolator- und Halbleitermaterialien sputtern lassen, da es nicht zu einer erhöhten Aufladung des Targets kommt.

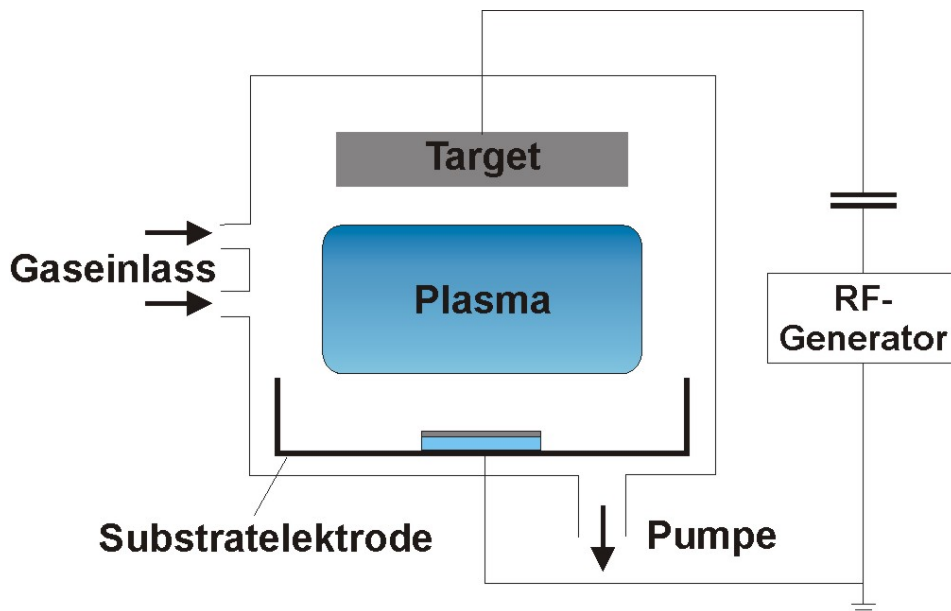


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung einer RF-Sputteranlage [39]

Sowohl mit dem DC- als auch mit dem RF-Verfahren lässt sich reaktiv sputtern. Hierbei wird dem inerten Sputterarbeitsgas ein Anteil eines Reaktivgases, wie O_2 , N_2 , H_2S und H_2 , beigemischt. Es entsteht eine Komposition des Targetmaterials und des Reaktivgases, die sich auf dem Substrat abscheidet. Die Stöchiometrie der Schicht lässt sich über den Anteil des Reaktivgases, dessen Druck, die Temperatur des Substrats und die Sputterleistung variieren.

6.2 Probenherstellung

Alle untersuchten Proben und Sensoren wurden in einer RF-Mehrkammeranlage (SLS-400/1000) der Firma Pfeiffer Vakuum hergestellt bzw. besputtert. Die Sputteranlage besteht aus vier separaten, durch Schleusen getrennten Kammern: die Beladekammer, über welche die Proben in die Anlage eingebracht werden; die Transferkammer, über die der Zugang zu den zwei Sputterkammern erfolgt; die 1-Magnetron-Sputterkammer und die 4-Magnetron-Sputterkammer.

Der Betrieb erfolgte in der 4-Magnetron-Sputterkammer, da das Schichtsystem (Mg/Ni-Pd) aus zwei nacheinander gesputterten Schichten aufgebaut ist. Zur Induktion des Plasmas besitzt jedes Magnetrontarget einen RF-Generator mit einer Maximalleistung von 1,2 kW. Der in den einzelnen Anlageteilen herrschende Basisdruck wird über vier Turbopumpen, zwei trockene Vorpumpen (1- und 4-Magnetron-Sputterkammer), zwei Membranpumpen und zwei Meissner-Fallen (Transferkammer und Beladekammer) erreicht. Das Target zur Herstellung der Mg/Ni-Schicht besteht aus einem 4-Zoll Magnesium-Target, mit einer Reinheit von 99,95%, und drei 1-cm breiten Nickelstreifen, mit einer Reinheit von 99,99% (Abb. 6.3). Die Parameter zur Herstellung, zugeführte Menge an Arbeitsgas, Sputterleistung und Sputterzeit, variieren von Probe zu Probe und werden daher bei der Betrachtung der Probeneigenschaften ausführlicher behandelt.



Abbildung 6.3: *Magnesium-Target mit Nickelstreifen*

Die Palladium-Deckschicht wird mittels eines 3-Zoll Palladium-Targets mit einer Reinheit von 99,95% produziert. Alle verwendeten Targetmaterialien stammen von der Kurt J. Lesker Company. Die Parameter der Schichtherstellung sind abgesehen von der Sputterzeit bei jeder Probe identisch. Die zugeführte Menge an Arbeitsgas beträgt 50 sccm¹ und die Sputterleistung 300 Watt. Der Einlaß des Prozeßgases in die Sputterkammer wird über MFCs² geregelt. Da die Sputterkammer räumlich getrennt ist vom Probeneinlass und ständig unter einem Basisdruck zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $7 \cdot 10^{-4}$ Pa steht, sind die Verunreinigungen, die durch Kontamination mit Fremdatomen entstehen, begrenzt.

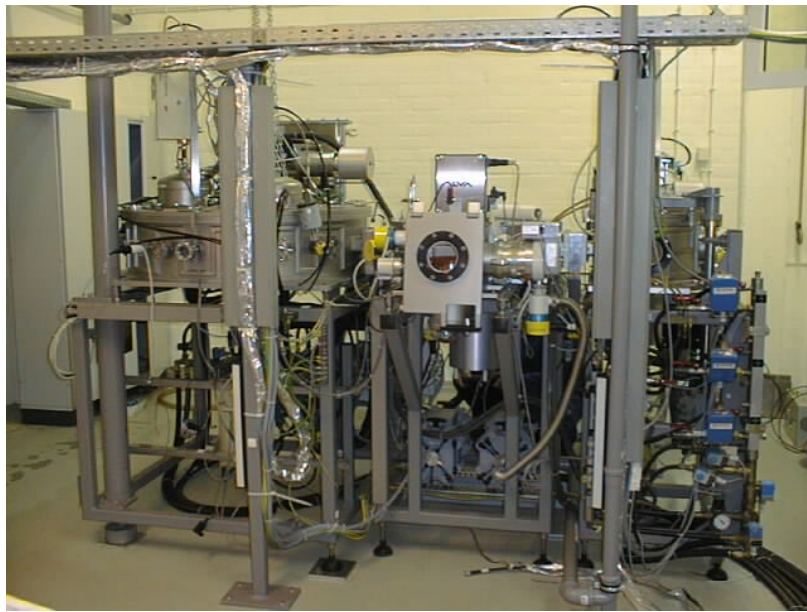


Abbildung 6.4: Sputteranlage SLS-400/1000 der Firma Pfeiffer Vakuum

¹sccm; **s**tandard **c**ubic **c**enti **m**eter

²MFC; **M**ass **F**low **C**ontroler

7 Probencharakterisierung und Messaufbau

*Falls Gott die Welt geschaffen hat,
war seine Hauptsorge sicher nicht,
sie so zu machen,
dass wir sie verstehen können.*

Albert Einstein

7.1 Standard-Charakterisierungsmethoden

Unter Standard-Charakterisierungsmethoden sind hier die Methoden zu verstehen, die keinen speziellen Aufbau, wie er zur Charakterisierung der Sensoren erstellt wurde, benötigen. Diese Methoden liefern grundsätzliche Informationen zu Eigenschaften des Schichtsystems Mg/Ni-Pd.

7.1.1 Kompositionsbestimmung

Die Stöchiometrie der MgNi Schichten wird mit Hilfe der RBS¹-Methode bestimmt. Die Rückstreuung wurde 1911 während eines Experimentes von Lord Ernest Rutherford entdeckt. Bei diesem Experiment wurde eine dünne Goldfolie mit α -Teilchen beschossen, die an den Atomkernen gestreut wurden.

Bei einem Beschuss einer Oberfläche mit Ionen werden die meisten der Ionen im beschossenen Material implantiert. Doch, wie schon 1911 beobachtet, wird ein Teil Ionen von den

¹RBS; **R**utherford **B**ackscattering **S**pectrometry

Oberflächenatomen (1 bis 2 μm) der Probe zurückgestreut. Die Wechselwirkung der Teilchen kann näherungsweise als elastischer Stoß zweier harter Kugeln beschrieben werden. Sind Ionenmasse (M_1), Einschussenergie (E_0) und Rückstreuwinkel (δ) bekannt, kann aus der gemessenen Rückstreuenergie (E_R) die Masse des Targetatoms (M_2) bestimmt werden.

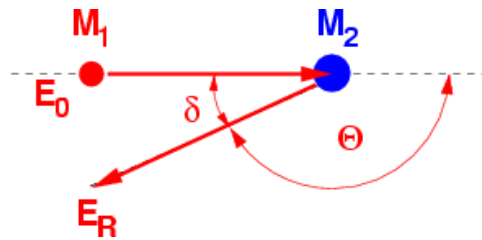


Abbildung 7.1: Stoßkinematik der RBS

Die Wahrscheinlichkeit für die Streuung eines Ions an einem Probenatom wird durch den Rutherford-Wirkungsquerschnitt beschrieben.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left(\frac{q \cdot Q}{4\pi\epsilon_0\mu v_0^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^4\delta/2} \quad \text{mit } \mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$$

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt ($d\sigma/d\Omega$) gibt dabei die Wahrscheinlichkeit an, mit der das Ion bei einem Stoß in einen bestimmten Raumwinkelbereich gestreut wird. Der totale Wirkungsquerschnitt (σ) ergibt sich als Integral über den gesamten Raumwinkel (Kugel). Bei RBS ist der Wirkungsquerschnitt etwa proportional zum Quadrat, sowohl der Kernladungszahl des Primärteilchens (q), als auch des Targetatoms (Q).

Aufbau

Die schnellen He^+ -Ionen, die zur Schichtanalyse benötigt werden, werden von einem van-der-Graaff-Generator geliefert (Energie: 800 - 1200 keV). Sie werden von einem Magneten abgelenkt und auf das Target gerichtet. Die Energieanalyse der rückgestreuten Ionen erfolgt mit Hilfe eines Festkörperdetektors (ULTRA der Firma Ortec). Die resultierenden Spektren werden in einem Vielkanalanalysator aufgenommen und weiterverarbeitet. Das Vakuum in der Kammer beträgt während der Messung ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Pa.

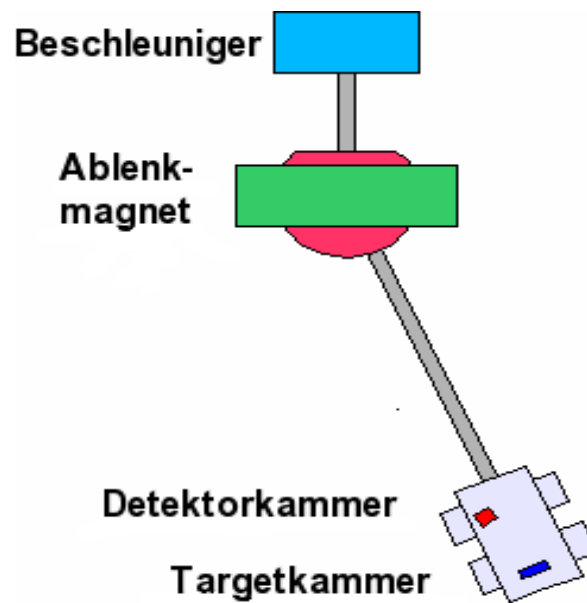


Abbildung 7.2: Schematischer Aufbau der RBS-Anlage

Beispiel einer Magnesium-Nickel-Schicht

Abbildung 7.3 zeigt das RBS Spektrum einer Magnesium-Nickel-Schicht. Die Messung erfolgte mit He^+ -Ionen bei einer Energie von 1200 keV. Die Ordinate ist normiert auf eine Ionenladung von $1 \cdot 10^{-4}\text{C}$. Die Abszisse gibt die Kanalzahl des Vielkanal-Analysators wieder. Sie ist proportional zur Rückstreuenergie und damit zur Masse der Targetatome. Die Bestandteile der Schicht Magnesium-Nickel und Palladium in der Deckschicht treten über ihre Masse gestaffelt, beginnend beim leichtesten (Mg), im Spektrum auf. Die rote Kurve zeigt, dass auf die Ionenladung normierte Spektrum. Bei der schwarzen Kurve wurde der Untergrund in Form eines Floatglass-Spektrums abgezogen, da die untersuchte Probe auf Floatglass gesputtert wurde. Nach Abzug lassen sich die Konzentrationen von Magnesium und Nickel aus der Fläche unter den jeweiligen Peaks bestimmen. In diesem Fall ergibt sich eine Konzentration Ni/Mg von $0,82 \pm 0,08$.

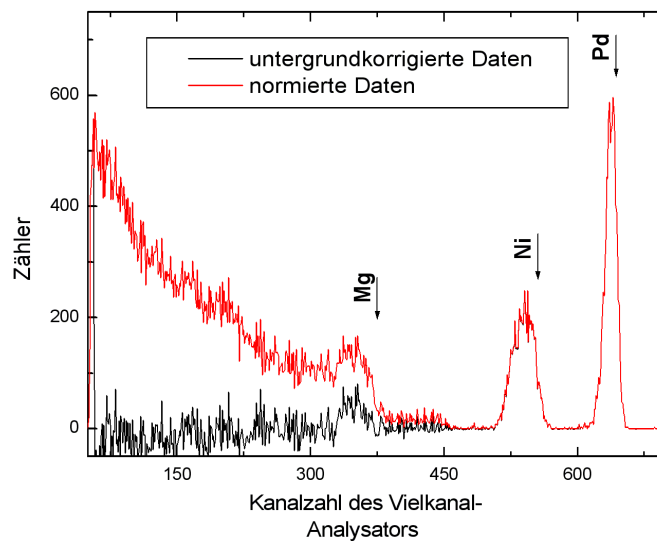


Abbildung 7.3: RBS Spektrum einer Mg-Ni-Schicht.

7.1.2 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicken wurden am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig untersucht. Die Untersuchung erfolgte mittels eines Profilometers.

7.1.3 Optische Charakterisierung

Zur optischen Charakterisierung der Proben dient das Spektrometer Lambda 900 der Firma Perkin-Elmer Instruments. Es deckt den Spektralbereich vom infraroten ab 3300 nm über den sichtbaren bis hin zum ultravioletten bei 180 nm ab. Als Lichtquelle dient im UV-Bereich eine Deuteriumlampe. Im sichtbaren, sowie den infrarot Bereich, findet eine Halogenlampe Verwendung. Mittels Monochromatoren wird die jeweils erforderliche Wellenlänge eingestellt. Die Detektion der Photonen findet im UV/VIS-Bereich über einen Photomultiplier, und im infraroten Spektralbereich über eine PbS-Zelle, statt.

Transmissionsmessung

Bei der optischen Transmission wird die Probe senkrecht mit monochromatischem und unpolarisiertem Licht bestrahlt, und die Transmission in Abhängigkeit zur Wellenlänge gemessen. Als Referenz dient hier ein in Luft bzw. mit dem Probenaufbau gemessenes Spektrum.

Reflektionsmessung

Bei der optischen Reflektion wird analog zur Transmissionsmessung die Probe mit monochromatischem und unpolarisiertem Licht bestrahlt. Auch hier erfolgt die Messung in Abhängigkeit zur eingestrahlten Wellenlänge. Aufgrund des speziellen Messaufbaus wird hier jedoch nicht senkrecht sondern in 9° bestrahlt. Es wird nicht der Anteil der Strahlung, der die Probe durchdringt gemessen, sondern der in 9° reflektierte Teil. Als Referenz dienen ein polierter Gold- und Aluminiumspiegel der Firma Edmund Optics.

Zeitmessung

Bei der Zeitmessung erfolgt eine Transmissions- oder Reflektionsmessung bei einer bestimmten Wellenlänge in Abhängigkeit von der Zeit. Hier wird die Änderung des Transmissions- bzw. Reflektionsverhaltens der Probe bei Zugabe von 4% Wasserstoff in Argon detektiert.

7.2 Messapparatur zur Sensor-Charakterisierung

Im folgenden sollen die Verfahrensweisen zur Sensor-Messung und Charakterisierung erläutert werden, sowie die dazu nötigen technischen Hilfsmittel, die speziell dafür hergestellt wurden.

7.2.1 Sensorsubstrat des Elektro-Sensors und Messkammer

Als Substrat für den elektro-Sensor dient die Multi-Sensor-Plattform MSP 769 der Firma Heraeus. Typische Anwendungsbereiche dieser Sensor-Plattform sind die Gassensorik und physikalische Sensorik (Feuchte- und Luftgütesensoren).

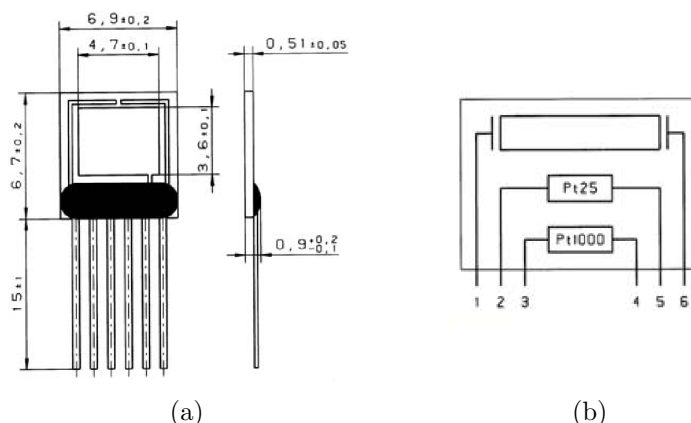


Abbildung 7.4: (a) *Aufbau der Sensorplattform*; (b) *Elektrisches Schaltbild der Sensorplattform*

Die Sensor-Plattform besitzt einen mehrschichtigen Aufbau mit einer Platin-Dünnschichtstruktur als Temperatursensor und Heizer auf einem Keramiksubstrat, abgedeckt mit einer isolierenden Glasschicht und einer Goldelektrode in Flächenform (Deckschicht; Abb. 7.5 (2)). Die Anschlüsse bilden sechs Ni-Bänder (Breite: $0,4 \text{ mm} \pm 0,02 \text{ mm}$; Dicke: $0,2 \text{ mm} \pm 0,02 \text{ mm}$).

Das Schichtsystem (Mg/Ni-Pd) wird mittels Sputtertechnik bei abgedeckten Anschlüssen auf die Goldelektrode aufgebracht. Da die Sensor-Plattform weder geheizt noch der Widerstand temperaturabhängig gemessen wird, sind für spätere Betrachtungen nur die Anschlüsse 1 und 6 (Abb. 7.4(b)) von Bedeutung. Ohne Beschichtung existiert kein Kontakt zwischen den Anschlüssen.

Die Abbildung 7.5 zeigt die Messkammer und deren Bestandteile sowie eins der Sensor-Substrate. Die Gaskammer setzt sich zusammen aus einem Korpus (Abb. 7.5 (1)), den Abdeckplatten der drei Messplätze (4), den jeweiligen Dichtringen dazu (5) sowie den Messsteckern (3). Das zu untersuchende Gasgemisch wird mit Hilfe von MFCs erstellt (nähere Beschreibung siehe Abschnitt Gas und Gasmischung) und über Kunststoffschläuche zur Kammer geleitet. Über den Messstecker wird ein Strom bis zu 100 mA an den Sensor angelegt und die durch dessen Widerstand gegebene Spannung gemessen (siehe Abschnitt Messsignal und Signalauswertung).

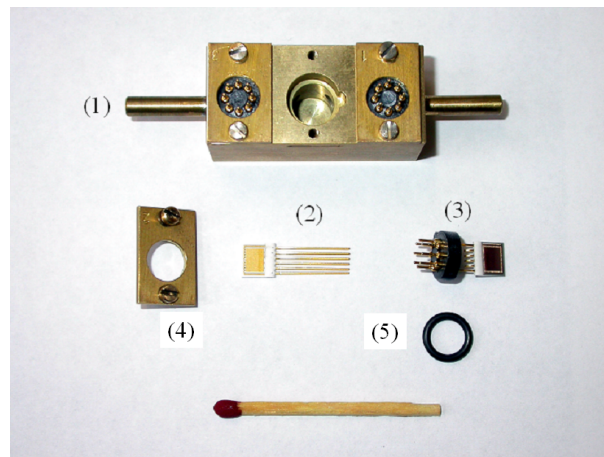


Abbildung 7.5: *Sensorensubstrate (2, 3) und Bestandteile der Gaskammer des Elektro-Sensors*

7.2.2 Opto-Sensor und Messkammer

Als Sensor-Substrat der Opto-Sensoren dienen Objektträger aus Floatglass. Der Bereich der Messkammer besteht aus der Kammer selbst (Abbildung 7.6 (1)), dem Substrathalter, dem Substrat, sowie einer GaAs-IR-Lumineszenzdiode ² SFH400 (4) und einem NPN-Silizium-Fototransistor BPY62 (3) der Firma Siemens.

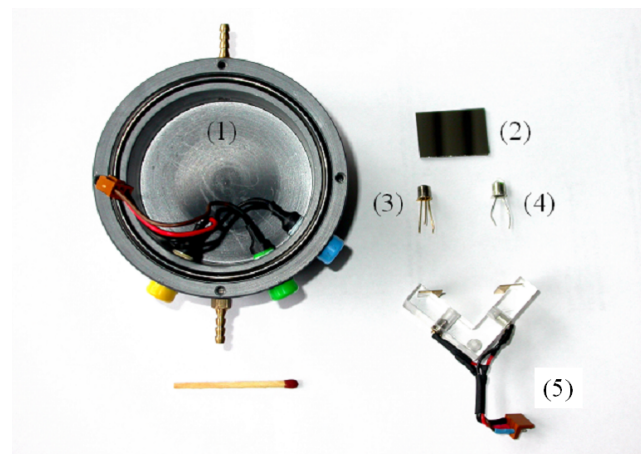


Abbildung 7.6: *Sensorensubstrat (2) und Bestandteile der Gaskammer des Opto-Sensors*

Die Probe wird in den Substrathalter so eingesetzt, dass das Licht der Lumineszenzdiode

²GaAs-IR-Lumineszenzdiode; GalliumArsenid-InfraRot-Lumineszenzdiode

die Substratseite der Probe in einem 45° Winkel bestrahlt. Der Fototransistor ist in einem Winkel von 90° zur Diode und 45° zur Probe im Substrathalter angebracht. Er mißt den Anteil des vom Schichtsystem reflektierten Lichtes.

Wie aus Abbildung 7.7(a) zu erkennen ist, liegt die Peak-Position im Emissionsspektrum der Diode bei 950 nm. Die Wellenlänge der maximalen Fotoempfindlichkeit des Transistors beträgt 850 nm. Bei 950 nm macht seine relative Spektralsensitivität darauf bezogen noch 80% aus (siehe Abb. 7.7(b)).

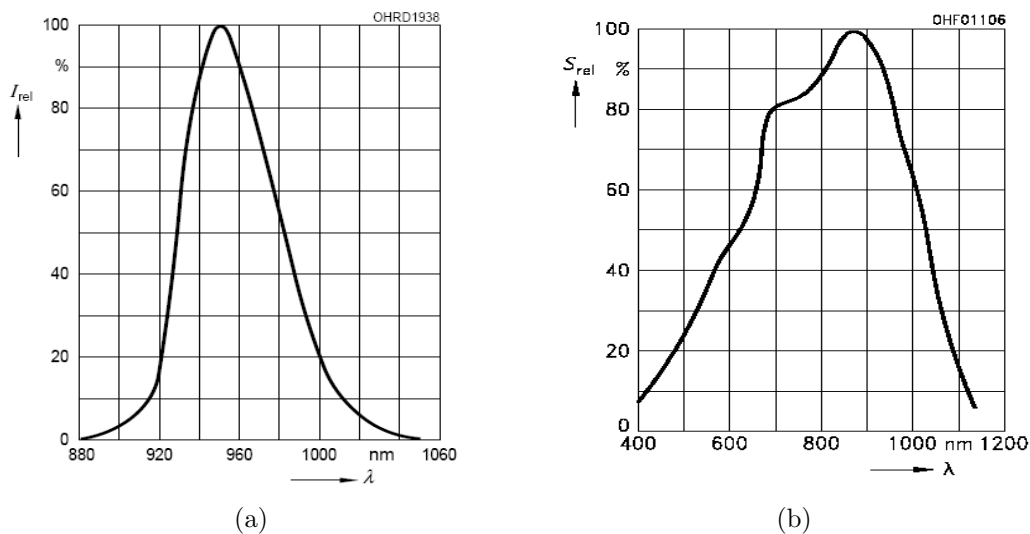


Abbildung 7.7: (a) *Emissionsspektrum der GaAs-IR-Lumineszenzdiode*; (b) *Spektrum der Spektralenempfindlichkeit des NPN-Silizium-Fototransistor BPY62*

7.2.3 Gas und Gasmischung

Die zur Probenuntersuchung notwendigen Gasgemische werden mittels MFC-gesteuertem Gasauslaß hergestellt. Hierzu dient eine ventilgesteuerte Gasmischplatte (Abb. 7.8) mit drei MFCs für die verwendeten Gasarten, synthetische Luft (MFC Luft), Argon (MFC Argon) und Wasserstoff (MFC H_2). Damit können die Gasflüsse reguliert und die in die Messkammer eingeleiteten Gaskonzentrationen durch Mischung der Test- (Wasserstoff) und Trägergasflüsse (Argon) eingestellt werden. Die synthetische Luft dient in der Wasserstoffdesorptionsphase der Proben dazu den aus ihr entweichenden Wasserstoff aus der Messkammer zu transportieren, da es ansonsten zu einer Anreicherung von Wasserstoff in der Kammer kommt und die Rückschaltung der Probe nicht vollständig stattfinden kann. Über Ventil 3 wird die synthetische Luft in die Messkammer eingeleitet. Die Gasmischung

von Argon und Wasserstoff erfolgt über das Ventil 1. Ist das Ventil 1 auf Off-Stellung geschaltet, wird das Wasserstoff-Argongemisch in die Umgebung entlassen, bis sich eine stabile Wasserstoff-Argon Konzentration eingestellt hat. Danach werden die Ventile 1 und 2 auf On-Stellung gebracht und der Sensor wird begast. Da die MFCs nicht gegen einen Gasrückfluß gesichert sind, ist es ungeeignet während der Desorptionsphase, d.h. der Spülung des Sensors mit synthetischer Luft, das Ventil 1 auf On- und das Ventil 2 auf Off-Stellung zu belassen, da sich dann aufgrund des Argon-Gasrückflusses nicht das gewünschte Gasgemisch einstellt. Es besteht dann zunächst ein wasserstoffärmeres Gasgemisch als angenommen bis sich durch die Entlüftung über den Sensor das erwünschte ergeben kann.

Alle verwendeten Gase stammen von der Firma Air Liquide. Es handelt sich dabei um Schweiß-Argon 4.6, Wasserstoff 5.0 und synthetische Luft 5.0 KW-Frei (20,5% O₂ in N₂). Die Steuerung der MFCs und der Ventile erfolgt über den Messcomputer (siehe Abschnitt Messsignal und Signalauswertung).

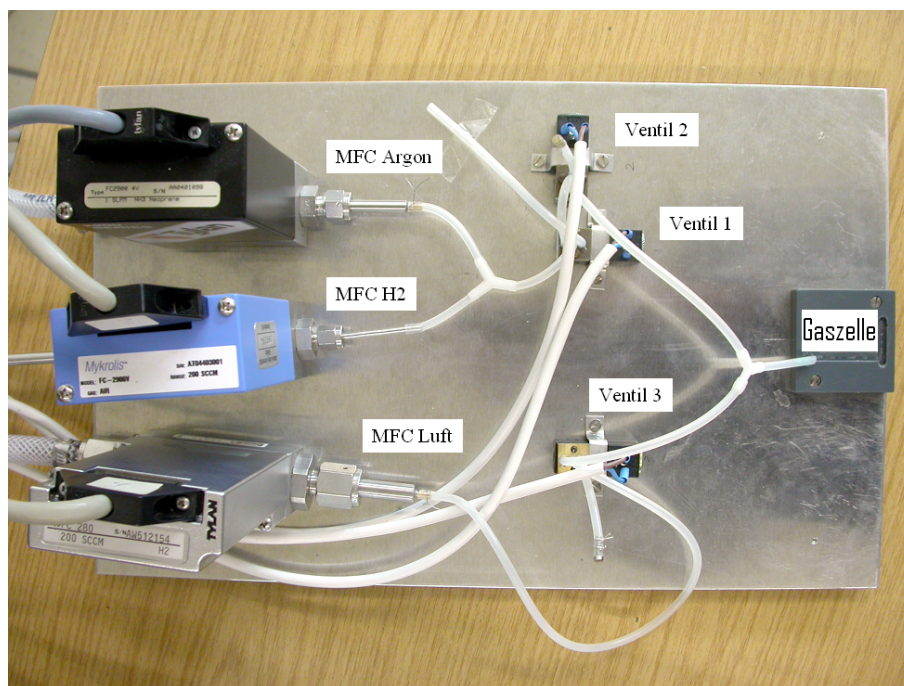


Abbildung 7.8: *Gasmischplatte*

7.2.4 Messsignal und Signalauswertung

Hier muß zwischen der Ansteuerung und dem Messverfahren für den Opto- und den Elektro-Sensor unterschieden werden, da es sich teilweise um separate Systeme und Softwareprogramme handelt.

Elektro-Sensor

Der Messaufbau setzt sich im Falle des Elektro-Sensors aus einem Messcomputer, einem Spannungs-Strom-Konverter, dem zu messenden Elektro-Sensor und einem Spannungsverstärker zusammen. Auf die Ansteuerung der Ventile und der MFCs wird, da dies standardisiert ist, nicht eingegangen.

Der Messcomputer (PC) liefert über seinen analog-out eine vorgegebene Spannung und damit einen Strom-Sollwert, der vom U-I-Konverter geliefert wird. Gleichzeitig erfolgt die Ansteuerung über einen Bit, ob die vom PC vorgegebenen 0 bis 10 V, in eine Stromstärke von 0 bis 10 mA oder von 0 bis 100 mA konvertiert werden (Abb. 7.9). Der Strom fließt durch den Sensor und die Spannung über diesen wird gegen die Masse gemessen. Die gemessene Spannung kann über einen Spannungsverstärker ein- bis zwölfmal verstärkt werden, bevor sie über den analog-in an den PC weitergegeben wird. Der analog-in hat 12 Bit und kann daher die maximal eingehenden ± 10 V auf 5 mV genau bestimmen.

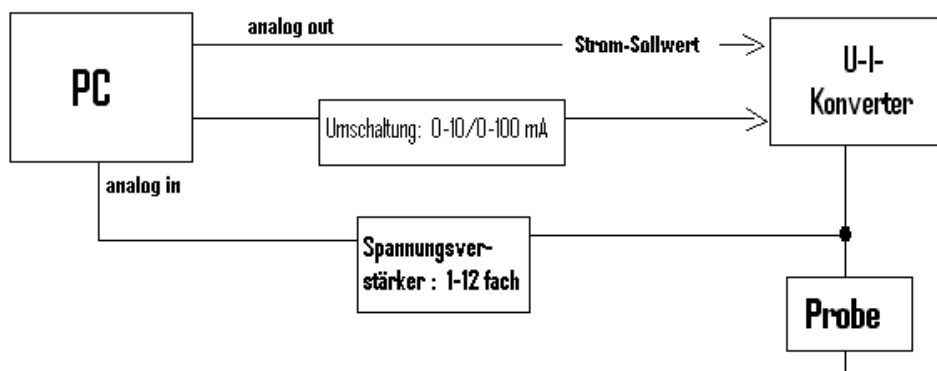


Abbildung 7.9: Hardware Komponenten der Elektro-Sensormessung

Über diesen Messaufbau laufen zwei unterschiedliche Messungen, zum einen eine U-I-Messung zur Widerstandsbestimmung, und zum anderen eine zeitabhängige Messung der Spannung um Zustandsänderungen am Elektro-Sensor zeitlich bestimmen zu können.

In der Widerstandsmessung wird eine U-I-Kennlinie des Sensors erstellt. Der PC liefert eine vorgegebene Spannung, die gleichzeitig den durch den Sensor fließenden Strom vor-

gibt (Abb. 7.9). Die Spannung über dem Sensor wird n -mal gemessen und gemittelt. Die Anzahl n der Messungen liegt in der Grundeinstellung bei 20, kann aber variiert werden. Sind die Messungen erfolgt, wird der Strom durch den Elektro-Sensor, d.h. durch das Mg/Ni-Pd-Schichtsystem, erhöht und erneut gemessen. Die Anzahl der gemittelten Messpunkte m wird vorgegeben ebenso wie der Meßbereich. Darüber ist die Schrittweite der Stromerhöhung von einem zum nächsten Messpunkt definiert. Ist der Maximalwert der vorgegebenen Stromstärke erreicht und die Messung bei diesem erfolgt, können die Daten gespeichert werden. Abbildung 7.10(a) zeigt die Software-Komponente der Widerstandsmessung als Blockbild.

Bei der Zeitmessung wird ein konstanter Strom vorgegeben und die Spannung pro Messpunkt n -mal gemittelt. Auch hier kann die Zahl der Messungen n , über die gemittelt wird, eingestellt werden. Außerdem kann die Zeit, die zwischen zwei Messpunkten liegt (250 ms, 500 ms und 1 s), gewählt werden. Ist die Meßzeit erreicht, die Zeit zwischen zwei Messpunkten verstrichen, erfolgen erneut n Messungen, über die gemittelt wird. Dies geschieht so lange bis die Messung gestoppt wird (Abb. 7.10(b)). Ist die Messung gestoppt können die Messdaten gespeichert werden.

Alle später betrachteten Messungen erfolgten bei einem Strom von 10 mA, ohne Spannungsverstärkung und der Grundeinstellung von 20 Messungen, über die gemittelt wird.

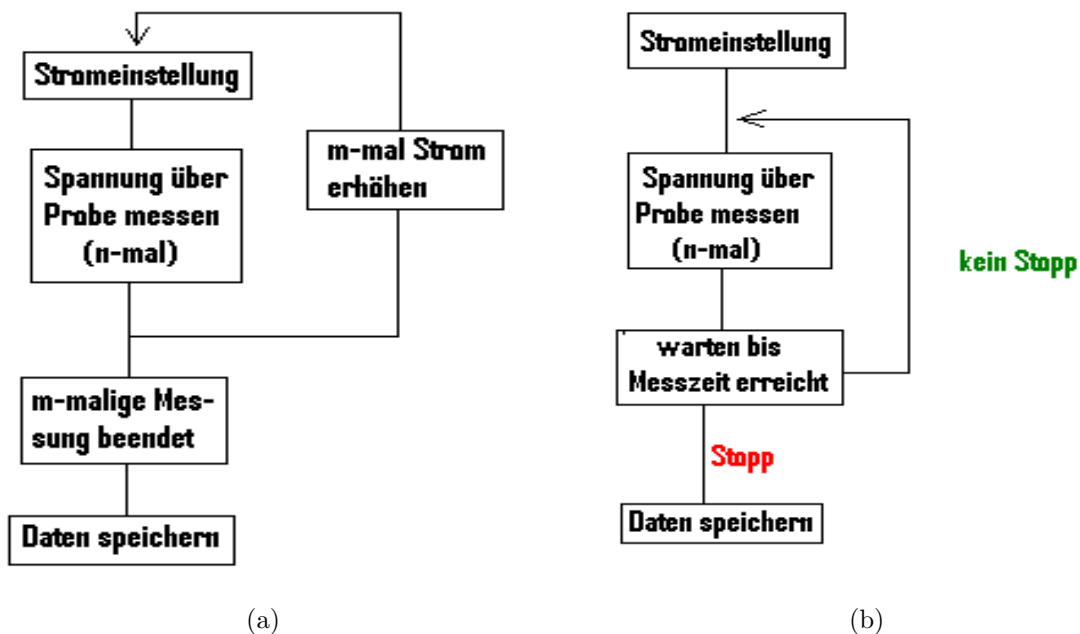


Abbildung 7.10: (a) Software Ablauf der Zeitmessung; (b) Software Ablauf der Zeitmessung

Opto-Sensor

Die Messaufbau des Opto-Sensors setzt sich aus dem Detektor, der Diode und dem Messcomputer zusammen. Die Diode und der Detektor werden extern mit einer konstanten Spannung von 10 V versorgt. Die Spannung die über den Detektors anfällt, wird über einen konstanten Widerstand R gegen die Masse gemessen und über den analog-in an den Computer gegeben. Auch hier stehen 12 Bit zur Verfügung, was eine Auflösung von etwa 5 mV ergibt.

Die Reflexmessung des Opto-Sensors ist ähnlich wie die Zeitmessung des Elektro-Sensors, wobei hier keine Stromstärke vom PC vorgegeben ist, sondern eine konstante Spannung sowohl an die Diode als auch an den Detektor angelegt wird. Die Spannung wird am Detektor n-mal gemessen und über diese Messwerte wird normiert, um einen Messpunkt zu erhalten. Für die Messzeit zwischen zwei Messpunkten kann zwischen 250 ms, 500 ms und 1 s gewählt werden. Die Messung beginnt von neuem, wenn die Messzeit verstrichen ist. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange bis die Messung gestoppt wird. Die Messdaten können dann gespeichert werden.

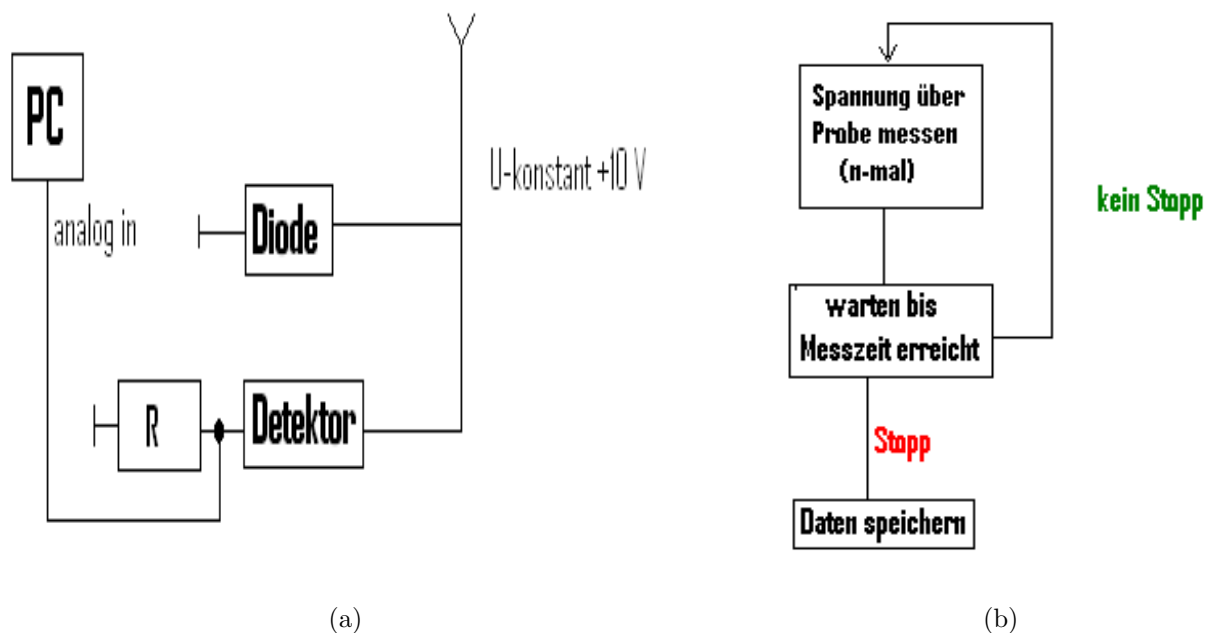


Abbildung 7.11: (a) Hardware Komponenten der Reflexmessung; (b) Software Ablauf der Reflexmessung

8 Proben- und Sensor-Charakterisierung

*Ausdauer wird früher oder später belohnt
-meistens aber später.*

Wilhelm Busch

Bevor die eigentliche Entwicklung und Ausarbeitung bestimmter Sensoreigenschaften gezielt untersucht und optimiert werden konnten, galt es grundlegende Eigenschaften des Mg/Ni-Pd-Schichtsystems zu bestimmen. Hierzu wurden Proben mit variierenden Sputterparametern, (Sputterleistung, Arbeitsgaszufuhr und Sputterzeit), hergestellt. Ein besonderes Augenmerk lag auf ihren differierenden optischen Eigenschaften. Die Palladiumdeckschicht, die auf die Mg/Ni-Schicht gesputtert wird, dient dazu die Oxidation der Mg/Ni-Schicht zu verhindern und den Wasserstoff zu dissoziieren. Palladium bietet sich zu diesem Zweck besonders an, da es eine hohe Diffusion von Wasserstoff erlaubt und gleichzeitig wesentlich oxidationsbeständiger ist als Magnesium. Die Sputterparameter für die Palladiumbeschichtung werden abgesehen von der Schichtdicke, d.h. der Sputterzeit, nicht variiert.

8.1 Schicht Charakterisierung

Abbildung 8.1 zeigt das Transmissionsverhalten dreier Proben mit einer Mg/Ni-Schicht und einer Pd-Deckschicht im metallischen, hoch reflektierenden Zustand und im wasserstoffgesättigten, transparenten Zustand. Die Transmission wurde ab 255 nm bis 3000 nm

gemessen. Als Probensubstrat dient Float-Glas. Die Herstellung der drei Proben unterscheidet sich nur im Punkt der zugeführten Arbeitsgasmenge und des damit verbundenen Drucks innerhalb der Sputterkammer während des Sputterprozesses. Alle Proben wurden mit einer Leistung von 50 Watt und einer Sputterzeit von 11 Minuten, was in etwa einer Schichtdicke von 66 nm entspricht, hergestellt. Bei der Probe MgNi14 (schwarze und rote Kurve) wird eine Menge von 30 sccm Argon pro Minute, bei MgNi15 (hellgrüne und blaue Kurve) 40 sccm/min und bei MgNi17 (hellblaue und magenta Kurve) 50 sccm/min zugeführt, was einem Prozessdruck von 1,1 Pa, 1,4 Pa und 1,7 Pa ergibt. Außerdem wurde eine 8 nm Palladium-Deckschicht aufgesputtert.

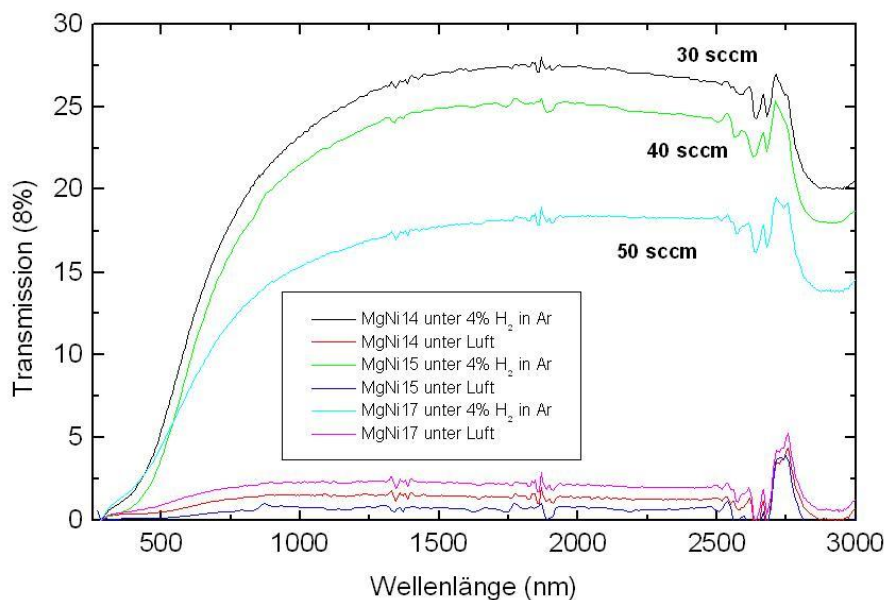


Abbildung 8.1: *Transmission dreier Mg/Ni-Pd-Proben mit unterschiedlichen Sputterparametern in der Mg/Ni-Schichtherstellung (30, 40, 50 sccm/min) als Funktion der eingestrahnten Wellenlänge*

Die Proben werden mit 4% Wasserstoff in Argon begast um die Schaltung zwischen metallischem und transparenten Zustand zu erzielen (Abb. 8.1). Es ist zu beobachten, dass die Probe, die unter dem geringsten Prozessdruck hergestellt wurde, bei Wasserstoffaufnahme die größte Transparenz erreicht. Umgekehrt hat die Probe mit dem höchsten Prozessdruck die niedrigste Transmission. Dieses Verhalten läßt sich jedoch im metallischen Zustand nicht erkennen. Hierbei spielen unterschiedliche Faktoren eine Rolle, zum einen ändert sich die Sputterrate mit dem Prozessdruck, und zum anderen ändert sich mit der Sputterrate auch die Morphologie und die mikrokristalline bzw. amorphe Struktur der Probe. XRD

Analysen der Schichten zeigten jedoch lediglich eine kristalline Struktur in den Palladium-Schichten und keine nachweisbar kristalline Struktur der Mg/Ni-Schichten, so dass hier weitere Untersuchungen wie die Mikro-XRD erforderlich sind.

Der Einfluß der Schichtdicke der Mg/Ni-Schicht läßt sich an der Abbildung 8.2 erkennen. Hier wurden zwei Proben mit Parametern hergestellt, die identisch sind, abgesehen von der Sputterzeit. Diese beträgt 9 und 11 Minuten, was einen Schichtdickenunterschied von etwa 12 nm entspricht. Die zeitabhängige Messung der Transmission erfolgte bei einer festen Wellenlänge von 1800 nm, da hier die größten Differenzen in der Transmissionsrate zwischen metallischem und wasserstoffabsorbierten transparenten Zustand zu erwarten sind (Abb. 8.1). Der Wasserstoff wird auch hier in 4%-iger Mischung mit Argon hergestellt. Die Probe mit der dünneren Mg/Ni-Schicht (schwarze Kurve, Schichtdicke ca. 54 nm) zeigt eine deutlich schnellere Schaltzeit, d.h. sie erreicht in kürzerer Zeit 90% ihres maximalen Transmissionsunterschieds. Die Kurve der Probe mit der dickeren Mg/Ni-Schicht (rote Kurve, Schichtdicke ca. 66 nm) verläuft vergleichsweise mit einem flacheren Anstieg. Sie schaltet also langsamer als die dünnere Probe. Dies läßt sich erklären, indem man die Diffusion des Wasserstoffs berücksichtigt. Je dicker die Schicht desto länger benötigt der Wasserstoff um durch sie hindurch zu diffundieren. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch bei der Rückschaltung. Die Probe mit der dickeren MgNi-Schicht benötigt mehr Zeit um nach der einsetzenden Begasung mit Luft wieder in ihren ursprünglichen metallischen Zustand zu gelangen. Die größere Schichtdicke bedingt jedoch gleichzeitig eine größere Differenz in der Transmissionsrate zwischen dem metallischen und dem transparenten Zustand. Zum Teil, da mit wachsender Schichtdicke die Transmission im metallischen Zustand stark sinkt. Td15 zeigt einen Transmissionsunterschied zwischen metallischem und transparenten Zustand von 12,6%, Td18 von 21,5%.

Überraschend erscheint die Tatsache, dass die Probe mit der dickeren Schicht im wasserstoffgesättigten Zustand auch absolut transparenter ist als die mit einer dünneren Beschichtung. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei der Untersuchung der Opto-Sensoren (siehe Ab. 8.8) bei denen die Änderung der Reflektion der Schicht als Messsignal genutzt wird. Hier kommt es bei einer dickeren Schicht im transparenten zu einer sinkenden Reflektion. Da beim Opto-Sensor die Reflektion nicht absolut, d.h. nicht im Vergleich zu einem Reverenzspiegel gemessen wird, läßt sich keine eindeutige Aussage zu diesem Sachverhalt machen. Es ist jedoch nahe liegend, dass es im transparenten Zustand bei wachsender Schicht zu einer Verringerung der Absorption des eingestrahnten Lichtes innerhalb der Schicht kommt.

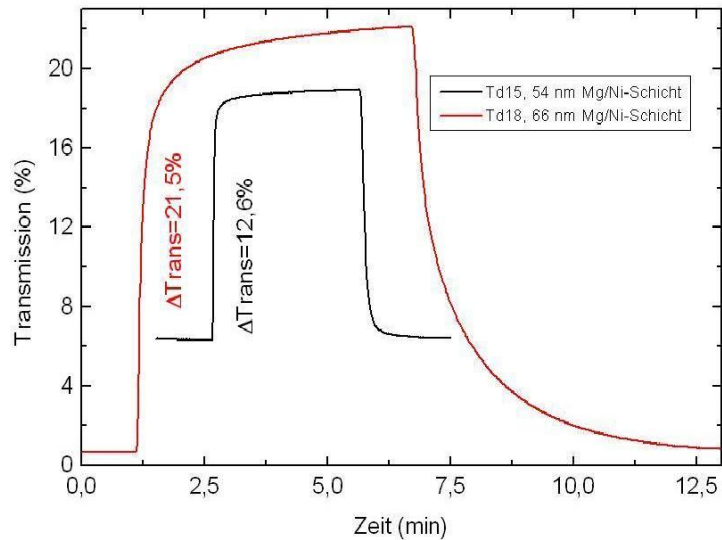


Abbildung 8.2: Transmission zweier Mg/Ni-Pd-Proben mit unterschiedlichen Sputterparametern in der Mg/Ni-Schichtherstellung (9 min, 11 min Sputterzeit) als Funktion der Zeit bei einer festen Wellenlänge von 1800 nm

Abbildung 8.3 zeigt analog zur Abbildung 8.1 das Reflektionsverhalten einer Probe. Im metallischen Zustand steigt die Reflektion monoton mit der Wellenlänge. Bei Begasung mit 4% H₂ in Argon steigt die Reflektion als Funktion der Wellenlänge bis etwa 600 nm und bleibt dann annähernd konstant bis 2500 nm ($R [\%] \approx 18,5\%$).

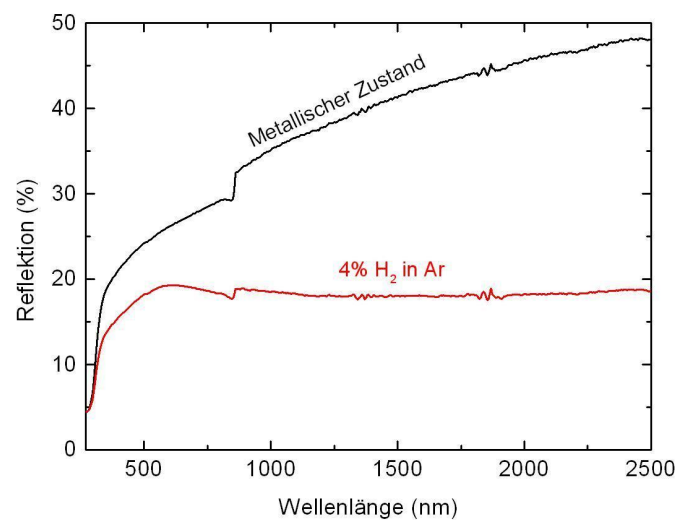


Abbildung 8.3: Reflektion einer Mg/Ni-Pd-Proben als Funktion der Wellenlänge. Ca. 54 nm dicke Mg/Ni-Schicht mit 8nm Pd-Deckschicht.

8.2 Opto-Sensor

Die Eigenschaften des Opto-Sensors, wie Signalhöhe und Ansprechzeit, sind stark abhängig von den Schichtdicken der Systemkomponenten. Auch die Sputterleistung und die damit verbundene Komposition und Morphologie der aktiven Schicht ($\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x$) sowie die im Sputterprozess zugeführte Arbeitsgasmenge haben einen Einfluß auf das Verhalten der Sensoren. Beim Opto-Sensor wird die Änderung der Reflektion des Mg/Ni-Pd Schichtsystems bei Aufnahme von Wasserstoff ausgenutzt (siehe Abschnitt 7.2.2).

Abbildung 8.4 zeigt das mehrmalige Schalten zwischen metallischem Zustand (Spannung am Detektor 8,56 V) und dem transparenten, weniger reflektierenden Zustand (Spannung am Detektor 6,12 V). Die Spannungsdifferenz zwischen den Zuständen beträgt 2,44 V. Die Absorption des Wasserstoffs senkt das Reflektionsvermögen der Schicht (siehe Abb. 8.3) und es wird ein geringerer Anteil des Lichts aus der GaAs-Diode zum NPN-Detektor reflektiert dadurch sinkt die Spannung, die daran abfällt. Die Reaktion, die wie zuvor so auch im folgenden immer als Schaltung bezeichnet wird, findet durch die Begasung des Sensors mit 4% Wasserstoff in Argon (transparenter, gering reflektierender Zustand), bzw. die Rückschaltung mit synthetischer Luft (metallischer Zustand) statt. Die Abbildung 8.4 legt außerdem zum einen die Reversibilität des Prozesses und zum anderen dessen Reproduzierbarkeit dar.

Die Herstellungsparameter des Sensors finden sich am Ende des Abschnitts.

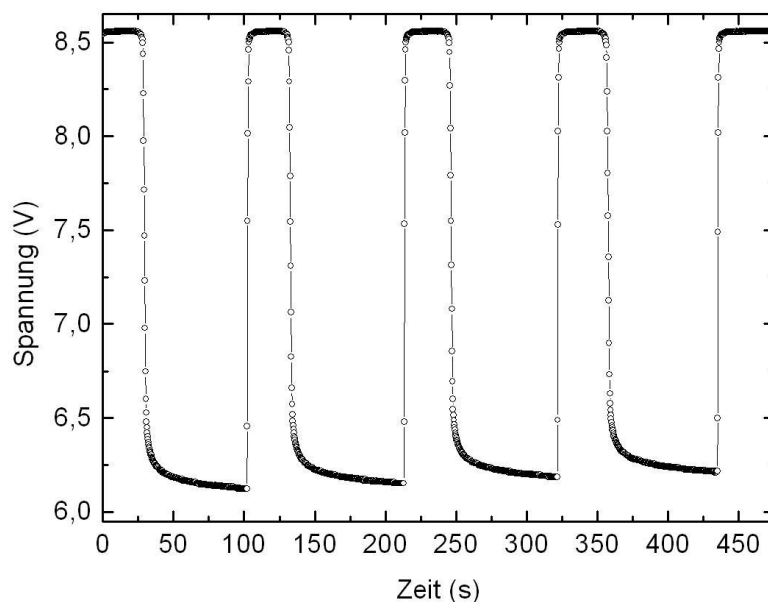


Abbildung 8.4: Mehrmalige Schaltung eines Opto-Sensors zwischen 4% H_2 in Argon und synthetischer Luft

Abbildung 8.5 zeigt die auf eins normierte Schaltung zwischen dem metallischen Zustand und dem Zustand bei 4% Wasserstoff in Argon (schwarze Kurve). Der Sensor erreicht 90% des Wasserstoffsättigungsniveaus bei 4% H₂ innerhalb von 10 Sekunden. Die jeweils benötigte Zeit um 90% eines Sättigungsniveaus zu erreichen, wird als t_{90} bezeichnet. Bei der 10-sekündigen Schaltzeit muß jedoch noch berücksichtigt werden, dass diese aus der Zeit zwischen der Schaltung des Ventils (rote Kurve) und dem Erreichen der 90% des Sättigungsniveaus hervorgeht. Es handelt sich dabei daher nicht um die reine Ansprechzeit des Sensors, da hier zusätzlich noch die Zeit, die das Argon-Wasserstoffgemisch benötigt um die Strecke vom Ventil bis zur Messkammer zurückzulegen, eingerechnet wird. Die tatsächliche Ansprechzeit des Sensors liegt damit unter 10 Sekunden. Die Desorption des Wasserstoffs durch den Sensor erfolgt doppelt so schnell wie dessen Absorption. Dies ist an der beschleunigten Rückschaltung ($t_{90}(\text{Rück}) \leq 5$ s) zu erkennen.

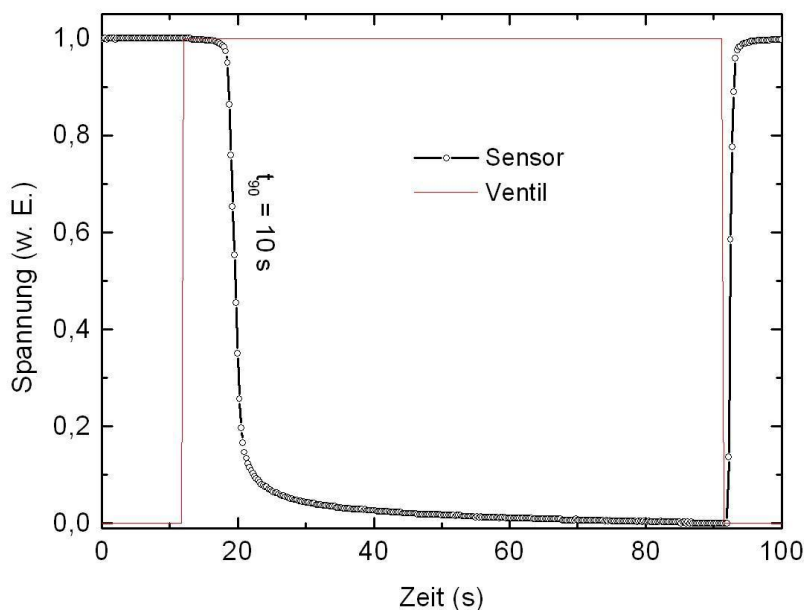


Abbildung 8.5: Schwarze Kurve: Auf eins normierte Sensor-Schaltung zwischen Luft (metallischem Zustand) und 4% H₂ in Argon (transparenter Zustand); Rote Kurve: Schaltung des Wasserstoff-Argon Ventils (Ventil 2, siehe Abschnitt 8.2.3).

Doch sowohl Schaltzeit als auch der Hub, d.h. die Größe der Differenz zwischen metallischem Niveau (bei Luft gemessene Detektorspannung) und wasserstoffgesättigtem Niveau (bei Wasserstoff-Argon-Atmosphäre gemessene Detektorspannung), hängen von der Was-

serstoffkonzentration ab. In Abbildung 8.6 läßt sich eindeutig ein Unterschied zwischen den einzelnen Wasserstoffkonzentrationen erkennen. Wie zu erwarten, nähert sich das Sättigungsniveau bei abnehmender Wasserstoffkonzentration immer mehr dem metallischen an. Mit sinkendem Wasserstoffpartialdruck wird weniger Wasserstoff vom Schicht-System absorbiert und somit bildet ein geringerer Anteil der Magnesiumatome im Schichtsystem eine transparente Verbindung (siehe Abschnitt 4.2.2). Bei geringeren Wasserstoffpartialdruck sinkt auch die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoff in das Schichtsystem, wodurch sich die Ansprechzeit des Sensors erhöht.

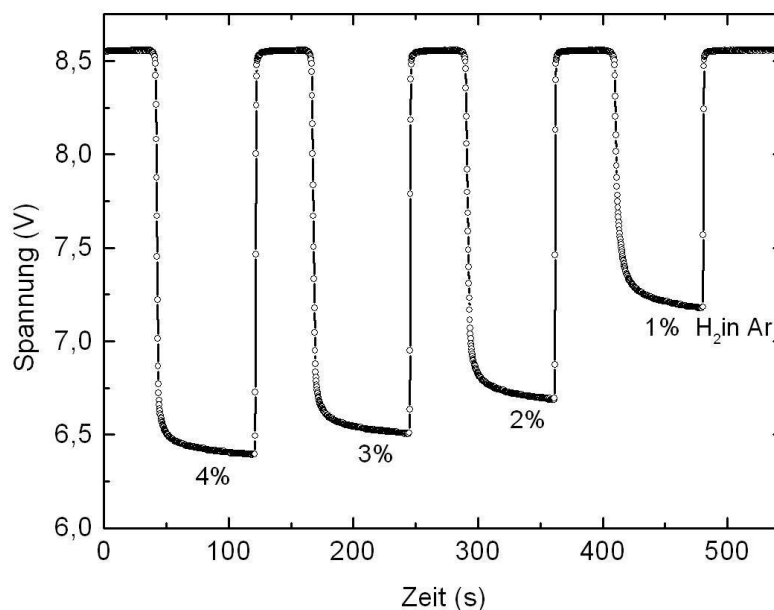


Abbildung 8.6: Sensor-Schaltung zwischen Luft und 1 bis 4% H_2 in Ar

Der Hub zeigt einen asymptotischen Anstieg (Abb. 8.7(a)) während die Schaltzeit einen exponentiellen Abfall mit steigendem Wasserstoffgehalt zeigt (Abb. 8.7(b)). Das hat zur Folge, dass sich kleine Wasserstoffkonzentrationen besser differenzieren lassen, wobei gleichzeitig das zeitliche Schaltverhalten darunter leidet.

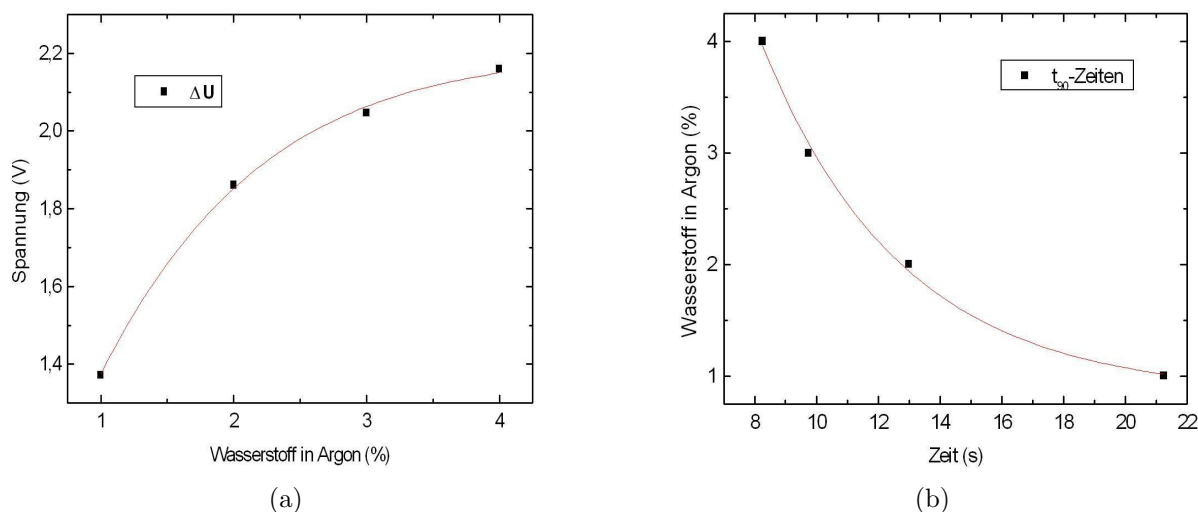


Abbildung 8.7: (a) *Asymptotischer Anstieg des Hubs beim Opto-Sensor zwischen 1 bis 4% H_2 in Ar*; (b) *Exponentieller Abfall der Schaltzeit zwischen 1 bis 4% H_2 in Ar*

Die Herstellungsparameter des zuvor betrachteten Sensors sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 1: Herstellungsparameter des Opto-Sensors

	Basisdruck [Pa]	Prozessdruck [Pa]	Argonfluss [sccm/min]	Leistung [Watt]	Komposition	Schichtdicke [nm]
MgNi	$4,5 \cdot 10^{-4}$	1,4	40	50	Ni/Mg=0,83	21
Pd	$4,3 \cdot 10^{-4}$	0,6	50	300	rein	8

Geringste Änderungen an diesen Parametern führen bereits zu Veränderungen der Sensor-Eigenschaften. Ein Unterschied in der Schichtdicke der Mg-Ni-Schicht bewirkt eine Änderung der Schaltzeit und des Hubs. Mit zunehmender Schichtdicke geht die Schaltung zwischen metallischem und transparenten Zustand langsamer vonstatten, da damit die Diffusionsstrecke des Wasserstoffs innerhalb des Sensors wächst. Gleichzeitig steigt jedoch mit der Schichtdicke auch der Hub des Sensorsignals, da nun mehr Material vorhanden ist, das seinen Zustand von metallisch in transparent ändern kann.

Der Schichtdickenunterschied zwischen den Sensoren o1 und o2 deren Schaltverhalten in Abbildung 8.8 gezeigt ist, beträgt etwa 6 nm. Der Zuwachs der Schichtdicke um 6 nm hat zur Folge, dass sich die Schaltzeit (t_{90}) von unter 1 Sekunde (o1) auf 18 Sekunden erhöht (o2). Ebenso steigt der Hub (ΔU) von 2,8 Volt auf 4,1 Volt. Außerdem verändert sich das

Verhältnis zwischen der Schaltzeit und der Schaltzeit der Rückschaltung, also der Zeit die zur Desorption des Wasserstoffs benötigt wird. Der Sensor mit der geringeren Schichtdicke (Mg-Ni-Schichtdicke 21 nm) weist annähernd gleiche Hin- und Rückschaltzeiten auf, während die Rückschaltzeit des Sensors mit der dickeren Schicht (Mg-Ni-Schichtdicke 27 nm) deutlich über der Hinschaltzeit liegt, was der flachere Anstieg der schwarzen Kurve (Abb. 8.8) verdeutlicht. Damit liegt es nahe, dass nicht nur das Absorptionsverhalten des Sensors schichtdickenabhängig ist, sondern auch das Desorptionsverhalten.

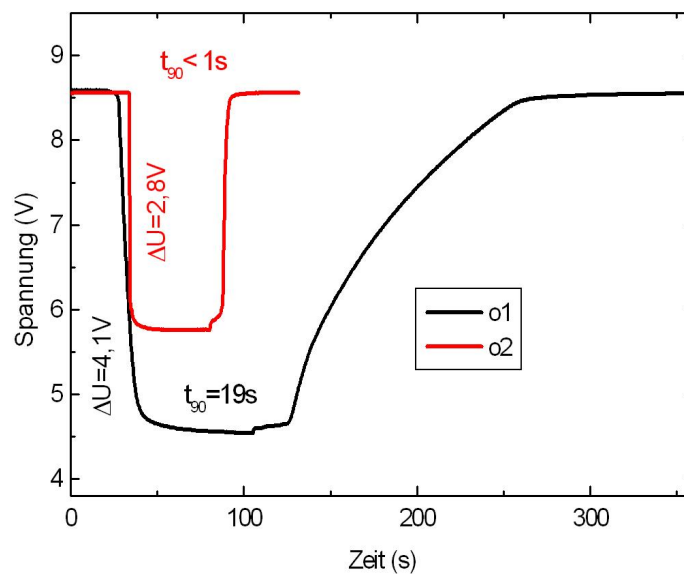


Abbildung 8.8: Schaltung zweier Sensoren zwischen metallischem Zustand und transparenten Zustand bei 4% H_2 in Ar. Die Mg-Ni-Schichtdicken betragen in etwa 21 nm (rote Kurve) und 27 nm (schwarze Kurve).

8.3 Elektro-Sensor

Beim Elektro-Sensor wird anders als beim Opto-Sensor nicht die Veränderung einer optischen Eigenschaft des Mg/Ni-Pd Schichtsystems bei Kontakt mit Wasserstoff ausgenutzt, sondern die seines elektrischen Widerstands. Dabei fließt ein konstanter Strom von 10 mA durch den Sensor und es wird die Spannung gemessen, die über dem Sensor abfällt (siehe Abschnitt 8.2.4). Alle Messungen erfolgen bei Raumtemperatur.

Abbildung 8.9 zeigt mehrmaliges Schalten zwischen dem metallischen Zustand (0,952 V)

und dem mit 4% Wasserstoff gesättigten transparenten Zustand (1,147 V). Der Sensor ändert seinen Widerstand von $95,2 \Omega$ in einer Luftatmosphäre zu $114,7 \Omega$ in einer 4%-igen Wasserstoffatmosphäre. Mit gegebenem ΔU von 0,195 V bei einem Strom von 10 mA ergibt sich die Widerstandsänderung ΔR zu $19,5 \Omega$. Durch Wasserstoffzugabe erhöht sich der Widerstand des Mg/Ni-Pd Schichtsystems. Die Schaltung ist reversibel und die Signalhöhe innerhalb des gemessenen Zeitraums reproduzierbar. Die Herstellungsparameter des Elektro-Sensors befinden sich in Tabelle 2.

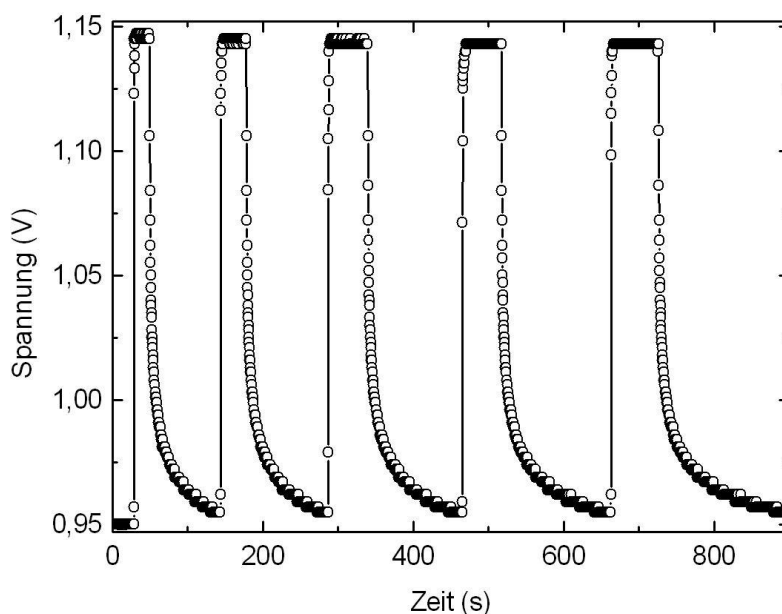


Abbildung 8.9: *Mehrmalige Schaltung eines Elektro-Sensors zwischen 4% H_2 in Argon und synthetischer Luft*

Abbildung 8.10 zeigt die normierte Schaltung zwischen Luft (0 V) und 4% Wasserstoff in Argon (1 V) und das Signal des entsprechenden Ventils (rote Kurve). Die Schaltzeit (t_{90}) des Elektro-Sensors liegt bei einer Sekunde. Auch hier bezieht sich diese Angabe nicht nur auf die reine Ansprechzeit des Sensors, sondern zusätzlich auch auf die Zeit, die das Gasgemisch bis zur Messkammer benötigt. Daher liegt die tatsächliche Schaltzeit des Elektro-Sensors deutlich unter einer Sekunde. Anders als beim Opto-Sensor ist jedoch die zur Absorption benötigte Zeitspanne kürzer als die der Desorption (Vergl. Abb. 8.5). Da alle Herstellungsparameter der Sensoren abgesehen von deren Schichtdicke identisch sind liegt es nahe, dass hier die Ursache für das unterschiedliche Verhalten zu suchen ist. Bei sinkender Schichtdicke gehen anteilig mehr Wasserstoffatome an der Mg/Ni-Pd Grenzschicht bzw. Mg/Ni Oberfläche eine Bindung ein als im Mg/Ni Volumen. Ist die

Bindungsenergie des Wasserstoffs an dieser Grenzschicht höher als im Mg/Ni Volumen, dann könnte die Verschiebung der Anteile zwischen Oberflächenbindungen und Bindungen im Volumen die Veränderung im Absorptions- und Desorptionsverhalten begründen. Außerdem fließt beim Elektro-Sensor ein Strom durch die Sensorschicht, wohin gegen der Opto-Sensor von solchen äußeren Einflüssen, die durch die Messung erfolgen, unberührt bleibt, da davon auszugehen ist, dass die Emission der Diode keinen nennenswerten Einfluß auf die Schichteigenschaften hat. Ob und welchen Einfluß der durch den Sensor fließende Strom auf die Absorption und Desorption des Wasserstoffs hat, ist bis jetzt ungeklärt, da bis zu diesem Entwicklungsstand des Sensors solche Untersuchungen nicht maßgeblich sind.

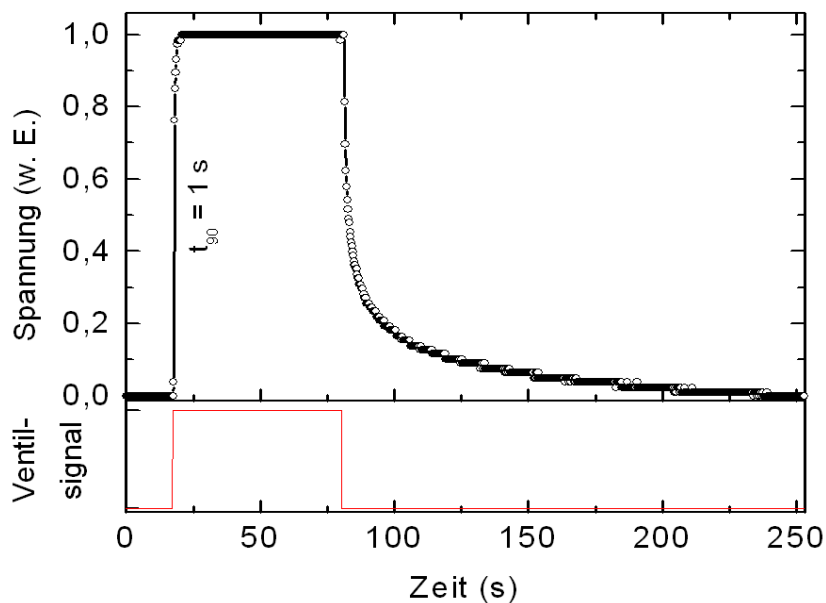


Abbildung 8.10: Normierte Schaltung eines Elektro-Sensors zwischen 4% H_2 in Argon und synthetischer Luft (schwarze Kurve). Signalkurve der Ventilschaltung (rote Kurve).

Ähnlich wie beim Opto-Sensor läßt sich beim Elektro-Sensor zwischen einzelnen Wasserstoffkonzentrationen unterscheiden. Abbildung 8.11 zeigt die Schaltung zwischen Luft und 4 bis 1% Wasserstoff in Argon.

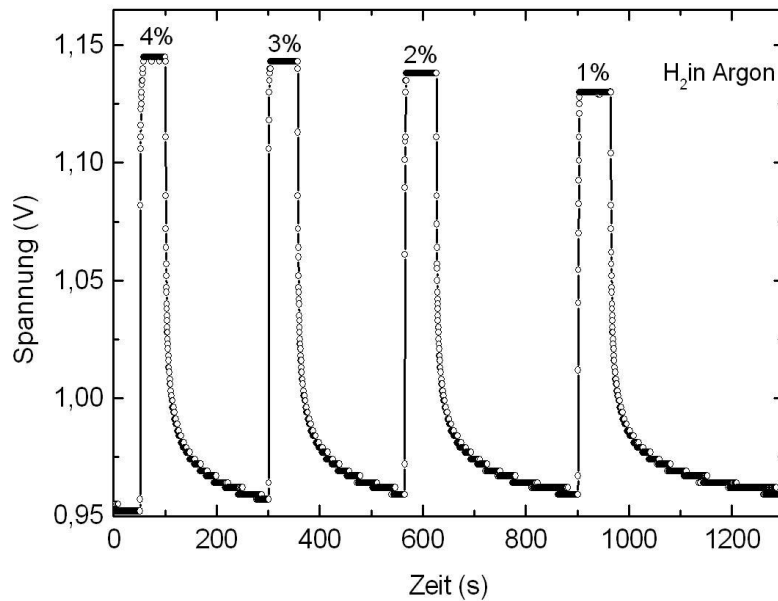


Abbildung 8.11: *Sensor-Schaltung zwischen Luft und 1 bis 4% H₂ in Ar*

Der Absolutwert des Hubs nimmt mit der Wasserstoffkonzentration ab und die Sensorschicht wird, wie zu erwarten, mit abnehmendem Wasserstoffgehalt metallischer und daher leitfähiger. Auch hier ist eine größere Differenz im Hub hin zu kleineren Konzentrationen zu erkennen, geringere Konzentrationen von Wasserstoff lassen sich besser differenzieren. Deutlicher wird dies in Abbildung 8.12. Hier ist die Differenz des Widerstands zwischen dem metallischen und dem mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen gesättigten Zustand aufgetragen gegen den Wasserstoffgehalt im Gasgemisch. Die Widerstandsdifferenz nähert sich mit wachsendem Wasserstoffanteil asymptotisch einem Grenzwert an, der durch den hundertprozentigen Wasserstoffgehalt bestimmt wird.

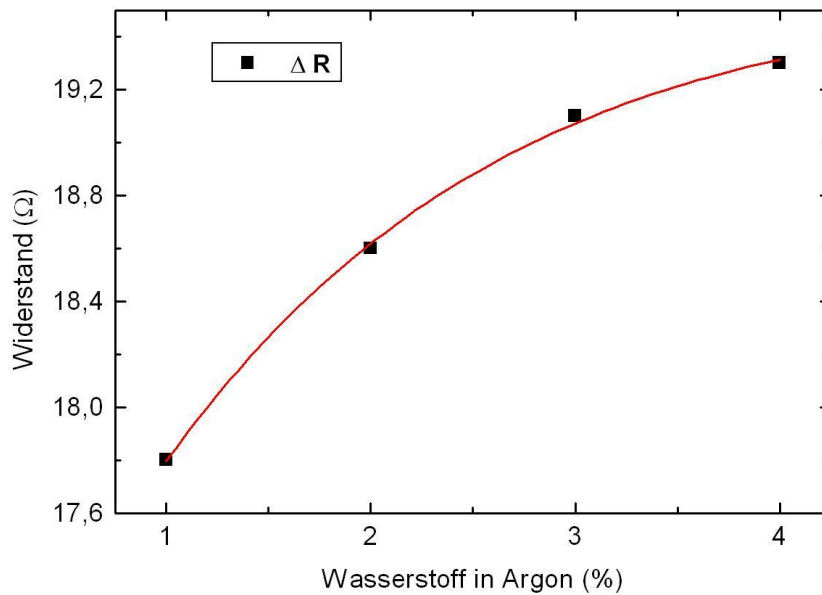


Abbildung 8.12: Widerstandsänderung zwischen Luft und 1 bis 4% H_2 in Ar

Der direkte Vergleich zwischen Elektro- (Abb. 8.13) und Opto-Sensor (Abb. 8.7(a)) zeigt, dass die Spannungsdifferenzen bei den unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Sowohl beim Opto- als auch beim Elektro-Sensor nimmt der Hub mit wachsendem Wasserstoffanteil zu. Der Zuwachs des Hubs sinkt jedoch mit prozentualem Anteil des Wasserstoffs. Die Schaltzeiten für die verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen sind annähernd identisch, d.h. die Schaltung weist im Gegensatz zu der des Opto-Sensors keine sichtbare Verlangsamung bei sinkendem Wasserstoffgehalt auf.

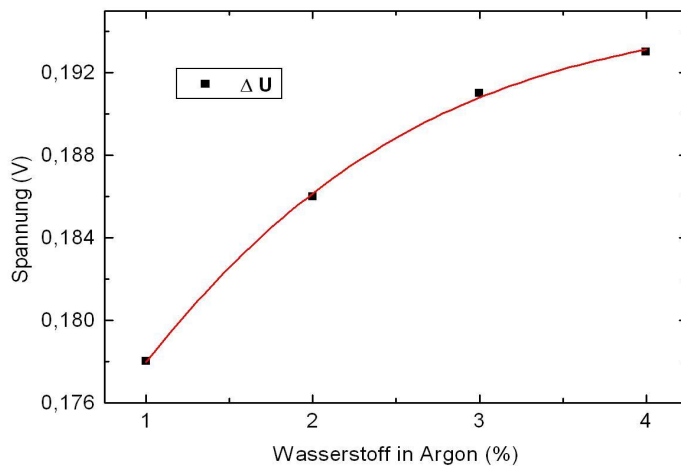


Abbildung 8.13: *Asymptotischer Anstieg des Hubs beim Elektro-Sensor zwischen 1% und 4% H_2 in Ar*

Sowohl im metallischen als auch im wasserstoffgesättigten Zustand weist das Mg/Ni-Pd Schichtsystem einen Ohmschen Widerstandsverlauf auf (Abb. 8.14). Der Widerstand für beide Zustände ist konstant und der Spannungsabfall über den Sensor ist proportional zum Strom. Die Widerstandszunahme des wasserstoffgesättigten Zustands (rote Kurve), hier mit 4% Wasserstoff in Argon, im Vergleich zum metallischen Zustand (schwarze Kurve) ist es, die die Detektion des Wasserstoffs ermöglicht.

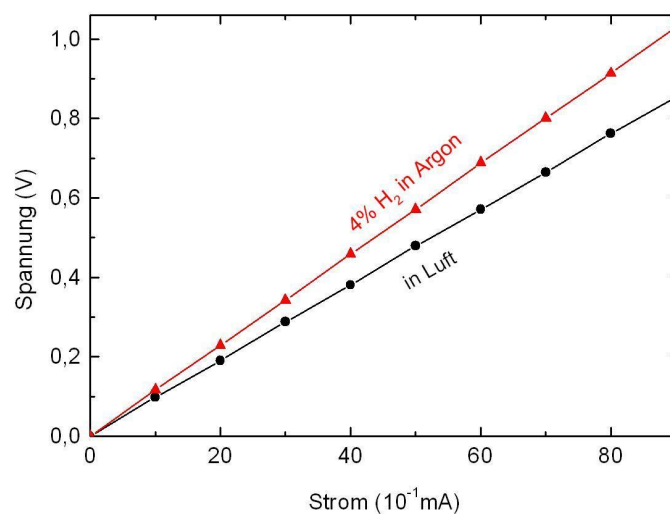


Abbildung 8.14: *Widerstandsmessung des Sensors unter Luft- (schwarze Kurve) und unter 4% H_2 -Atmosphäre (rote Kurve)*

Durch den linearen Zuwachs der Spannungsdifferenz zwischen den Zuständen läßt sich der Hub des Sensors linear mit der Stromstärke steigern. Es muß jedoch bedacht werden, dass die Wärmeleistung die am Sensor erfolgt, quadratisch mit dem Strom und einfach mit dem Widerstand steigt. Die Stromstärke sollte daher abhängig von dem Widerstand des Sensors einen gewissen Wert nicht übersteigen, da dies zu einer massiven Erwärmung des Sensors führt.

Die Herstellungsparameter des Elektro-Sensors sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen. Die zuvor betrachteten Abbildungen wurden anhand eines mit diesen Parametern produzierten Sensors erstellt.

Tabelle 2: Herstellungsparameter des Elektro-Sensors

	Basisdruck [Pa]	Prozessdruck [Pa]	Argonfluss [sccm/min]	Leistung [Watt]	Komposition	Schichtdicke [nm]
MgNi	$3,5 \cdot 10^{-4}$	1,1	40	50	Ni/Mg=0,81	12
Pd	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,6	50	300	rein	5

Wie schon beim Opto-Sensor so führen auch beim Elektro-Sensor geringste Abweichungen in den Parametern zu Veränderungen in den Sensor-Eigenschaften. Anders als beim Opto-Sensor führt eine größere Schichtdicke nicht zu einem größeren sondern einem kleineren Hub. Der Widerstand wird im metallischen Zustand mit wachsender Sensorschichtdicke kleiner und gleichzeitig auch die Differenz der über die Probe abfallenden Spannung zwischen metallischem und wasserstoffgesättigten Zustand. ΔR bzw. ΔU ist abhängig vom Widerstand bzw. der über den Sensor abfallenden Spannung. Wie schon beim reinen Palladium scheint das Verhältnis R/R_0 , also das Verhältnis zwischen dem Widerstand im wasserstoffgesättigten Zustand (R) und im metallischen Zustand (R_0), bei einem bestimmten Wasserstoffanteil eine Konstante zu sein.

Sensoren deren Schaltungen in Abbildung 8.15(a) und 8.15(b) dargestellt sind, unterscheiden sich nur durch die Dicke ihrer Mg/Ni-Schicht. Dieser Unterschied in der Schichtdicke (ca. 2 nm) führt zu einem Unterschied im Widerstand von 118 Ω . Abbildung 8.15(a) zeigt die Schaltung des Sensors mit der geringeren Mg/Ni-Schichtdicke (ca. 10 nm) und den durch den höheren Widerstand bedingten größeren Hub (0,42 V) zwischen Luft und 4% H_2 . Abbildung 8.15(b) die des Sensors mit größerer Mg/Ni-Schichtdicke (ca. 12 nm) und kleinerem Hub (0,28 V).

Die Schaltzeiten für die Hinschaltung sind für beide Sensoren und auch für alle aufgetragenen Konzentrationen an Wasserstoff (4 - 1%) nahe zu identisch ($t_{90} < 1s$). Doch auch hier zeigt sich, dass mit abnehmender Schichtdicke die Zeit, die der Sensor zur Rückschaltung in seinen metallischen Zustand benötigt, steigt, d.h. die Desorptionsphase verlängert sich.

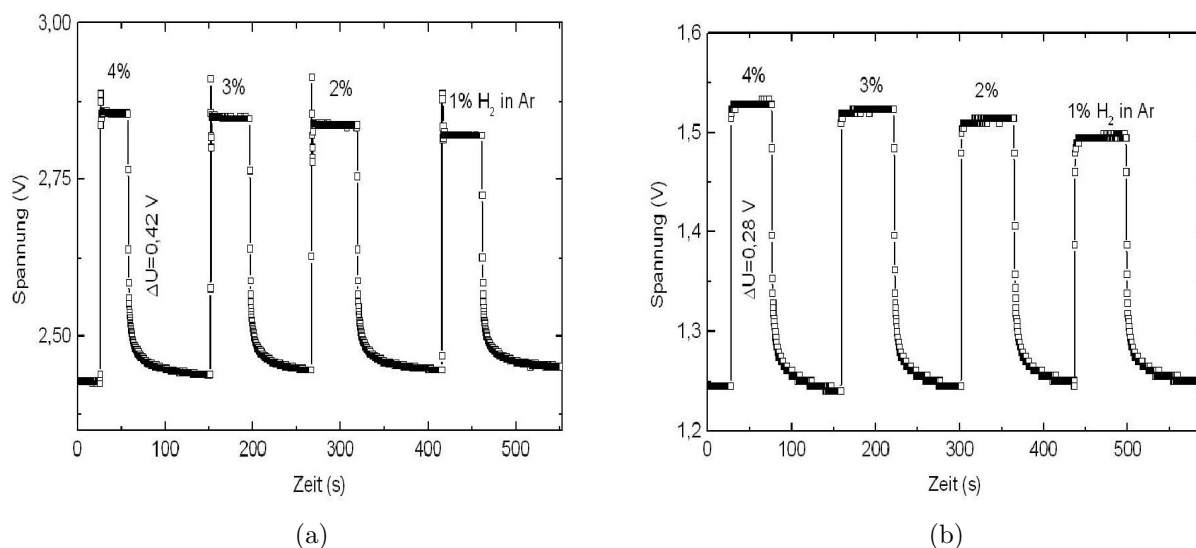


Abbildung 8.15: (a) Schaltung zwischen Luft und 1% und 4% H_2 in Ar. MgNi-Schichtdicke 10 nm und 4 nm Palladium-Deckschicht.; (b) Schaltung zwischen Luft und 1% und 4% H_2 in Ar. MgNi-Schichtdicke 12 nm und 4 nm Palladium-Deckschicht.

Vergleicht man Opto-Sensor und Elektro-Sensor so stellt sich heraus, dass der Opto-Sensor eine längere Schaltzeit aufgrund seiner größeren Schichtdicken besitzt. Die Ansprechzeiten der beiden Sensortypen differieren jedoch bei weitem nicht so sehr wie ihre Schaltzeiten. Mit Ansprechzeit ist hier die Zeit gemeint, die ein Sensor benötigt bis er eine Reaktion zeigt. Die Ansprechzeit des Opto-Sensors bei 4% Wasserstoff in Argon liegt maximal bei 5 Sekunden, die des Elektro-Sensors weit unter einer. Der Opto-Sensor hat trotz seiner langsameren Schalt- und Ansprechzeit auch Vorteile gegenüber dem Elektro-Sensor, denn bei der optischen Detektierung ist keine elektrische Versorgung im wasserstoffhaltigen Volumen nötig. Dies bewirkt zum einen, dass auch bei höheren Wasserstoffkonzentrationen keine Explosionsgefahr besteht und zum anderen können keine Veränderungen an dem Schichtsystem selbst durch den ständigen Stromfluß, der beim Elektro-Sensor vorhanden ist, entstehen.

Betrachtet man es von der technischen Seite, so benötigt man beim Elektro-Sensor nur den eigentlichen Sensor zur Detektion, wohingegen beim Opto-Sensor zusätzlich noch eine Lichtquelle und ein Lichtdetektor notwendig sind. Die Größe des Messaufbaus, die daraus resultiert, kann aber um etliches verkleinert werden, da der Sensor an sich nur die Größe des Lichtpunktes der Diode haben muß.

Sowohl Elektro-Sensor als auch Opto-Sensor zeigen in Anbetracht des Forschungsstands gute Ergebnisse. Beide Systeme sind dazu in der Lage Wasserstoff zu detektieren und

Konzentrationen bis zu 4% Wasserstoff konzentrationsabhängig zu unterscheiden. Mit Schaltzeiten unter 10 Sekunden können sie, was dies betrifft durchaus jetzt schon mit bereits kommerziell erhältlichen Systemen zur Wasserstoffdetektion konkurrieren.

9 Sensoreignung reinen Palladiums

*Wenn man die Natur einer Sache durchschaut hat,
werden Dinge berechenbar.*

Blade

In diesem Abschnitt wird die Eignung reinen Palladiums als sensorische Schicht zur Wasserstoffdetektion untersucht. Da auch Palladium seine optischen und elektrischen Eigenschaften unter dem Einfluß von Wasserstoff verändert, ist es vorweg nicht eindeutig bestimmt, ob tatsächlich die Mg/Ni-Schicht entscheidend ist für die Wasserstoffdetektion. Um dies zu klären wurden Sensorproben mit Palladium in unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt. Abgesehen von der Schichtdicke tritt keinerlei Variation der Parameter auf und im übrigen sind die Herstellungsparameter identisch mit denen der Produktion der Pd-Deckschicht der Sensoren.

9.1 Palladium-Opto-Sensor

Um die Sensoreigenschaften von Palladium zu bestimmen und gleichzeitig auszuschließen, dass die zuvor betrachteten Änderungen in der Reflektion des Schichtsystems nicht nur durch die Palladiumdeckschicht verursacht werden, wird zunächst eine Palladiumschicht mit einer Schichtdicke von etwa 8 nm untersucht. Diese Schichtdicke entspricht der der Palladiumdeckschicht beim Opto-Sensor (siehe Tab.1).

Abbildung 9.1 zeigt das mehrmalige Schalten zwischen metallischem ($U=8,55$ V) und transparenten Zustand ($U=8,057$ V) bei 4% Wasserstoff in Argon. Das Signal ist stabil und reproduzierbar. Der Hub (ΔU) liegt mit 0,49 V allerdings deutlich unter dem des Opto-Sensors mit 2,44 V.

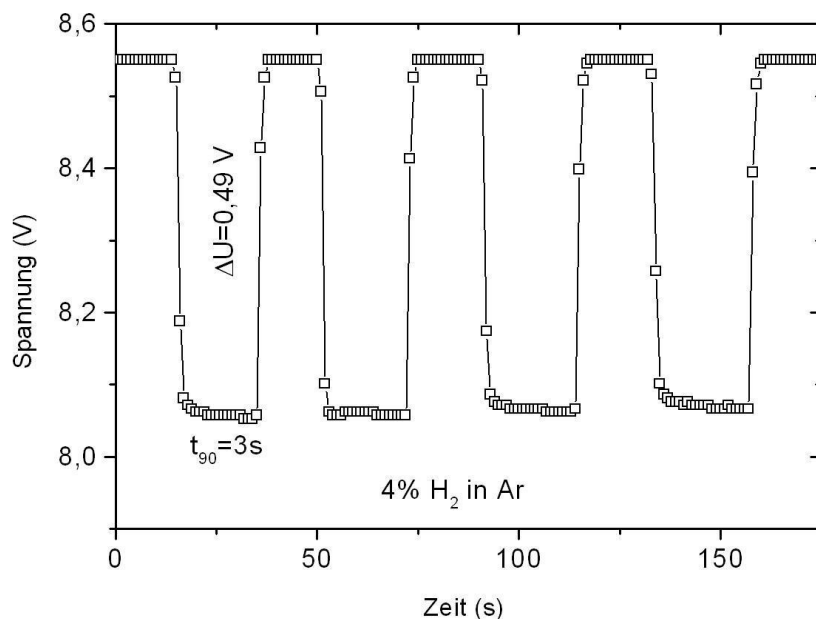


Abbildung 9.1: Mehrmaliger Schaltvorgang einer 8 nm dicken Pd-Schicht zwischen Luft und 4% H₂ in Ar

Auch bei größeren Schichtdicken nimmt der Hub nicht wie beim Sensorschichtsystem zu (Abb. 9.2). Die reine Palladiumschicht verhält sich kontrovers zum Mg/Ni-Pd-Schichtsystem, denn anders als bei diesem sinkt der Hub mit wachsender Schichtdicke (vergl. Abb. 8.8). Das Reflektionsvermögen der Pd-Schicht im wasserstoffgesättigten Zustand sinkt bei dickeren Schichten vergleichsweise weniger als bei dünneren Schichten, damit verringert sich der Hub der Schaltung. Die Annahme liegt nahe, dass auch im wasserstoffgesättigten Zustand bei dickeren Schichten die Transmission der Schicht sinkt zu Gunsten einer steigenden Reflektion.

Abbildung 9.2 zeigt die mehrmalige Schaltung einer ca. 16 nm dicken Palladiumschicht zwischen dem metallischen Zustand ($U = 8,608 \text{ V}$) und dem mit 4% Wasserstoff in Argon gesättigten Zustand ($U = 8,594 \text{ V}$). Die Spannungsdifferenz zwischen den Zuständen, die die Veränderung der Reflektion wiedergibt, beträgt $0,014 \text{ V}$ und damit nur noch $1/35$ der halb so dicken Palladiumschicht. Die Spannungsdifferenz liegt nahe an der möglichen Auflösung von 5 mV .

Die Schaltzeit zwischen den Zuständen nimmt aufgrund des längeren Diffusionswegs durch die größere Schichtdicke von 3 auf 5 Sekunden zu. Sie liegt in beiden Fällen wesentlich unter der des Opto-Sensors, was auf die geringere Schichtdicke zurückzuführen ist.

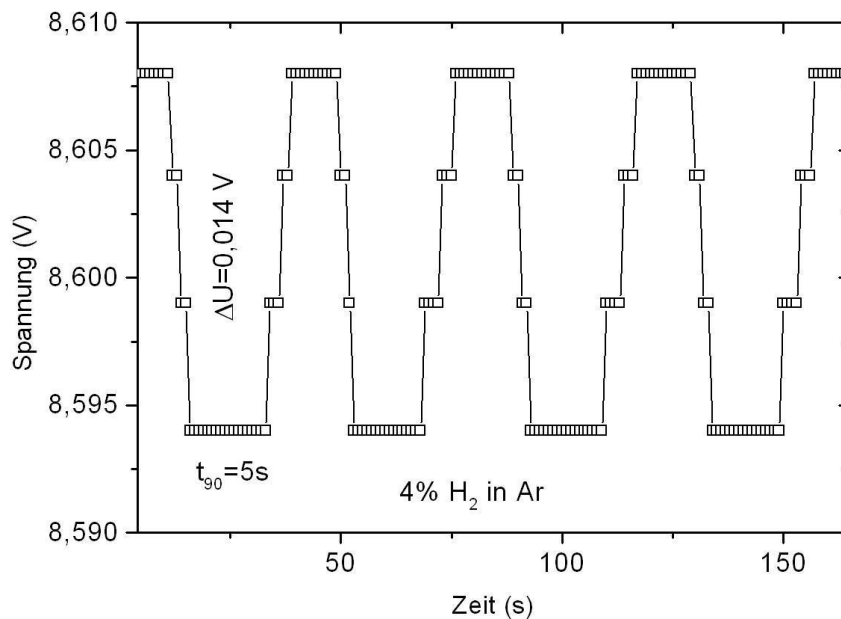


Abbildung 9.2: Mehrmaliger Schaltvorgang einer 16 nm dicken Pd-Schicht zwischen Luft und 4% H₂ in Ar

Die Differenzierung zwischen einzelnen Wasserstoffkonzentrationen ist bei beiden Schichtdicken möglich (Abb. 9.3(a) und 9.3(b)), stößt aber im Falle der 16 nm dicken Schicht bei 1%-iger Wasserstoffkonzentration an die Grenzen der möglichen Auflösung des Messprogramms (Abb. 9.3(b)). Auch beim reinen Palladium spiegelt sich der asymptotische Anstieg des Hubs bei steigender Wasserstoffkonzentration wieder, der bereits beim Sensorschichtsystem beobachtet wurde (Vergl. Abb. 8.6 und 8.7(a)).

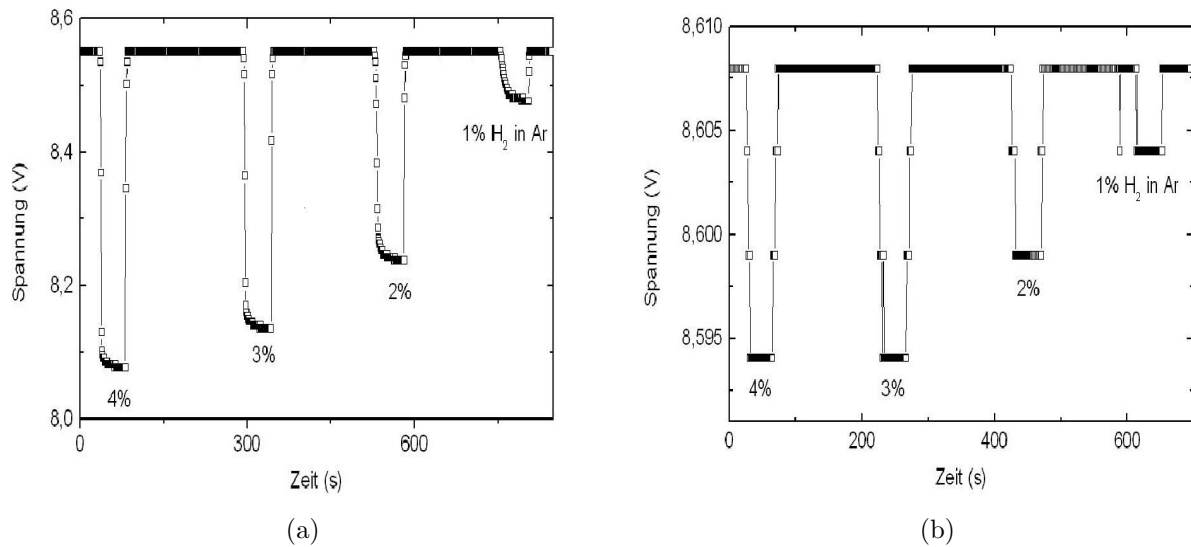


Abbildung 9.3: (a) Schaltung zwischen Luft und 1 bis 4% H₂ in Ar. Palladiumschichtdicke ca. 8 nm.; (b) Schaltung zwischen Luft und 1 bis 4% H₂ in Ar. Palladiumschichtdicke ca. 16 nm.

Vergleicht man die Eigenschaften des Opto-Sensors mit denen der reinen Palladiumschicht wird deutlich, dass die Palladiumschicht bestenfalls zu den Sensoreigenschaften des Systems beitragen kann, sie aber keinesfalls allein von ihm getragen werden. Zusätzlich muß noch beachtet werden, dass alle Sensoren gleich ob Opto-Sensor oder reines Palladium von der Substratseite her von der Diode beleuchtet werden, d.h. beim Opto-Sensor wird von der Mg/Ni-Schichtseite her eingestrahlt. Daher und weil der Hub der Pd-Schichten deutlich geringer ist als der des Opto-Sensors, muß die im Opto-Sensor verwendete Mg/Ni-Schicht maßgeblich zu den Schalteigenschaften beitragen.

9.2 Palladium-Elektro-Sensor

Auch im Falle des Elektro-Sensors werden die sensorischen Eigenschaften einer Palladiumbeschichtung untersucht. Es wurden Sensorsubstrate mit unterschiedlichen Palladiumschichtdicken hergestellt. Abgesehen von der Schichtdicke werden keine weiteren Parameter variiert. Alle weiteren Parameter, wie Prozessdruck und Sputterleistung, entsprechen denen die zur Elektro-Sensorherstellung verwendet wurden.

Abbildung 9.4 zeigt das mehrmalige Schalten zwischen metallischem Zustand und dem mit 4% wasserstoffgesättigten Zustand. Die Palladiumbeschichtung hat hier in etwa eine Dicke von 7 nm. Die Palladiumschicht wird bei Absorption von Wasserstoff im Gegensatz

zum Mg/Ni-Pd-Schichtsystem leitfähiger. Da ihr Widerstand abnimmt, sinkt die über den Sensor abfallende Spannung. Das Signal ist instabil und weist eine Drift zu kleineren Widerständen auf. Dies weist darauf hin, dass ein Teil des Wasserstoffs nicht desorbiert wird und im Palladium verbleibt und dort zu einem geringeren Widerstand der Schicht führt. Der Hub zwischen den Zuständen beträgt etwa 0,014 V.

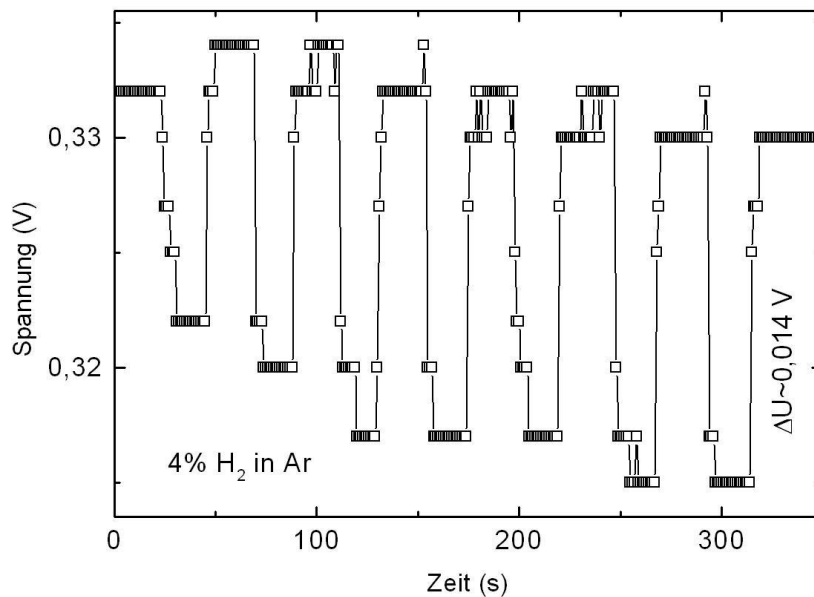


Abbildung 9.4: Mehrmaliger Schaltvorgang einer 7 nm dicken Pd-Schicht (Elektro-Sensor) zwischen Luft und 4% H₂ in Ar

Bei einer 5 nm Pd-Schicht, die der Schichtdicke der Pd-Deckschicht eines Elektro-Sensors entspricht, steigt der Hub auf 0,037 V bei einer Schaltung zwischen metallischem Zustand und mit 4% Wasserstoff gesättigtem Zustand (Abb. 9.5). Dies ist rund 1/5 des Hubs des Elektro-Sensors unter gleichen Bedingungen (siehe Abschnitt 9.3). Insgesamt sind die Palladiumschichten, obwohl sie wesentlich dünner sind, leitfähiger als die Mg/Ni-Schichten, die bei den Elektro-Sensoren den Kontakt zwischen den Elektroden des Sensorsubstrats herstellen. Abbildung 9.5 zeigt jedoch nicht nur die Schaltung zwischen metallischem Zustand und den mit 4% Wasserstoff (in Argon) gesättigten Zustand, sondern auch die zwischen den mit 3, 2 und 1% Wasserstoff gesättigten Zustand. Aufgrund der Drift hin zu kleineren Widerständen ist jedoch keine Unterscheidung möglich.

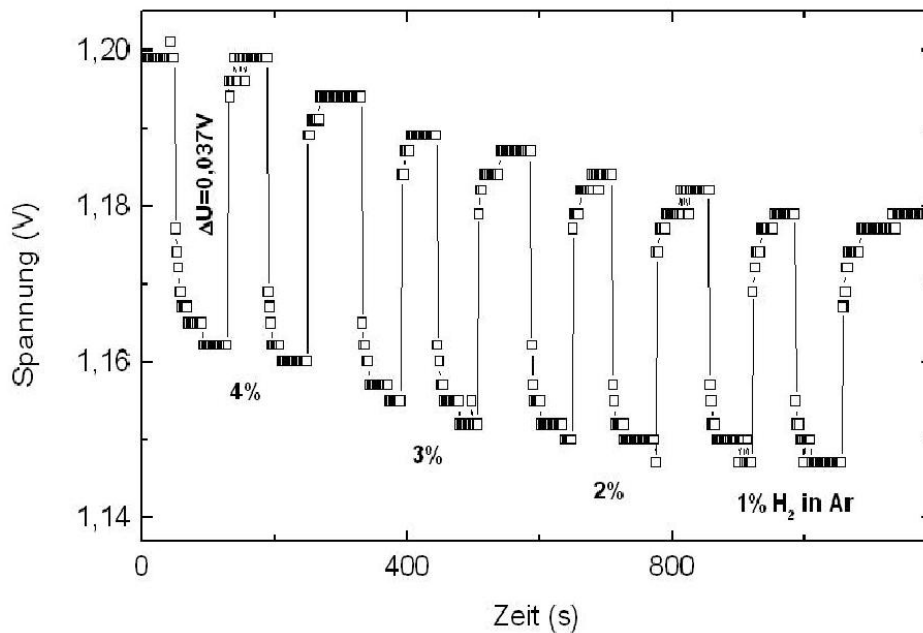


Abbildung 9.5: Mehrmaliger Schaltvorgang einer 5 nm dicken Pd-Schicht (Elektro-Sensor) zwischen Luft und 4% H_2 in Ar

Nach einigen Schaltvorgängen stabilisiert sich das Nullniveau, d.h. der Widerstand des Pd-Sensors in Luftatmosphäre. Die Absorption und Desorption des Wasserstoffs hat sich ausgeglichen. Abbildung 9.6 zeigt die Schaltprozesse eines Pd-Sensors mit einer Palladiumschichtdicke von ca. 7 nm nach dieser Stabilisierungsphase zwischen mehreren Wasserstoffkonzentrationen. Auch hier lässt sich zwischen den Konzentrationen nicht (4 - 2%) oder nur kaum (zwischen 2 und 1%) unterscheiden.

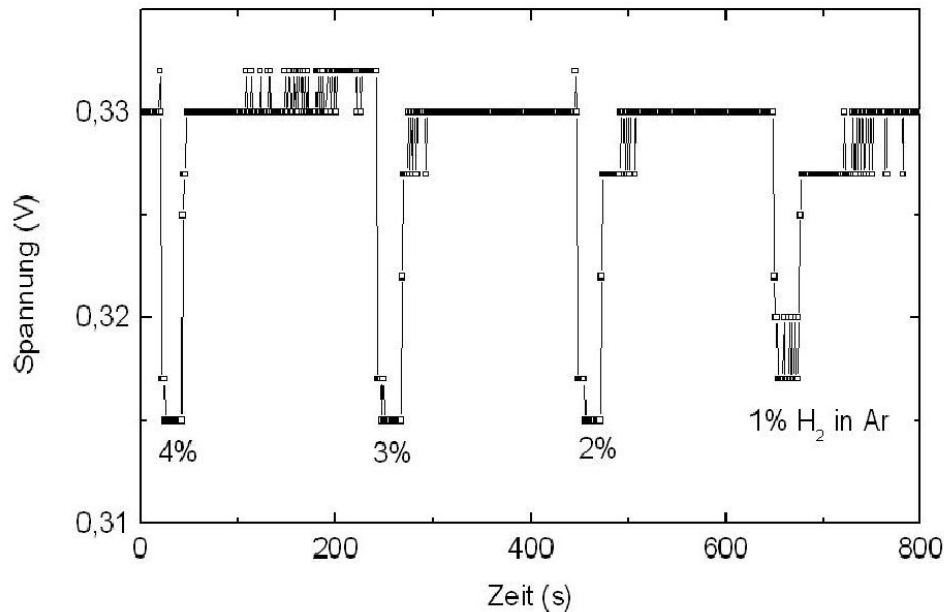


Abbildung 9.6: *Schaltvorgang einer 7 nm dicken Pd-Schicht (Elektro-Sensor) zwischen Luft und 4% bis 1% H₂ in Ar*

Es wurden noch Pd-Sensoren mit dickeren Schichten (Schichtdicke ca. 9 und 14 nm) hergestellt. Diese wiesen bei gleicher Stromstärke von 10 mA kein auswertbares Messsignal auf. Dieses Verhalten war bereits bei den Elektro-Sensoren zu beobachten. Mit wachsender Schichtdicke sinkt der Widerstand der Schicht und damit auch der Hub.

Die reine Palladiumbeschichtung der Sensorsubstrate zeigt eine gegensätzliche Entwicklung im Vergleich zu der Mg/Ni-Schicht. Bei der Pd-Schicht sinkt der Widerstand der Schicht, bei Wasserstoffabsorption bei der Mg/Ni-Schicht hingegen steigt er. Dies allein zeigt, dass die beim Elektro-Sensor auftretenden sensorischen Eigenschaften auf der Mg/Ni-Schicht basieren. Außerdem liegt der Unterschied der Widerstände zwischen dem metallischen und dem wasserstoffgesättigten Zustand beim Palladium deutlich unter dem der Mg/Ni-Schicht, unabhängig von der Art der Widerstandsänderung.

Sowohl für den Opto- als auch für den Elektro-Sensor wurde damit gezeigt, dass deren sensorische Eigenschaften sich maßgeblich auf die Veränderungen der Mg/Ni-Schicht bei Wasserstoffabsorption zurückführen lassen. Abgesehen davon wurde, wie aus anderen Studien bereits bekannt [19], gezeigt, dass Palladium alleine zur Wasserstoffdetektion vergleichsweise ungeeignet ist.

10 Fazit

*Die Neugier steht immer an erster Stelle
eines Problems, dass gelöst werden will.*

Galileo Galilei

Wasserstoff ist sehr leicht flüchtig und aufgrund seiner geringen atomaren Größe ist er sehr diffusionsfreudig. Gleichzeitig verbleibt er, da er leichter als Luft ist, nicht am Boden. In geschlossenen Räumen kann sich daher schnell ein zündfähiges Gemisch bilden. Die Explosionsgrenze von Wasserstoff liegt in Luft bei etwa 4 Vol.%. Luft-Wasserstoffgemische besitzen eine hohe Brand- und Explosionsneigung, daher müssen bei Wasserstoffherstellung, -transport und -verbrauch leistungsfähige Wasserstoffsensorsysteme zur Detektion von Undichtigkeiten zur Verfügung stehen. Bei zunehmendem Bedarf an Wasserstoff als Energieträger besteht auch ein steigender Bedarf an Wasserstoffdetektoren um den sicheren Umgang damit zu gewährleisten.

Aus diesem Grund ging es im Rahmen dieser Diplomarbeit um die Entwicklung eines Wasserstoffsensors basierend auf den elektrischen und optischen Eigenschaften einer Magnesium-Nickel-Gemischs, die zuvor im Gebiet der Sensorik keine Anwendung gefunden hatte.

Die Magnesium-Nickel-Schicht wird über das Radio-Frequenz-Sputterverfahren auf Glassubstrate bzw. Sensorplattformen abgeschieden. Sie bildet in Wechselwirkung mit Wasserstoff Metallhydride, die sowohl elektrochrome als auch gasochrome Eigenschaften besitzen. Durch die Absorption von Wasserstoff ändern sich sowohl die elektrischen Eigenschaften der Schicht (Erhöhung des elektrischen Widerstandes), als auch die optischen (Verringerung der Reflektion). Es findet ein reversibler Übergang zwischen einem nicht-transmittierenden, metallischen und einem transmittierenden, isolatorähnlichen Zustand

statt. Zusätzlich zur funktionalen Schicht (Magnesium-Nickel) wird eine Deckschicht aus Palladium mittels Sputtertechnik aufgebracht, die als Oxidationsschutz und zur Wasserstoff Dissoziation dient. Widerstandsänderung, Reflektions- bzw. Transmissionsänderung sowie ihr zeitliches Ansprechen bei Wasserstoffzugabe lassen sich über Zusammensetzung (Ni/Mg) und Schichtdicke, d.h. letztlich durch die vorgegebenen Sputterparameter, steuern. Besonderes Augenmerk lag hier auf einer schnellen Ansprechzeit sowie auf einem reversiblen und reproduzierbaren Signal.

Beim Opto-Sensor wird die Abnahme der Reflektion bei Absorption von Wasserstoff ausgenutzt. Der Messaufbau, der sich aus dem eigentlichen Sensor, einem Flotglas-Substrat mit aufgesputtertem Mg/Ni-Pd-Schichtsystem, einer Diode als Lichtquelle und einem Detektor im Reflektionswinkel zusammensetzt, ist simpel und benötigt keine elektrische Versorgung im wasserstoffhaltigen Bereich. Die Messung der Reflektion erfolgt von der Substratseite, d.h. die Mg/Ni-Schicht wird beleuchtet.

Beim Elektro-Sensor dient die Erhöhung des Widerstands des Metallgemischs bei Wasserstoffabsorption als Nachweis. Die Kontakte (Sensorplattform) werden zuerst mit der Magnesium-Nickel-Gemischs und dann mit dem Palladium besputtert. Der Widerstand bzw. die Spannung zwischen den Kontakten wird bei konstantem Strom gemessen. Bei Wasserstoffabsorption erhöht sich der Widerstand der Schicht.

Durch Variation der Zusammensetzung und Schichtdicken konnten für den Opto-Sensor Schaltzeiten (t_{90}) von 10 Sekunden und für den Elektro-Sensor von 1 Sekunde realisiert werden. Die Abweichung der Schaltzeiten basiert auf den unterschiedlichen Schichtdicken (Mg/Ni bzw. Pd) der beiden Sensortypen. Gleichzeitig sind die Signale innerhalb der Messzeit stabil und die Signalhöhen für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen sind reproduzierbar. Bei Konzentrationen unter 4% ist eine deutliche Differenzierung der Signalhöhen möglich und mit sinkender Konzentrationen steigt ihr Unterschied an.

Die heute auf dem Markt erhältlichen Wasserstoffsensoren für kontinuierliche Wasserstoffdetektion lassen sich in zwei Bereiche unterteilen. In multifunktionale, die zum Nachweis verschiedener Gase dienen, und in reine Wasserstoffsensoren, mit denen nur Wasserstoff nachgewiesen wird. Die Sensoren, die nur im Bereich des Wasserstoffnachweises eingesetzt werden, können reinen Wasserstoff ab einer Konzentration von 20ppm und in einem Mischgas ab 0,1 Vol% Wasserstoff nachweisen. Die Mehrzahl aller handelsüblichen Wasserstoffsensoren funktioniert jedoch erst ab einer erhöhten Betriebstemperatur von einigen 100°. Zum einen, da ein halbleitendes Material Bestandteil des Sensors ist und erst mit diesen erhöhten Temperaturen eine ausreichende Sensibilität erreicht, zum anderen, weil bei diesen Temperaturen erst die gewünschte chemische Reaktion eintritt, die zum Nachweis des Wasserstoffs nötig ist. Andere wiederum eignen sich aufgrund ihres empfindlichen Aufbaus nicht Wasserstoffnachweis in mobilen Anwendungen, wie z.B. der Brennstoff-Zell.

Doch gerade im Hinblick auf Einsatz in einer mobilen Technik wurden Opto- und Elektro-Sensor entwickelt. Wegen ihres simplen Aufbaus sind sie gegen Stöße und Vibrationen, die in mobilen Einsatzbereich unabwendbar sind, unempfindlich. Schon beim derzeitigen Stand ihrer Entwicklung sind Opto- und Elektro-Sensor, was dies ebenso wie ihre schnellen Schaltzeiten betrifft, gegenüber handelsüblichen Wasserstoffsensoren konkurrenzfähig. Gerade die überaus schnellen Schaltzeiten des Elektro-Sensors verschaffen dem Elektro-Sensor gegenüber anderen sogar einen Vorteil.

Der wachsende Bedarf von Wasserstoff als mobile Energiequelle verlangt aus Gründen der Sicherheit nach einem zuverlässigen und widerstandsfähigen Sensorsystem, das den gefahrlosen Umgang mit diesem hochentzündlichen Gas gewährleistet. Wasserstoffsensoren basierend auf der vorgestellten Technologie weisen alle dazu nötigen Eigenschaften auf.

Für die Zukunft werden unterschiedliche Forschungsbereiche zur Weiterentwicklung der Sensoren und zur Erforschung der Eigenschaften der Mg-Ni-Gemischs angedacht. Bereits jetzt hat sich in Voruntersuchungen herausgestellt, dass die untere Nachweisgrenze der Sensoren für Wasserstoff bei weitem unter einem halben Prozent (H_2 in Ar) liegt. Außerdem stehen Langzeitstudien sowie Untersuchungen zu Querempfindlichkeiten noch aus.

Doch Nickel stellt nicht den einzigen Katalysator zur Absorption des Wasserstoff durch das Magnesium dar. Auch andere 3d-Metalle wie Titan, Vanadium und Eisen besitzen ähnliche Eigenschaften. Auch Voruntersuchungen mit Magnesium-Aluminium-Gemischs zeigten beeindruckende Ergebnisse.

Die Liste der Forschungsbereiche scheint endlos in Anbetracht des umfangreichen und nahezu unerforschten Gebiets.

Literaturverzeichnis

- [1] Produktinformation Dräger Sicherheitstechnik GmbH.
<http://www.draeger.com/ST/internet/DE/de/Produkte/Detektion/Rohrchen/draeger-roehrchen.isp>, (2006).
- [2] J. W. Sadowski. Hydrogen sensing by surface plasmons. *Proceedings Eurosensors V*, (1991).
- [3] W. J. Lee, J. J. Ho, K. H. Chen, K. C. Liao, K. H. Lee, Y. K. Fang. Novel elektromatic devices (ECD) of tungsten oxide (WO_3) thin film integrated with amorphous silicon germanium photodetector for hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B*, **69**:96–99, (2000).
- [4] C. Vaillas, H. Gagnaire, M. Clement, X. Bevenot, A. Trouillet. Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications. *Sensors and Actuators B*, **67**:57–67, (2000).
- [5] S. Okazaki, K. Fukada, S. Askura, T. Shigemori, S. Takahashi, S. Sekimoto, H. Nakagawa. A fibre-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium-supported tungsten oxide. *Sensors and Actuators B*, **66**:142–145, (2000).
- [6] A. Freiling. Nachweis geruchsaktiver Gase mit Mehrensensoren systemen. *Dissertation Justus-Liebig-Universität Gießen*, (1998).
- [7] T. H. Bohl. Hydrogen gas detektor united states patent, Nr. 4.298.574. Nov. (1981).
- [8] T.N. Veziroglu, D.L. Block. Hydrogen alarm using a sorption heat activated switch. *Hydrogen Energy Progress X, Florida, USA*, (1994).
- [9] M. Gall. Si-Planar-Pellistor, Ein verlustleistungsarmer Gassensor in Si-Dünnschicht-Technologie. *Dissertation Technische Universität München*, (1995).
- [10] G. Wolf. Technische Möglichkeiten des Nachweises von Gasen durch Sensorik. *Dissertation Technische Universität München*, (1995).

- [11] I. Lundström, A. Baranzahi, A. Lloyd-Spetz. Reversible hydrogen annealing of metal-oxide-silicon carbide devices at high temperatures. *Applied Physics Letters*, **67**:3203–3205, (1995).
- [12] G. R. Wagner. Thermal conductivity sensor for gases tcs208f. *Product information leaflet*, (06/2000).
- [13] Y.H. Lee, N.I. Cho, D.J. Kim, C.K. Kim, J.H. Lee. A study on a platinum-silicon carbide schottky diode as a hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B*, **66**:116–118, (2000).
- [14] K. D. Schierbaum. Engineering of oxide surface and metal/oxide interfaces for chemical sensors: Recent trends. *Sensors and Actuators B*, **24-25**:239–247, (1995).
- [15] D. Mutschall. Herstellung und Charakterisierung von NiO- und MoO₃- Dünnschichten für Anwendungen in der Gas-Mikrosensorik. *Dissertation Technische Universität Berlin*, (1997).
- [16] M. Fleischer, H. Meixner, T. Weh, J. Frank. On the mechanism of hydrogen sensing with SiO₂ modified high temperature GaO₃. *Proceedings Euroensors XIV, Kopenhagen*, (2000).
- [17] K. Wada, Y. Shimizu, M. Egashira, T. Hyodo, Y. Baba. Hydrogen sensing properties of SnO₂ varistors loaded with SiO₂ by surface chemical modification with diethoxydimethylsilan. *Sensors and Actuators B*, **64**:175–181, (2000).
- [18] W. Vielstich, C. H. Hamann. *Elektrochemie, S. 529-543*. Wiley-VCH-Verlag, (1998).
- [19] K. Scharnagl. Feldeffekttransistoren mit Luftspalt für den Nachweis von Wasserstoff. *Dissertation Universität der Bundeswehr München*, (2002).
- [20] <http://www.wikipedia.org/wiki/Wasserstoff>, (2006).
- [21] <http://www.wikipedia.org/wiki/Pauling-Skala>, (2006).
- [22] Y. Fukai. *The Metal-Hydrogen System*. Springer-Verlag, (2005).
- [23] <http://www.wikipedia.org/wiki/Wasserstoff>, (2006).
- [24] J. Völkl, G. Alefeld, editor. *Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals I*. Springer-Verlag, (1978).
- [25] G. Libowitz, W. Mueller, J. P. Blackledge, editor. *Metal Hydrides*. S. 550–556, 633–649 Academic Press, (1968).

- [26] F. A. Lewis, T. B. Flanagan. Hydrogen absorption by palladium in aqueous solution. *Trans. Faraday Soc.*, **55**:1400, (1959).
- [27] B. Baranowski, K. Wyrzykowski, A. Rodzik. Optical transmission and reflection of PdH_x thin films. *Condens. Matter*, **1**:2269–2277, (1989).
- [28] H. Brodowsky, E. Wicke. *Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II*. Springer-Verlag, (1978).
- [29] <http://www.wikipedia.org/wiki/Magnesium>, (2006).
- [30] F. D. Manchester, A. San-Martin. *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, Kapitel Hydrogen-Magnesium, S. 142–150. ASM International, (1988).
- [31] Y. A. Kalashnikov, N. V. Timofeeva, M. I. Ioffe, K. N. Semenenko, V. N. Verbestkii. Phase transitions of metal hydrides under condition of superhigh pressures. *Vest. Mosk. Uni. Ser. 2, Khim.*, **19**:718–722, (1978).
- [32] J. M. Letoffe, P. Claudy, J. P. Bastide, B. Bonnetot. Polymorphism of magnesium hydrid under high pressure. *Mat. Res. Bull.*, **15**:1215–1224, (1980).
- [33] <Http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Mg/H2Mg1-7693278.html>.
- [34] B. Kasemo, A. Krozer. *J. Less-Common Met.*, **323**:160, (1990).
- [35] K. Toiyama, H. Fujii, S. Orimo, Y. Kikuchi, K. Higuchi, H. Kajioka. *J. alloys Comp.*, **484**:293–295, (1999).
- [36] Baker Farangis. Magnesium-3d transition metals switchable mirrors. *Dissertation Justus-Liebig-Universität Gießen*, (2003).
- [37] P. van der Sluis, R. Griessen. Schaltbare Spiegel. *Physik in unserer Zeit*, **32**:76–83, (2001).
- [38] <http://www.ipek.uni-karlsruhe.de/cms/de/institut/forschungsgruppen/mechamess/Duenschichtsensorik/Beschichtung/Sputtern/sputtern.gif>, (2006).
- [39] <http://meyweb.physik.uni-giessen.de/1-Forschung/Sputtern/RF-Prinzip.jpg>, (2006).

Danksagung

Hiermit möchte ich allen danken, die es mir ermöglicht haben innerhalb des letzten Jahres diese Arbeit zusammenzustellen.

Als erstes wäre da Prof. Dr. Bruno K. Meyer zu nennen, der mich in den erlauchten Kreis der 1. Physik aufgenommen hat, und mir den ein oder anderen Einblick in die Welt der Festkörperphysik bot.

Dr. Baker Farangis danke ich für die umfangreiche Unterweisung im Umgang mit der manchmal ein wenig launischen Maschine. Sie hat uns des öfteren ganz schön auf Trapp gehalten. Außerdem danke ich ihm für seine endlosen Bemühungen mir Geduld beizubringen, auch wenn sie wohl nicht von Erfolg gekrönt wurden.

Im Hinblick auf die Zickigkeiten der Maschine gilt mein besonderer Dank Udo Bachmann und Karl Laudenschlager, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen, wenn irgend etwas mal nicht so lief wie es sollte.

Auch die Mitglieder der Feinmechanik- und Elektronik-Werkstatt will ich danken, mußten sie doch die unzähligen Bestandteile der Apparaturen erst einmal herstellen. Nicht zu vergessen ist in diesem Zusammenhang Hans-Peter-Jorde, der die computertechnischen Feinheiten dazu erstellen mußte, und noch dazu die kolossale Aufgabe hatte, sie mir zu erklären.

Helge Höchsmann, Daniela Musaeus und Anja Denhardt muß ich dafür danken, dass ich von dem ganzen verwaltungstechnischen Aufwand, der hinter einem Institut steht, nicht mehr als ein paar Unterschriften mitbekommen habe.

Ich danke alle die meinen Aufenthalt am 1. Physikalischen Institut so angenehm heiter und lustig gestaltet haben und immer ein Ohr offen hatten für meine Probleme, dazu gehören natürlich auch meine Mitstreiter auf diesem Weg.

Der größte Danke gebührt meiner Familie, die immer bei all meinen Unternehmungen felsenfest hinter mir stand; meinem Bruder für sein Talent alle verzwickten Probleme ganz einfach zu machen, meiner Mutter dafür, dass sie mich auch an meinen schlechten Tagen ertragen kann; und meinem Vater dafür, dass er mein wissenschaftliches Interesse geweckt hat und mir beigebracht hat, hinter die Dinge zu sehen und nach dem wie und warum zu fragen.

*Tief im menschlichen Unterbewußtsein versteckt,
existiert das durchdringliche Bedürfnis, das Universum
in logischer Konsequenz in seiner Gänze zu erfassen.
Aber das Universum befindet sich immer einen Schritt
jenseits logischer Erfäßbarkeit.*

Frank Herbert, Muad´dib