

Analytische Chemie

Theoretische und experimentelle Entwicklung eines optischen Wasserstoffsensors

Anregung von Oberflächen-Plasmawellen in Palladium

Inaugural-Dissertation

zu Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Martin Morjan

aus Hamm

Münster 2001

Dekan:	Prof. Dr. W. Lange
Erster Gutachter:	Prof. Dr. K. Cammann
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. H. Züchner
Tag der mündlichen Prüfungen:	15., 16. und 17.10.2001
Tag der Promotion:	17.10.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis August 2001 am Anorganisch-Chemischen Institut (Lehrstuhl für Analytische Chemie) der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Cammann angefertigt.

Meiner Frau Heike

1	Einleitung	1
2	Ziel der Arbeit	3
3	Theoretischer Teil	5
3.1	Wasserstoffsensoren	5
3.2	Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie	6
3.2.1	Oberflächenplasmawellen	7
3.2.2	Anregung von Oberflächenplasmawellen	12
3.2.2.1	Anregung von Oberflächenplasmawellen durch Licht	12
3.2.2.2	Kretschmann-Konfiguration	19
3.2.2.3	Otto-Konfiguration	20
3.3	Metalle	21
3.4	Das Palladium-Wasserstoff System	23
4	Theoretische Betrachtung möglicher Designs für einen Wasserstoffsensor	27
4.1	Grundlagen der Berechnungen	27
4.2	Simulation unterschiedlicher Sensordesigns	35
4.2.1	Sensordesigns in der Kretschmann-Konfiguration	35
4.2.2	Sensordesigns in der Otto-Konfiguration	41
5	Apparativer Teil	48
5.1	Apparatur zur Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie	48
5.1.1	Mechanische Bauelemente	49
5.1.2	Optische Bauelemente.....	51
5.1.3	Auswertelektronik und Messsoftware	55
5.1.4	Temperierung des Sensors und der Messzelle	56
5.1.5	Gasmischanlage	57
6	Präparativer Teil	59
6.1	Grundlagen der Beschichtungsprozesse	59
6.1.1	Beschichtungsverfahren.....	59
6.1.1.1	PVD-Verfahren	59
6.1.1.2	CVD-Verfahren.....	61
6.1.2	Schichtdickenkontrolle	61
6.2	Beschichtung der Sensorchips	65

6.2.1	Zuschneiden der Glassubstrate.....	65
6.2.2	Reinigung der Substrate.....	66
6.2.3	Aufbringen der Zwischenschicht.....	67
6.2.3.1	Magnesiumfluorid	67
6.2.3.2	Siliziumdioxid.....	67
6.2.3.2.1	CVD-Prozess.....	67
6.2.3.2.2	PVD-Prozess.....	68
6.2.4	Aufbringen der Metallschicht	68
6.2.4.1	Gold	68
6.2.4.2	Palladium	69
7	Charakterisierung von Sensoren in der Kretschmann-Konfiguration	71
7.1	Sensoren in der Kretschmann-Konfiguration mit einer Beschichtung aus 20 nm Palladium	71
7.1.1	Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Daten.....	71
7.1.2	Verhalten der Sensoren gegenüber Wasserstoff.....	73
7.1.3	Zusammenfassung.....	79
7.2	Sensoren in der Kretschmann-Konfiguration mit einer Beschichtung aus 55 nm Gold und 20 nm Palladium	79
7.2.1	Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Daten.....	79
7.2.2	Verhalten der Sensoren gegenüber Wasserstoff.....	83
7.2.3	Zusammenfassung.....	85
8	Charakterisierung von Sensoren in der Otto-Konfiguration	86
8.1	Sensoren mit Zwischenschichten aus Magnesiumfluorid.....	86
8.1.1	Vergleich zwischen Berechnung und Experiment	86
8.1.2	Verhalten der Sensoren gegenüber Wasserstoff.....	88
8.1.3	Einfluss der Wellenlänge des Anregungslichts.....	90
8.1.4	Einfluss des Einstrahlwinkels	93
8.1.5	Stabilität der Sensoren.....	96
8.1.6	Einfluss der Dicke der Zwischenschicht aus Magnesiumfluorid.....	97
8.1.7	Einfluss der Dicke der Palladiumschicht	100
8.1.8	Zwischenbilanz	103
8.1.9	Sensorcharakteristika.....	104
8.1.9.1	Kalibrierfunktion.....	104

8.1.9.2	Nachweisgrenze.....	105
8.1.9.3	Auflösungsvermögen.....	106
8.1.9.4	Ansprechzeit	108
8.1.9.5	Querempfindlichkeiten	109
8.1.10	Zusammenfassung	110
8.2	Sensoren mit Zwischenschichten aus Siliziumdioxid.....	111
8.2.1	Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Daten	111
8.2.2	Verhalten der Sensoren gegenüber Wasserstoff	112
8.2.2.1	Plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung	112
8.2.2.2	Thermisches Verdampfen.....	114
8.2.3	Einfluss der Dicke der Palladiumschicht	116
8.2.4	Einfluss der Dicke der Zwischenschicht aus Siliziumdioxid	117
8.2.5	Einfluss des Einstrahlwinkels	119
8.2.6	Zwischenbilanz	124
8.2.7	Sensorcharakteristika.....	124
8.2.7.1	Kalibrierfunktion.....	124
8.2.7.2	Nachweisgrenze.....	126
8.2.7.3	Auflösungsvermögen.....	127
8.2.7.4	Ansprechzeiten.....	128
8.2.7.5	Querempfindlichkeiten.....	129
8.2.7.6	Temperaturverhalten	132
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	134
10	Anhang	138
10.1	Abkürzungsverzeichnis.....	138
10.2	Geräte	140
10.3	Chemikalien.....	141
10.4	Volumenströme der Durchflussmesser.....	142
10.5	Winkelkorrektur für die SF11-Sensoren auf einem BK7-Prisma	143
10.6	Simulationsprogramm.....	144
11	Literaturverzeichnis	153

1 Einleitung

Wasserstoff hat eine lange Tradition als Energieträger und chemischer Rohstoff. Bis zur Erschließung der Erdöl- und Erdgasvorkommen beruhte die gesamte Gasversorgung auf Stadtgas, welches zu mehr als der Hälfte aus Wasserstoff bestand [1].

Der hohe Energieinhalt (1 kg Wasserstoff entsprechen ca. 3,5 l Öl) macht Wasserstoff zu einem idealen Treibstoff, der besonders dort zum Einsatz kommt, wo das Gewicht eine entscheidende Rolle spielt. Ohne den Einsatz von Wasserstoff wäre z.B. eine bemannte Raumfahrt nicht möglich [2].

Aufgrund der Endlichkeit der fossilen Brennstoffe und der zunehmenden Umweltbelastung durch deren Verbrennung, ist die Nutzung neuer, mobil einsetzbarer, umweltfreundlicher Energieträger unabdinglich und Wasserstoff gewinnt wieder zunehmend an Bedeutung [1]. Durch den Einsatz von regenerativen Primärenergien bei der Wasserstoffherzeugung können die Emissionen drastisch reduziert werden.

Die ersten Brennstoffzellen erzeugen sowohl im stationären als auch im mobilen Einsatz Strom und es werden immer mehr Einsatzgebiete erschlossen [1]. So haben die führenden Automobilhersteller mit Hybridmotoren ausgerüstete Fahrzeuge auf Basis von Serienmodellen entwickelt [1]. In einem Pilotprojekt werden auf dem Münchener Flughafen drei mit Wasserstoff betriebene Vorfeldbusse und ein Fahrzeug der Fahrbereitschaft im praktischen Einsatz getestet [3].

Denkbar ist der Einsatz von Wasserstoff auch zur lokalen Energieversorgung in Haushalten [4]. In Verbindung mit Brennstoffzellen kann regenerativ hergestellter Wasserstoff hier zur emissionsarmen, stationären Wärme- und Stromversorgung beitragen.

Der prognostizierte steigende Einsatz und die damit verbundene erhöhte Produktion und Lagerung großer Mengen Wasserstoff stellen aufgrund der hohen Explosionsgefahr ein hohes Sicherheitsrisiko dar. Das enorme Gefahrenpotential des Wasserstoffs beruht auf der hohen Energiedichte, dem großen Explosionsbereich von 4–77 Vol.% und der sehr geringen Mindestzündenergie von 0,02 mJ.

Welche Gefahren mit der Nutzung von Wasserstoff verbunden sind, hat die Challenger-Katastrophe gezeigt. Ein Leck im Wasserstofftank einer Zusatzrakete führte am 28.01.1987 zur Explosion der Raumfähre, bei der sieben Personen den Tod fanden. Aber auch der Transport von Wasserstoff, z.B. im Straßenverkehr, birgt Gefahren. Alleine im ersten Halbjahr 2001 verunglückten im Raum Köln zwei Wasserstofftransporter [5].

Das große Gefahrenpotential von Wasserstoff macht eine ständige und sichere Überwachung nötig und erfordert eine Weiterentwicklung der Detektionsmöglichkeiten und deren Anpassung an die neuen Einsatzbereiche. Im Rahmen der International Standardisation Organisation (ISO) wurde hinsichtlich der Gefahren, die von Wasserstoff ausgehen, das technische Komitee TC 197 eingerichtet. Dieses befasst sich mit ISO-Standardisierungsfragen und Zertifizierungsfragen auf dem Gebiet der Produktion, Lagerung, Transport, Messung und Einsatz von Wasserstoff und hat die Vorschrift "ISO/TC 197 Hydrogen Energy" erarbeitet [6].

Ein Großteil der derzeitigen kommerziellen Wasserstoffsensoren basieren auf elektrochemischen Detektionsprinzipien, wie z.B. Feld-Effekt-Transistoren, Halbleiter-Gassensoren oder katalytische Pellistoren [7-10]. Da bei einer Mindestzündenergie von 0,02 mJ schon die Energie statischer Aufladung beim Überspringen von Funken ausreicht, um Wasserstoff zu entzünden, bergen diese Sensoren aufgrund der notwendigen elektrischen Kontaktierung ein Gefahrenpotential, welches nur durch aufwendige Explosionsschutzmaßnahmen beseitigt werden kann.

Hier liegt der große Vorteil optischer Sensoren. Im Vergleich zu den elektrochemischen Sensoren weisen sie keine elektrischen Anschlüsse auf und sind somit eigensicher. Es besteht keine Explosionsgefahr durch diese Sensoren und aufwendige Explosionsschutzmaßnahmen können entfallen. Die Entwicklung optischer Wasserstoffsensoren wurde daher in den letzten Jahren verstärkt vorangetrieben. Diese Sensoren basieren zumeist auf der reversiblen Änderung der optischen Absorption eines dünnen Metall- oder Metalloxidfilms aufgrund der Absorption von Wasserstoff [11,12]. Als Nachteil der optischen Wasserstoffsensoren erweist sich die geringere Empfindlichkeit gegenüber den elektrochemischen Sensoren.

Einen vielversprechenden Lösungsansatz zur Verbesserung der Empfindlichkeit optischer Wasserstoffsensoren stellt das Konzept der Sensoren auf Basis der Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie dar. Das Funktionsprinzip dieser Klasse von Sensoren beruht auf der Anregung von Plasmawellen in einer dünnen Metallschicht, durch die sehr empfindlich die Änderungen der optischen Eigenschaften in dem Metall und seiner unmittelbaren Umgebung detektiert werden können. Diese Sensoren wurden schon erfolgreich in der Gassensorik eingesetzt [13-15]. Im Bereich der Detektion von Wasserstoff befinden sich die Entwicklungen jedoch erst in einem Anfangsstadium und eine intensive Erforschung der Grundlagen ist notwendig, um das sich abzeichnende Potential ausschöpfen zu können.

Dieses bildet die Motivation für die vorliegende Arbeit, deren konkrete Zielsetzung im Folgenden formuliert wird.

2 Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung der Grundlagen für einen optischen Wasserstoffsensoren auf Basis der Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie. Hierzu werden mögliche Sensoraufbauten sowohl theoretisch berechnet als auch experimentell untersucht. Dabei wird vorausgesetzt, dass Palladium als wasserstoffsensitive Schicht zum Einsatz kommt. Die Gesamtaufgabe gliedert sich in zwei Teilbereiche.

- *Theoretische Betrachtung möglicher Sensordesigns*

Verschiedene Sensoraufbauten in der Kretschmann- und Otto-Konfiguration werden vor dem Hintergrund der theoretischen Grundlagen zur Anregung von Oberflächen-Plasmawellen dahingehend untersucht, ob eine Anregung von Plasmawellen unter Berücksichtigung der notwendigen physikalischen Randbedingungen möglich ist.

Zur Unterstützung wird ein Simulationsprogramm eingesetzt, mit dem die Reflexionsgrade mehrschichtiger, optischer Sensoraufbauten berechnet werden. Anhand theoretischer Berechnungen werden die Einflüsse von Material, Abfolge und Dicke der einzelnen Schichten sowie der Wellenlänge und der Einstrahlwinkel des Anregungslichtes auf den Reflexionsgrad untersucht. Durch die Variation dieser Parameter werden mögliche Sensoraufbauten im Vorfeld der Sensorherstellung durch gezielte Berechnungen bewertet und optimiert.

Im Rahmen der Berechnungen wird untersucht, ob der Luftspalt in der Otto-Konfiguration durch einen niederbrechenden Feststoff ersetzt werden kann, ohne dass die Funktionsweise beeinflusst wird.

- *Experimentelle Charakterisierung der Sensoren*

Aufbauend auf den Ergebnissen der theoretischen Betrachtungen werden Sensoren mit den entsprechenden Parametern hergestellt und experimentell untersucht. Die experimentellen Daten mit den berechneten verglichen.

Der TE-polarisierte Lichtanteil wird bezüglich einer Nutzung als Referenz untersucht. Hierzu werden die TE- und TM-polarisierten Lichtanteile getrennt detektiert.

Ferner wird eine Charakterisierung der wichtigsten Sensoreigenschaften wie Nachweisgrenze, Auflösung, Ansprechzeit etc. erfolgen und die Querempfindlichkeit bezüglich anderer Gase sowie der Einfluss von Feuchtigkeit auf das Sensorsignal untersucht.

Darüber hinaus wird die erwartete Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals bestimmt und es wird versucht, eine mögliche Kompensationsmethode zu entwickeln.

3 Theoretischer Teil

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über den Stand der Technik in dem Bereich der Wasserstoffsensoren gegeben.

Im Anschluss daran werden die theoretischen Grundlagen der Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie dargestellt. Hierbei wird speziell auf die in dieser Arbeit angewendete Anregung von Oberflächenplasmawellen durch Licht mittels der ATR-Methode (Attenuated Total Reflection) eingegangen. Die mathematische Betrachtung von Oberflächenplasmawellen und deren Anregung liefert die Grundlage für die in Kapitel 4 folgenden Berechnungen möglicher Sensordesigns.

Abschließend erfolgt eine Betrachtung des Palladium-Wasserstoff-Systems. Dieses System ist seit langem bekannt und wird in der vorliegenden Arbeit als selektiver Rezeptor eingesetzt.

3.1 Wasserstoffsensoren

Chemische Sensoren sind Messwertfühler, die reversibel eine konzentrationsabhängige, chemische Größe in ein messtechnisch erfassbares Signal umwandeln [16]. Sie sind prinzipiell aus den drei Komponenten Rezeptor, Transducer und Messwerterfassung aufgebaut.

Der Rezeptor führt durch eine im Idealfall selektive Wechselwirkung mit einem Analyten zur Stofferkennung. Das vom Rezeptor chemisch erzeugte Signal wird von dem Transducer in eine elektrisch oder optisch messbare Größe umgewandelt. Dieses Signal wird schließlich in der Messwerterfassung verstärkt und durch einen Messwandler in eine auswertbare Information umgewandelt. Chemische Sensoren können je nach Funktionsweise des Transducers z.B. in massensensitive, magnetische, thermische, elektrische, elektrochemische oder optische Sensoren unterteilt werden.

Im Bereich der Wasserstoffsensoren haben sich in den letzten Jahren besonders Metalle [17,18] oder intermetallische Verbindungen [19,20], die unter Hydridbildung mit Wasserstoff reagieren, als sensitive Rezeptoren durchgesetzt. Hier sind Palladium, Wolframoxide, Zinndioxide und, seit neuestem, Yttrium zu nennen.

Die Absorption von Wasserstoff bewirkt in dem Rezeptor eine Reihe von Effekten, wie die Änderung der Dichte, die Änderung mechanischer Eigenschaften, die Bildung von Dipolen, Wärmeentwicklung und die Änderung der optischen Eigenschaften.

Diese Effekte werden durch unterschiedliche Transducer elektrisch oder optisch erfasst und zur Detektion von Wasserstoff genutzt. Zu den Sensoren, die Ladungsänderungen ausnutzen, gehören CMOSs, MOS-FETs und MIS-FETs [21-23]. Pyroelektrische Sensoren nutzen Wärmeänderungen aus [24], während Surface-Accoustic-Wave (SAW)-Sensoren auf Änderungen der Dichte und der mechanischen Eigenschaften reagieren [25,26].

Die optischen Sensoren können wiederum in zwei Gruppen unterteilt werden, denen jeweils unterschiedliche Prinzipien zugrunde liegen. Das erste Prinzip beruht auf der direkten Interaktion des Wasserstoffs mit der Lichtwelle und führt zu spektroskopischen Methoden wie Infrarotabsorption oder Raman-Spektroskopie [27,28]. Für die Detektion von Wasserstoff kommt jedoch nur die Raman-Spektroskopie in Frage.

Bei dem zweiten Prinzip dient die Lichtwelle nur als Träger der Informationen, die aus den Wechselwirkungen von Wasserstoff mit einem Rezeptor erhalten werden. In den meisten Anwendungen wird eine dünne Palladiumschicht auf eine Wellenleiter aufgebracht [29]. Die Absorption von Wasserstoff verursacht eine Aufweitung des Kristallgitters des Palladiums, die sich auch auf die im Wellenleiter geführte Lichtwelle auswirkt [30]. In diesem Bereich wurden viele Methoden vorgestellt. Zu den verbreitetsten gehören Intensitätsmessungen mittels elektrochromatischen Materialien ("switchable mirror") [31,32], Interferrometrie [33] und Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie [34-36].

Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Sensoren auf Basis der Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie untersucht.

3.2 Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie

Die Theorie der Plasmawellen in Festkörpern wurde erstmals 1958 von Hopefield beschrieben [37]. Bei diesen Wellen handelt es sich um kohärente Elektronendichteschwingungen von schwachgebundenen Valenzelektronen eines Leiters oder Halbleiters. Neben den Oberflächenplasmaschwingungen treten auch Volumenplasmaschwingungen auf. Da für sensorische Anwendungen hauptsächlich die Oberflächenplasmaschwingungen von Bedeutung sind, wird im Folgenden auf eine Betrachtung der Volumenplasmaschwingungen verzichtet. In der Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie wird die Abhängigkeit der Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen gegenüber Veränderungen in der unmittelbaren Umgebung einer Grenzfläche zwischen einem Leiter oder Halbleiter und einem Nichtleiter ausgenutzt. Typischerweise werden Metalle und Dielektrika in der Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie verwendet.

3.2.1 Oberflächenplasmawellen

Oberflächenplasmawellen sind longitudinale, TM-polarisierte Schwingungen schwach gebundener, freier Elektronen in der Umgebung der Atomrümpfe an der Oberfläche eines Metalls oder Halbleiters. In der quantenmechanischen Betrachtung von Oberflächenplasmawellen wird aufgrund des Wellen-Teilchen-Dualismus auch von Plasmonen gesprochen.

Das elektrische Feld einer Oberflächenplasmawelle hat sein Maximum in der Grenzfläche, breitet sich entlang der Oberfläche aus und dringt als evaneszentes Feld in die beiden Halbräume ein. Abb. 3-1 zeigt eine schematische Darstellung der Ladungsbewegung an einer Grenzfläche Metall/Dielektrikum sowie das daraus resultierende elektrische Feld und dessen Ausbreitungsrichtung.

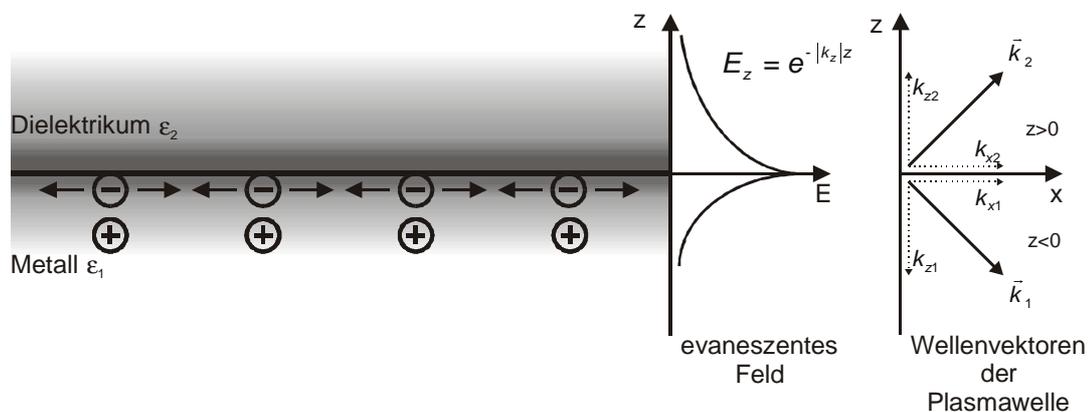


Abb. 3-1. Schematische Darstellung der Ladungsverläufe und des elektrischen Feldes einer Oberflächenplasmawelle an einer Grenzfläche Metall (unterer Halbraum, $z < 0$)/Dielektrikum (oberer Halbraum, $z > 0$). Auf der rechten Seite sind das exponentielle Abklingen und die Wellenvektoren dargestellt.

In der mathematischen Herleitung der Dispersionsrelation (DR) für die Ausbreitung von Oberflächenplasmawellen wird der Betrag des elektrischen Feldes wie folgt beschrieben:

$$\begin{aligned}
 E &= E_0^2 \cdot \exp[+i(k_z z)] \quad \text{für } z > 0 \\
 E &= E_0^{1,2} \cdot \exp[+i(k_x - \omega t)] \quad \text{für } z = 0 \\
 E &= E_0^1 \cdot \exp[-i(k_z z)] \quad \text{für } z < 0
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 3-1}$$

mit: k_x = x-Komponente des Wellenvektors \vec{k} (reeller Wert)
 k_z = z-Komponente des Wellenvektors \vec{k} (imaginärer Wert, siehe unten)
 E_0 = Amplitude des elektrischen Feldes [Vm^{-1}]
 ω = Kreisfrequenz (Winkelgeschwindigkeit) [s^{-1}]

- (1): für $z \geq 0$
 (2): für $z \leq 0$

Das in beide Halbräume hineinragende elektrische Feld hat sein Maximum, wie für Oberflächenwellen typisch, in der Grenzfläche Metall/Dielektrikum für $z = 0$ und nimmt parallel zur Normalen der Grenzfläche für $|z| \neq 0$ mit $\exp(-|k_{zi}|z)$ ab. Verantwortlich hierfür ist die imaginäre Komponente k_{zi} des Wellenvektors \vec{k}_i der Oberflächenplasmawelle:

$$k_{zi} = k'_{zi} + ik''_{zi}. \quad \text{Gl. 3-2}$$

Die Komponente k_{xi} verläuft senkrecht zur Normalen der Grenzfläche und es ergibt sich für den Wellenvektor \vec{k} der Plasmawelle:

$$\vec{k} = (k_x, 0, k_z) \quad \text{Gl. 3-3}$$

Der Betrag des Wellenvektors \vec{k} ist von der Wellenlänge der Plasmawelle λ_P [m] abhängig:

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda_P}. \quad \text{Gl. 3-4}$$

Den Zusammenhang zwischen der Kreisfrequenz (Winkelgeschwindigkeit) ω [s⁻¹] und dem Wellenvektor \vec{k} stellt die Dispersionsrelation (DR) her. Sie wurde für Oberflächenplasmawellen auf unterschiedliche Weise von Otto [38], Kovacs [39] und Raether [40] abgeleitet.

Nach Raether werden die magnetische Feldstärke H [Am⁻¹] und die elektrische Feldstärke E [Vm⁻¹] in der Grenzschicht Metall Dielektrikum wie folgt beschrieben:

$$\begin{aligned} z > 0 \quad \vec{H}_2 &= (0, H_{y2}, 0) \exp[i(k_{x2}x + k_{z2}z - \omega t)] \\ \vec{E}_2 &= (E_{x2}, 0, E_{z2}) \exp[i(k_{x2}x + k_{z2}z - \omega t)] \end{aligned} \quad \text{Gl. 3-5}$$

$$\begin{aligned} z < 0 \quad \vec{H}_1 &= (0, H_{y1}, 0) \exp[i(k_{x1}x - k_{z1}z - \omega t)] \\ \vec{E}_1 &= (E_{x1}, 0, E_{z1}) \exp[i(k_{x1}x - k_{z1}z - \omega t)] \end{aligned} \quad \text{Gl. 3-6}$$

In einem homogenen, linearen und quellenfreien Medium ($j=0$, Ladungsdichte $\rho=0$) erfüllen diese Felder die Maxwell Gleichungen ($i=1,2$):

$$\operatorname{rot} \vec{H}_i = \varepsilon_i \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}_i \quad \text{Gl. 3-7}$$

$$\operatorname{rot} \vec{E}_i = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{H}_i \quad \text{Gl. 3-8}$$

$$\operatorname{div} \varepsilon_i \vec{E}_i = 0 \quad \text{Gl. 3-9}$$

$$\operatorname{div} \vec{H}_i = 0. \quad \text{Gl. 3-10}$$

ε_1 und ε_2 sind die absoluten, wellenlängenabhängigen Dielektrizitätskonstanten des Metalls und des Dielektrikums. Die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\lambda)$ beschreibt das elektrische Verhalten eines Mediums und ist ein Maß dafür, in welchem Grad dieses von dem elektrischen Feld durchdrungen wird, in dem es sich befindet. Für den Spezialfall des Vakuums ist sie durch $\varepsilon = \varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$ gegeben.

Die elektromagnetische Welle breitet sich in einem Medium mit der Phasengeschwindigkeit $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$ aus. Die Größe μ wird die magnetische

Permeabilität genannt und ist für das Vakuum als $\mu = \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{Ns}^2 \text{C}^{-2}$ definiert.

Da auch Licht als elektromagnetische Welle betrachtet werden kann, wird die Phasengeschwindigkeit auch als Lichtgeschwindigkeit bezeichnet und beträgt im Vakuum $c = c_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$.

Aufgrund der Stetigkeit der Tangentialkomponenten sind die x-Komponente des E-Feldes und die y-Komponente des H-Feldes für die beiden Halbräume gleich. Dies bedeutet, dass die gesamte Tangentialkomponente des E- bzw. H-Feldes auf der einen Seite der Grenzfläche gleich der auf der anderen Seite ist, so dass gilt:

$$E_{x1} = E_{x2} \quad \text{Gl. 3-11}$$

$$H_{y1} = H_{y2} \quad \text{Gl. 3-12}$$

Ferner sind ebenfalls die elektrischen Verschiebungsdichten $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ [Asm^{-2}] in beiden Halbräumen gleich:

$$\varepsilon_1 E_{z1} = \varepsilon_2 E_{z2} \quad \text{Gl. 3-13}$$

Gl. 3-11 und Gl. 3-12 ergeben:

$$k_{x1} = k_{x2} = k_x \quad \text{Gl. 3-14}$$

Aus Gl 3-7 folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_{y_i}}{\partial z} &= -\varepsilon_i E_{x_i} \frac{\omega}{c} \quad \text{oder} \\ k_{z1} H_{y1} &= \frac{\omega}{c} \varepsilon_1 E_{x1} \\ k_{z2} H_{y2} &= -\frac{\omega}{c} \varepsilon_2 E_{x2} \end{aligned} \quad \text{Gl. 3-15}$$

die mit Gl. 3-11 und Gl. 3-12

$$\begin{aligned} H_{y1} - H_{y2} &= 0 \\ \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} H_{y1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} H_{y2} &= 0 \end{aligned} \quad \text{Gl. 3-16}$$

führt.

Zur Lösung dieses Gleichungssystems muss dessen Systemdeterminante D_0 gleich Null sein [40] und man erhält die Dispersionsrelation für die Ausbreitung von Oberflächenplasmawellen in der Grenzschicht Metall (ε_1)/Dielektrikum (ε_2) in Abb. 3-1

$$D_0 = \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} = 0 \quad \text{Gl. 3-17}$$

Die Gln. 3-7, 3-8 und 3-16 führen zu

$$k_x^2 + k_{z_i}^2 = \varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (i = 1, 2). \quad \text{Gl. 3-18}$$

Aus Gl. 3-17 folgt mit Gl. 3-18

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad \text{Gl. 3-19}$$

Handelt es sich bei der an die Metallschicht grenzenden Schicht um ein Dielektrikum, ist dessen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_2(\lambda)$, ebenso wie die Frequenz ω , reell. Da Metalle wie Gold oder Silber jedoch eine komplexe Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_1 = \varepsilon_1' + i\varepsilon_1''$ mit $\varepsilon_1'' < |\varepsilon_1'|$ aufweisen, erhält man ein komplexes $k_x = k_x' + ik_x''$ mit

$$k_x' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1' \varepsilon_2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}} = \text{Re}(k_x) \quad \text{Gl. 3-20}$$

$$k_x'' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1' \varepsilon_2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_1''}{2(\varepsilon_1')^2} = \text{Im}(k_x). \quad \text{Gl. 3-21}$$

Ein reelles k_x' wird erhalten, wenn $\varepsilon_1' < 0$ und $|\varepsilon_1'| > \varepsilon_2$ ist, da in diesem Fall der Term unter der Wurzel positiv wird und somit ein reelles Ergebnis liefert. Diese Bedingungen werden von vielen Metallen erfüllt.

k_x'' bestimmt die Dämpfung der Plasmaschwingung in x-Richtung. Entlang der Metalloberfläche nimmt die Intensität der Plasmaschwingung parallel zur Grenzschicht Metall/Dielektrikum exponentiell mit k_x'' durch Dissipation in eine andere Energieform z.B. in Wärme oder Licht ab. Die Länge L [nm], nach der die Intensität auf 1/e abgenommen hat, ist gegeben durch:

$$L = \frac{1}{2\text{Im}(k_x)}. \quad \text{Gl. 3-22}$$

Die mittlere Eindringtiefe z_i [nm] in die beiden Halbräume, bei der die Amplitude des Feldes auf 1/e abgenommen hat, ist gegeben durch

$$z_i = \frac{1}{|k_{z_i}|} \quad (i = 1,2). \quad \text{Gl. 3-23}$$

Daraus ergibt sich für die mittlere Eindringtiefe z_2 [nm] in den oberen Halbraum mit ε_2 (Dielektrikum):

$$z_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\varepsilon_1'| + \varepsilon_2}{\varepsilon_2^2} \right)^{1/2} \quad \text{Gl. 3-24}$$

und für z_1 [nm] in den unteren Halbraum mit ε_1 (Metall):

$$z_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\varepsilon_1| + \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad \text{Gl. 3-25}$$

Die Anregung von Plasmawellen kann alternativ auch mit Hilfe der Quantenmechanik betrachtet werden. Da zur Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Effekte die Betrachtung von Plasmawellen als elektromagnetische Welle ausreichend ist, wird an dieser Stelle auf eine quantenmechanische Betrachtung verzichtet.

3.2.2 Anregung von Oberflächenplasmawellen

Oberflächenplasmawellen können auf verschiedene Weisen angeregt werden. Gängige Methoden sind die Anregung durch Elektronen, die durch eine dünne Metallschicht geleitet werden [41] und die Totalreflexion von Licht an einer dünnen Metallschicht. An dieser Stelle soll aber nur auf die Anregung durch Licht eingegangen werden, da für die Detektion von Wasserstoff ein optisches Verfahren keine möglichen Zündquellen enthält und somit aus Gründen des Explosionsschutzes von Vorteil ist. Diese Art der Anregung wurde zum ersten Mal 1959 von Turbadar beobachtet [42,43]. Eine genaue Beschreibung gelang aber erst parallel durch Otto [38] und Kretschmann/Raether [44] mit Hilfe der ATR-Methode (Attenuated Total Reflection).

3.2.2.1 Anregung von Oberflächenplasmawellen durch Licht

Wird Licht analog zur Plasmawelle als elektromagnetische Welle angesehen, werden deren Felder wie folgt beschrieben:

$$\begin{aligned} E_y &= E_0 \exp[i(kx - \omega t)] \\ H_z &= H_z \exp[i(kx - \omega t)] \end{aligned} \quad \text{Gl. 3-26}$$

Der Zusammenhang zwischen der Kreisfrequenz ω und dem Wellenvektor \vec{k} wird wiederum durch die Dispersionsrelation dargestellt. Die Dispersionsrelation für Licht ist $k = \omega / c$.

Abb. 3-2 zeigt eine Darstellung einer elektromagnetischen Welle.

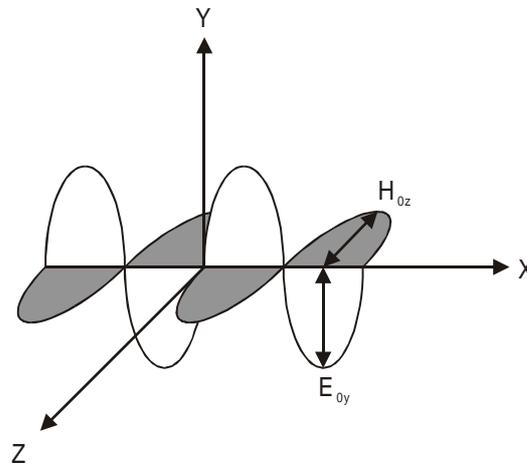


Abb. 3-2. Darstellung der H- und E-Felder einer elektromagnetischen Welle, die sich in x-Richtung ausbreitet. Das E- und H-Feld stehen senkrecht zueinander und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung x.

Trifft eine Lichtwelle auf eine Grenzfläche, die zwei Medien unterschiedlicher optischer Dichte trennt, wird ein Teil der Welle an der Grenzfläche zurück in das erste Medium reflektiert und der andere Teil durch Brechung an der Grenzfläche in das zweite Medium gebrochen (Abb. 3-3). Für den Übergang von Licht zwischen zwei Medien gilt das Reflexionsgesetz, wonach der Einfallswinkel θ_i gleich dem Ausfallswinkel θ_r ist, und das Brechungsgesetz von Snellius [45]:

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_2(\lambda)}{n_1(\lambda)} = n_{rel}(\lambda) \quad \text{Gl. 3-27}$$

Die wellenlängenabhängige absolute Brechzahl $n(\lambda)$ ist definiert als das Verhältnis der Phasengeschwindigkeit im Vakuum c_0 zur Phasengeschwindigkeit im Medium c :

$$n(\lambda) = \frac{c_0}{c} = \sqrt{\frac{\varepsilon(\lambda)\mu}{\varepsilon_0\mu_0}} \quad \text{Gl. 3-28}$$

Für nur schwach oder nichtmagnetische Stoffe ist $\mu/\mu_0 \cong 1$ und mit der relativen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_r(\lambda) = \varepsilon(\lambda)/\varepsilon_0$ ergibt sich die Maxwell Relation:

$$n(\lambda) = \sqrt{\varepsilon(\lambda)_r} \quad \text{Gl. 3-29}$$

Neben der bisher berücksichtigten Ausbreitungsrichtung besitzen elektromagnetische Wellen noch eine Vorzugsrichtung oder Polarisierung. Sie gibt die

Lage der Vektoren des elektromagnetischen Feldes der einfallenden Lichtwelle bezüglich einer Grenzfläche an. Im Falle einer transversal elektrischen (TE) Polarisation liegt der E-Vektor parallel zur Grenzfläche und bei einer transversal magnetischen Polarisation (TM) liegt der H-Vektor parallel zur Grenzfläche. In Abb. 3-3 sind die möglichen Polarisationen dargestellt.

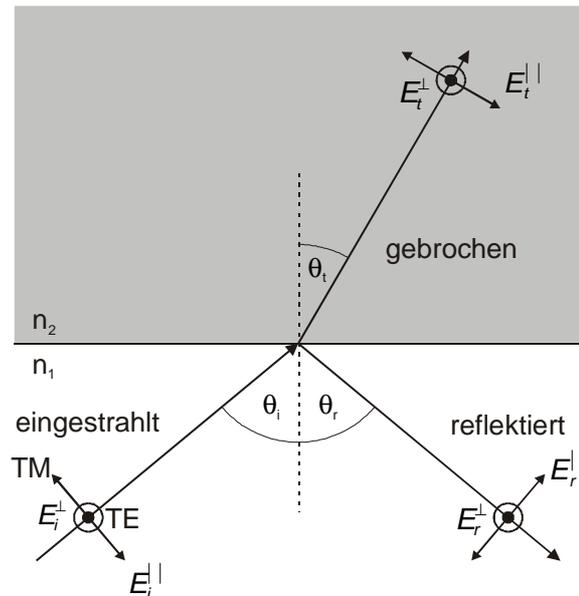


Abb. 3-3. Schematische Darstellung der Lichtreflexion und Brechung an einer Grenzfläche mit unterschiedlichen Brechungsindizes. Der E-Vektor der transversal elektrischen Polarisation (TE) liegt parallel zur Grenzfläche (ragt aus der Papierebene heraus) und der E-Vektor der transversal magnetischen Polarisation (TM) liegt senkrecht zur Grenzfläche (in der Papierebene).

Allgemeine Aussagen, die für jedes beliebige lineare, isotrope und homogene Medium gültig sind, machen die Fresnel-Gleichungen, welche die Reflexion und Transmission einer Lichtwelle an einer Grenzschicht beschreiben [45]. Sie lauten in der häufigsten Form für Dielektrika mit $\mu_i \cong \mu_t \cong \mu_0$ vereinfacht:

$$r_{\perp} = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad \text{Gl. 3-30}$$

$$t_{\perp} = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)_{\perp} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad \text{Gl. 3-31}$$

$$r_{\parallel} = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_t + n_2 \cos \theta_i} \quad \text{Gl. 3-32}$$

$$t_{\parallel} = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)_{\parallel} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_t + n_2 \cos \theta_i} \quad \text{Gl. 3-33}$$

Hier kennzeichnen r_{\perp} den Amplitudenreflexionskoeffizienten und t_{\perp} den Amplitudentransmissionskoeffizienten, wobei sich die Bezeichnungen parallel und senkrecht auf die Einfallsebene beziehen. Anstelle der komplexen Koeffizienten r und t wird häufig auch der experimentell relevante Reflexionsgrad $R = |r|^2$ und der Transmissionsgrad $T = |t|^2$ verwendet. Die Fresnel-Gleichungen sind für beliebig viele Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes erweiterbar.

Für die Anregung von Plasmawellen ist besonders der Fall der Totalreflexion einer Lichtwelle an einer Grenzfläche von Bedeutung. Fällt ein Lichtstrahl von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium, d.h. ist $n_1 > n_2$, wird ab einem bestimmten Winkel keine Transmission mehr beobachtet. Für den Grenzwinkel der Totalreflexion gilt:

$$\sin \theta_{iT} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{Gl. 3-34}$$

Kommt es zur Totalreflexion, wird der gebrochene Anteil der Welle zu einer evaneszenten Welle, die senkrecht zur Grenzfläche in das Medium zwei eindringt und dessen Amplitude des E-Feldes exponentiell mit dem Abstand z von der Grenzfläche abnimmt.

$$E = E_t \exp \left[\frac{-z}{d_p} \right] \quad \text{Gl. 3-35}$$

Für die mittlere Eindringtiefe d_p gilt:

$$d_p = \frac{-\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta_i - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2}} \quad \text{Gl. 3-36}$$

Das evaneszente Feld besitzt die gleichen elektromagnetischen Eigenschaften wie die einfallende Lichtwelle.

Eine Anregung von Oberflächenplasmawellen durch Licht ist nur möglich, wenn die Dispersionsrelationen der Licht- und Plasmawelle einen gemeinsamen Schnittpunkt aufweisen und somit in Resonanz treten können. Hierzu müssen die Frequenz ω und der Wellenvektor k von Lichtwelle (L) und Plasmawelle (P) gleich sein. Ferner

müssen die jeweiligen E- und H-Vektoren der überlagerten elektromagnetischen Wellen in gemeinsamen Ebenen liegen. Bei einer Plasmawelle liegt der Vektor des H-Feldes in der Grenzfläche Metall/Dielektrikum und der des E-Feldes steht senkrecht auf dieser Grenzfläche. Aus Abb. 3-3 geht hervor, dass eine Anregung nur mit TM-polarisiertem Licht möglich ist, da in diesem Fall die Vektoren der H-Felder von Licht- und Plasmawelle in der Grenzfläche liegen und die entsprechenden Vektoren der E-Felder senkrecht dazu stehen.

Die Kopplung zwischen Licht- und Plasmawelle erfolgt über das evaneszente Feld. Für die Resonanzbedingung ergibt sich folglich:

$$k_{x,L} = k_{x,P} \quad \text{Gl. 3-37}$$

$$E_L = E_P \quad \text{Gl. 3-38}$$

Mit Licht, welches direkt aus Luft an einer Metallschicht totalreflektiert wird, kann diese Bedingung jedoch nicht erfüllt werden. In diesem Fall ist der Wellenvektor der Lichtwelle den Betrag $\Delta k_x = \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}$ kleiner als der Wellenvektor der Plasmawelle:

$$k_{x,L} = \frac{\omega}{c} < \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} = k_{x,P} \quad \text{Gl. 3-39}$$

Die Dispersionsrelation für Licht in Luft schneidet in keinem Punkt die der Plasmawelle und daher können diese nicht in Resonanz treten.

In Abb. 3-4 sind die Dispersionsrelationen für eine Lichtwelle und eine Plasmawelle dargestellt.

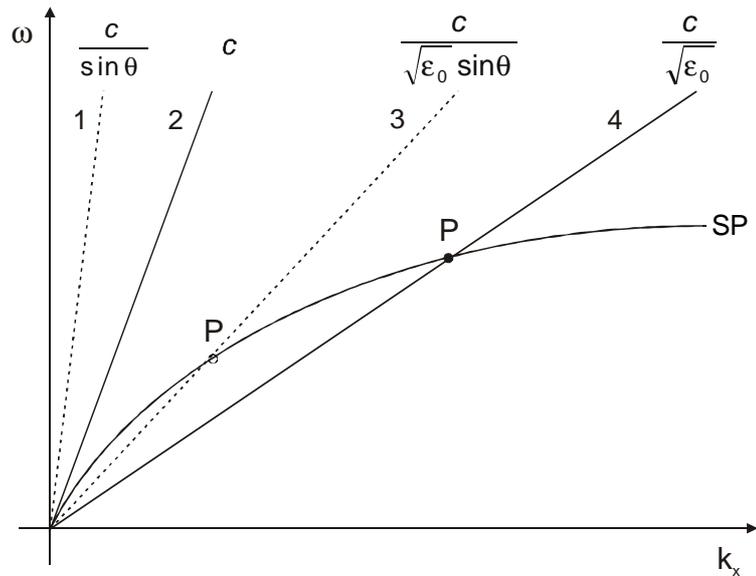


Abb. 3-4. Dispersionsrelationen (DR) für das System Glas/Metall/Luft: (2) DR für Licht in Luft; (1) DR für Licht in Luft, das unter einem Winkel θ auf die Metallschicht trifft; (3) DR für Licht im Glasprisma, das unter einem Winkel θ auf die Metallschicht trifft; (4) DR für Licht im Prisma, das unter 90° auf die Metallschicht trifft; (SP) DR der Plasmawelle. In den Schnittpunkten P der Kurven (3) und (4) mit (SP) kommt es zur Resonanz.

Damit eine Plasmawelle durch Licht angeregt werden kann, muss bei einer gegebenen Energie der Wellenvektor der Lichtwelle um einen Betrag Δk_x erhöht werden. Dies kann durch die Verwendung eines Gitterkopplers [46] oder eines ATR-Kopplers erreicht werden. Da im Rahmen dieser Arbeit die experimentellen Untersuchungen mit einem ATR-Koppler durchgeführt wurden, wird im Weiteren nur noch dieser betrachtet.

Kernstück des in der vorliegenden Arbeit verwendeten ATR-Kopplers ist ein Glasprisma mit $\epsilon_0 > 1$, durch welches monochromatisches, paralleles Licht oberhalb des Winkels der Totalreflexion eingestrahlt wird. Abb. 3-5 skizziert den optischen Aufbau eines ATR-Kopplers.

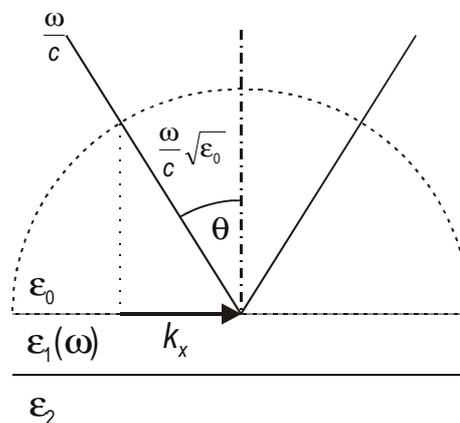


Abb. 3-5. Reflexion von Licht an einer Metallschicht ($\epsilon_1(\omega)$). Oberhalb der Metallschicht befindet sich Glas (ϵ_0) und unterhalb Luft (ϵ_2).

In einem Glasprisma mit der Dielektrizitätskonstanten ε_0 erhöht sich der Wellenvektor des Lichts bei einer festen Wellenlänge λ um den Faktor $\sqrt{\varepsilon_0}$ auf:

$$k_{x,L} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_0} \sin\theta \quad \text{Gl. 3-40}$$

Für die Resonanzbedingung ergibt sich:

$$k_{x,L} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_0} \sin\theta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} = k_{x,P} \quad \text{Gl. 3-41}$$

Die Dispersionsrelationen für die Plasma- und Lichtwelle sind in der Abb. 3-4 dargestellt. Die Anregung von Plasmawellen mit Licht ist für Einstrahlwinkel im Bereich $\theta_{iT} < \theta < \theta=90^\circ$ möglich.

Tritt das durch die Totalreflexion entstehende evaneszente Feld der Lichtwelle mit dem der Plasmawelle in Resonanz, wird Energie des Lichtes auf die Plasmawelle übertragen und das reflektierte Licht weist unter dem Resonanzwinkel ein Intensitätsminimum auf.

Kretschmann [44] und Otto [38] setzten für ihre Untersuchungen von Plasmawellen zwei unterschiedliche Konfigurationen des ATR-Kopplers ein, die im folgenden beschrieben werden.

3.2.2.2 Kretschmann-Konfiguration

Der ATR-Koppler nach Kretschmann (Abb. 3-6) besteht aus einem Glashalbzylinder, auf dessen Basis eine dünne Metallschicht abgeschieden ist.

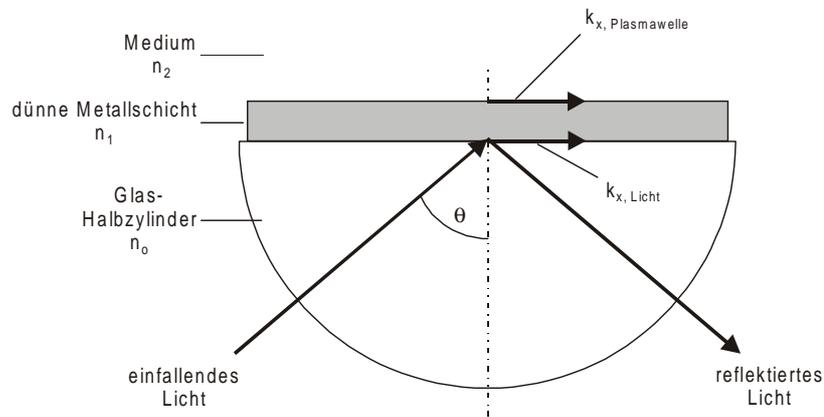


Abb. 3-6. Schematische Darstellung eines ATR-Kopplers nach Kretschmann.

Monochromatisches, paralleles, TM-polarisiertes Licht wird unter dem Winkel θ durch den Glashalbzylinder eingestrahlt, an der Grenzschicht Glas/Metall totalreflektiert und das evaneszente Feld der Lichtwelle dringt in das Metall ein. Bei sehr dünnen Metallschichten reicht das evaneszente Feld bis in die Grenzschicht Metall/Medium und kann dort mit der Plasmawelle in Resonanz treten. Der Lichtwelle wird Energie entzogen und die Plasmawelle wird in der Grenzfläche Metall/Medium aus dem Rauschen heraus verstärkt.

Aufgrund der zuvor gezeigten Abhängigkeit der Plasmawelle von der Dielektrizitätskonstanten des an die Metallschicht grenzenden Mediums (Gl. 3-19), eignet sich die Kretschmann-Konfiguration besonders zur Detektion von Änderungen in unmittelbarer Nähe der Metallschicht. Dies wird besonders bei der Beobachtung biologischer Reaktionen, die auf der Metalloberfläche ablaufen, ausgenutzt [47,48].

3.2.2.3 Otto-Konfiguration

Der ATR-Koppler nach Otto (Abb. 3-7) ähnelt dem nach Kretschmann. Der Unterschied liegt in einem Luftspalt in der Dicke einer Wellenlänge zwischen dem Glasprisma und der Metallschicht. In dieser Konfiguration wird das eingestrahlte, monochromatische Licht an der Grenzfläche Prisma/Luft totalreflektiert. Das evaneszente Feld der Lichtwelle dringt in den Luftspalt ein und die Plasmawelle wird an der Grenzschicht Luftspalt/Metallschicht angeregt.

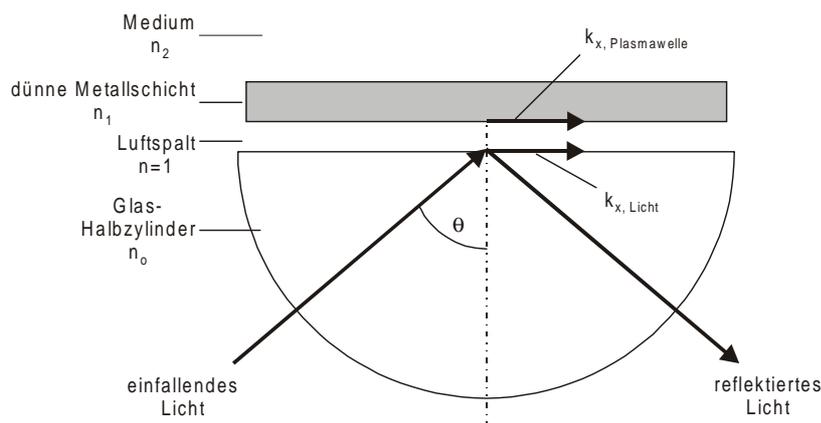


Abb. 3-7. Schematische Darstellung eines ATR-Kopplers nach Otto.

Die Vorteile der Otto-Konfiguration liegen neben der Unabhängigkeit von der Metallschichtdicke in den schärferen Anregungsminima. Da die Realisierung eines Luftspaltes von $< 1 \mu\text{m}$ jedoch technisch noch viel anspruchsvoller ist als das Aufbringen einer dünnen Metallschicht, hat sich die Otto-Konfiguration nur für vereinzelte, spezielle Anwendungen durchgesetzt. Hierzu gehört die Untersuchung von Einkristallen, deren Oberflächen durch das Aufsetzen auf ein Prisma beschädigt werden können, und die Untersuchung von Plasmawellen in Metallen wie Nickel, Platin oder Palladium [49-51].

Wird der Luftspalt durch eine zusätzliche dielektrische Schicht ersetzt, kann die Herstellung stark vereinfacht werden, ohne auf die Vorteile der Otto-Konfiguration verzichten zu müssen [52,53].

3.3 Metalle

Oberflächenplasmawellen können nicht in allen Metallen gleichermaßen gut angeregt werden. Wie gut sich ein Metall eignet, kann aus dessen komplexer Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_1(\lambda) = \varepsilon_1'(\lambda) + i\varepsilon_1''(\lambda)$ abgeschätzt werden. Ein schmaler Resonanzpeak wird beobachtet, wenn $|\varepsilon_1'(\lambda)| > 0$ ist und $|\varepsilon_1'(\lambda)| > \varepsilon_1''(\lambda)$, d.h. die schärfsten Peaks werden von Metallen mit dem größten Verhältnis W zwischen der realen und imaginären Komponente der Dielektrizitätskonstanten produziert [54].

$$W = \frac{|\varepsilon_1'|}{|\varepsilon_1''|} \quad \text{Gl. 3-42}$$

Über das Verhältnis W lassen sich auf einfache Weise verschiedene Metalle bezüglich ihrer Eignung zur Anregung von Plasmawellen miteinander vergleichen. In Tabelle 3-1 sind die optischen Konstanten einiger Metalle für das sichtbare Spektrum aufgeführt und nach abnehmendem Verhältnis W sortiert.

Tabelle 3-1. Optische Konstanten einiger ausgewählter Metalle.

Metall	Wellenlänge λ [nm]	Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\lambda)$	Verhältnis W	Literatur
Silber (Ag)	632,8	-18,22 + i 0,48	37,96	[55]
Kupfer (Cu)	632,8	-14,67 + i 0,72	20,38	[56]
Gold (Au)	632,8	-10,92 + i 1,49	7,33	[57]
Aluminium (Al)	650,0	-42,00 + i 16,40	2,56	[58]
Palladium (Pd)	620,0	-14,40 + i 14,60	0,99	[57]
Platin (Pt)	640,0	-11,10 + i 15,70	0,71	[57]
Nickel (Ni)	620,0	-9,60 + i 14,09	0,68	[59]
Kobalt (Co)	617,0	-12,10 + i 18,00	0,67	[57]
Blei (Pb)	650,	-8,67 + i 13,40	0,65	[57]
Titan (Ti)	617,0	-6,71 + i 19,86	0,34	[58]
Eisen (Fe)	632,8	-1,02 + i 17,81	0,006	[54]
Chrom (Cr)	617,0	-0,84 + i 20,92	0,004	[58]

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass im sichtbaren Spektrum nur die vier Metalle Silber, Kupfer Gold und Aluminium die Auswahlkriterien erfüllen. Berücksichtigt man nun noch die chemische Reaktivität, wird deutlich, dass nur Silber und Gold von Bedeutung sind. Da die imaginäre Komponente ε_1'' ein Maß für die Dämpfung der Metallschicht ist, muss sie möglichst klein sein. Dies ist besonders bei der Verwendung der Kretschmann-Konfiguration von Bedeutung, da in diesem Fall, wie in Abb. 3-6 gezeigt, die Anregung der Plasmawellen durch die Metallschicht hindurch erfolgt. Dies hat zur Folge, dass für einen großen Imaginäranteil die Metallschicht für eine 100%ige Kopplung sehr dünn (< 30 nm) sein muss. Solch dünne Schichten sind aber häufig nicht mehr vollständig geschlossen und es kommt zu Inselbildungen. Für die Otto-Konfiguration vergrößert sich die Auswahl an Metallen aufgrund der Unabhängigkeit von der Schichtdicke.

Eine größere Zahl an Metallen wird außerdem zugänglich, wenn zur Anregung der Oberflächenplasmawellen Licht mit größerer Wellenlänge verwendet wird. Die Dielektrizitätskonstanten von Metallen sind stark wellenlängenabhängig und mit zunehmender Wellenlänge ändern sich bei vielen Metallen die Verhältnissen von Real- zu Imaginärteil. Hierdurch können auch vermeintlich ungeeignete Metalle wie Palladium zur Anregung von Oberflächenplasmawellen genutzt werden. Dies ermöglicht im Rahmen dieser Arbeit den Einsatz von Palladium als Rezeptor für den Aufbau eines Wasserstoffsensors.

In Tabelle 3-2 sind die Dielektrizitätskonstanten von Palladium für unterschiedliche Wellenlängen angegeben, die aus den Angaben für n und k [60] nach

$$\varepsilon'(\lambda) = n(\lambda)^2 - k(\lambda)^2 \quad \text{und} \quad \text{Gl. 3-43}$$

$$\varepsilon''(\lambda) = 2 * n(\lambda) * k(\lambda) \quad \text{Gl. 3-44}$$

berechnet wurden.

Tabelle 3-2. Wellenlängenabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Palladium. Die Dielektrizitätskonstanten wurden aus den Angaben für n und k [60] nach $\epsilon'(\lambda) = n(\lambda)^2 - k(\lambda)^2$ und $\epsilon''(\lambda) = 2 * n(\lambda) * k(\lambda)$ berechnet.

Wellenlänge λ [nm]	Brechungsindex $n(\lambda)$	k	Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\lambda)$	Verhältnis W
381,5	1,26	2,83	-6,24 + i 7,13	0,875
520,9	1,57	3,68	-11,08 + i 11,56	0,958
616,8	1,75	4,21	-14,66 + i 14,74	0,995
659,5	1,80	4,42	-16,30 + i 15,91	1,024
821,1	2,06	5,16	-22,69 + i 21,38	1,061
1610	3,01	8,59	-64,73 + i 51,71	1,25

Oberhalb einer Wellenlänge von ≈ 650 nm wird $|\epsilon_1'| > |\epsilon_1''|$. Da der absolute Brechungsindex $n(\lambda)$ eng mit der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\lambda)$ verbunden ist (Gl. 3-28), nimmt auch er mit steigender Wellenlänge zu. Soll Palladium in einer Kretschmann-Konfiguration eingesetzt werden, müsste ein sehr hochbrechendes Prisma verwendet werden, da ansonsten die Bedingung für die Totalreflexion des Anregungslichtes $n_0(\lambda) > n_1(\lambda)$ nicht erfüllt werden kann. In der Otto-Konfiguration erfolgt die Totalreflexion des Anregungslichtes an der Grenzfläche Prisma/Luftspalt (bzw. niederbrechende Zwischenschicht), so dass in diesem Fall keine Limitierung durch den hohen Brechungsindex des Metalls auftritt.

3.4 Das Palladium-Wasserstoff System

Im Jahre 1866 [61] entdeckte Graham die Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium. Seit diesem Zeitpunkt ist das Palladium-Wasserstoff System Gegenstand der Forschung und gilt heute als besonders gut untersuchtes Metall-Wasserstoff System [17,62,63].

Palladium besitzt eine kubisch flächenzentrierte (kfz) Gitterstruktur, deren Oktaederlücken bei der Aufnahme von Wasserstoff besetzt werden (Abb. 3-8). Es existiert ein Gitterzwischenplatz pro Palladiumatom.

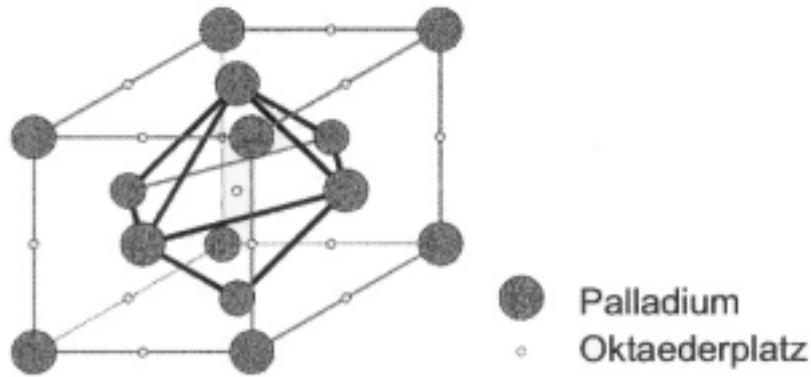


Abb. 3-8. Oktaederlücken des kubisch flächenzentrierten Gitters von Palladium.

Das Palladium-Wasserstoff System bildet zwei Phasen, die α - und β -Phase, die beide eine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur besitzen. Das Phasendiagramm ist in Abb. 3-9 dargestellt. Bei sehr kleinen H_2 -Konzentrationen liegt nur die α -Phase vor, während bei hohen Konzentrationen nur die β -Phase vorliegt. Beim Übergang von der α - in die β -Phase tritt eine Mischungslücke auf, in der beide Phasen nebeneinander vorliegen. Dieses Zweiphasengebiet erstreckt sich bei Raumtemperatur von $PdH_{0,008}$ bis $PdH_{0,609}$ [61].

Durch die Einlagerung von Wasserstoff in die Oktaederlücken kommt es zu einer Aufweitung der Gitterstruktur. Die Aufweitung des Gitters erfolgt innerhalb der α - und β -Phase kontinuierlich, beim $\alpha \rightarrow \beta$ -Übergang jedoch sprunghaft. Beträgt die Gitteraufweitung an der Phasengrenze bei Raumtemperatur in der α -Phase nur $0,002 \text{ \AA}$, liegt sie in der β -Phase bei $0,136 \text{ \AA}$ [64]. Abb. 3-9 zeigt das Phasendiagramm des Palladium-Wasserstoff Systems.

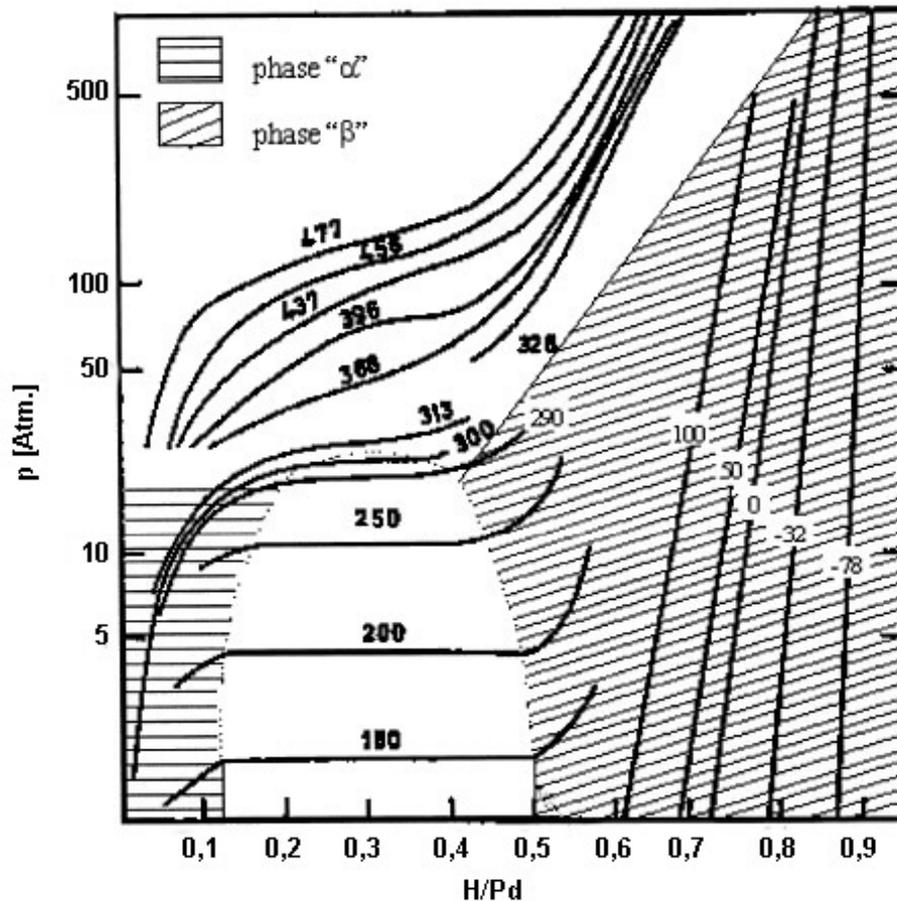


Abb. 3-9: Phasendiagramm für das Palladium-Wasserstoff System nach Levine und Weale [65]. Es sind die Isothermen für verschiedene Gleichgewichtstemperaturen angegeben.

Für den Einsatz in einem Sensor, der reversibel arbeiten soll, wirkt sich eine Phasenausscheidung mit der damit verbundenen sprunghaften Änderung der Schichteigenschaften negativ aus. Hier sollten sich die Eigenschaften des Palladiums gleichmäßig über einen großen Konzentrationsbereich ändern. Die Phasenausscheidung von der α - zur β -Phase kann vermieden werden, wenn dem Palladium Nickel zugesetzt wird. In dieser Legierung ersetzen die kleinen Nickelatome partiell größere Palladiumatome in dem kubisch flächenzentrierten Gitter. Dies führt zu einer Gitterkonzentration und einer Einengung der Mischungslücke [17,66]. Oberhalb eines Nickelgehalts von 8% tritt bei Raumtemperatur keine Entmischung mehr auf [67].

Neben der Aufweitung des Kristallgitters ändern sich durch Aufnahme von Wasserstoff auch die mechanischen, elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften des Palladiums. Diese Änderungen werden in den unterschiedlichsten Anwendungen zur Detektion von Wasserstoff genutzt (Kapitel 3.1). Im Rahmen dieser Arbeit sind besonders die Änderungen der optischen Eigenschaften des Palladiums unter Wasserstoffeinwirkung von Bedeutung. Eine Änderung des

Brechungsindex des Palladiums [68] kann mit Hilfe der Oberflächenplasmawellen-Resonanz-Spektroskopie erfasst werden.

Für den Einsatz von Palladium in der Oberflächenplasmawellen-Resonanz-Spektroskopie ergeben sich zwei Möglichkeiten. Auf z.B. eine Gold- oder Silberschicht aufgebracht, dient eine Palladiumschicht als Rezeptor. Die in der Gold- oder Silberschicht angeregten Plasmawellen reagieren auf Veränderungen durch die Hydridbildung. In dieser Anordnung können aber zusätzliche, nicht kalkulierbare Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallschichten auftreten.

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, das Palladium nicht nur als Rezeptor zu verwenden, sondern gleichzeitig als Komponente des Transducers, in dem die Plasmawellen in der Palladiumschicht angeregt werden. In diesem Falle wird eine Veränderung direkt in dem Metall gemessen, in dem die Plasmawellen angeregt werden und nicht eine Änderung in dem die Metallschicht umgebenden Medium.

Im folgenden Kapitel 4 erfolgt eine theoretische Betrachtung der möglichen Sensordesigns auf Basis der in diesem Kapitel dargestellten theoretischen Grundlagen.

4 Theoretische Betrachtung möglicher Designs für einen Wasserstoffsensoren

4.1 Grundlagen der Berechnungen

Um ein mögliches Sensor-Design im Vorfeld beurteilen zu können, wird ein Simulationsprogramm unter MathCAD verwendet [69]. Ein Ausdruck des Programms befindet sich im Anhang. Es ermöglicht eine einfache qualitative Beschreibung, in dem dabei die Reflektionsverhältnisse eines mehrschichtigen Aufbaus aus Metallen und Dielektrikum mit Hilfe der Fresnel Gleichungen berechnet werden [45]. Als Ergebnis wird ein flexibles theoretisches Modell für die Beschreibung der Reflexionsverhältnisse in einem Mehrschichtsystem erhalten, mit dessen Hilfe die wichtigsten Parameter für die Entwicklung von Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Sensoren berechnet werden können.

Der Reflektionsgrad eines Systems mit m Schichten und TM polarisiertem Licht ist gegeben durch:

$$R = |r_{0,1..m}|^2 = \frac{|E_{0r}|^2}{|E_{0i}|^2}, \quad \text{Gl. 4-1}$$

wobei E_{0i} für das einfallende und E_{0r} für das reflektierte Feld steht.

Die Reflexionskoeffizienten $r_{ik||}$ sind definiert als:

$$r_{ik||} = \left(\frac{k_{zi}}{\varepsilon_i} - \frac{k_{zk}}{\varepsilon_k} \right) / \left(\frac{k_{zi}}{\varepsilon_i} + \frac{k_{zk}}{\varepsilon_k} \right). \quad \text{Gl. 4-2}$$

Die Indizes i und k bezeichnen die Schichten der jeweils betrachteten Grenzfläche.

In Abb. 4-1 ist ein System mit fünf Schichten dargestellt. Dieses System ist für die Berechnung aller in dieser Arbeit untersuchten Sensoraufbauten ausreichend. Es können jeder einzelnen Schicht nach Bedarf die notwendigen Materialien zugeordnet werden. Wird eine Schicht nicht benötigt, kann sie "ausgeblendet" werden und geht somit nicht in die Berechnung ein.

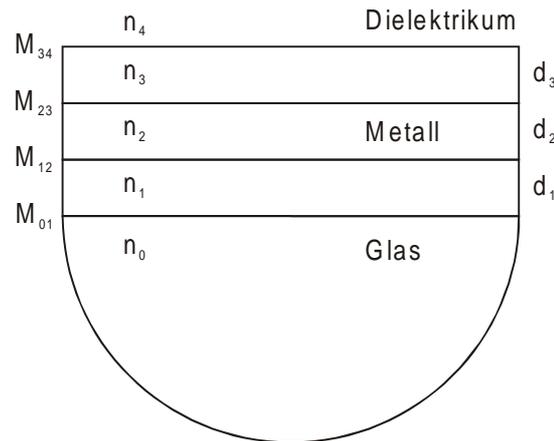


Abb. 4-1. ATR-Koppler bestehend aus fünf Schichten. Jede Schicht wird durch ihren Brechungsindex n_i , die Schichten 1, 2 und 3 zusätzlich durch ihre Dicke n_i beschrieben. Die Übergänge zwischen den einzelnen Schichten werden durch die jeweilige Matrix M_{nm} beschrieben.

Jede Grenzschicht lässt sich durch eine Matrix eindeutig beschreiben, das Gesamtsystem durch das Produkt aller Matrizen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass dieses System jederzeit um zusätzliche Schichten erweiterbar ist, ohne ein neues Gleichungssystem aufstellen zu müssen.

Ein Aufbau mit *fünf* Schichten wird durch folgendes Matrixsystem beschrieben [70]:

Grenzfläche 0/1
$$M_{01}(\theta, \lambda) = \begin{pmatrix} 1 & r_{01}(\theta, \lambda) \\ r_{01}(\theta, \lambda) & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Grenzfläche 1/2
$$M_{12}(\theta, \lambda, d_1) = \begin{pmatrix} 1 & r_{12}(\theta, \lambda) \\ r_{12}(\theta, \lambda) \exp(2jk_{z1}(\theta, \lambda)d_1) & \exp(2jk_{z1}(\theta, \lambda)d_1) \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Grenzfläche 2/3
$$M_{23}(\theta, \lambda, d_2) = \begin{pmatrix} 1 & r_{23}(\theta, \lambda) \\ r_{23}(\theta, \lambda) \exp(2jk_{z2}(\theta, \lambda)d_2) & \exp(2jk_{z2}(\theta, \lambda)d_2) \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 4-5}$$

Grenzfläche 3/4
$$M_{34}(\theta, \lambda, d_3) = \begin{pmatrix} 1 & r_{34}(\theta, \lambda) \\ r_{34}(\theta, \lambda) \exp(2jk_{z3}(\theta, \lambda)d_3) & \exp(2jk_{z3}(\theta, \lambda)d_3) \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 4-6}$$

Die Reflexionskoeffizienten r_{ik} ergeben sich aus Gl. 4-1.

Für die Wellenvektoren $k_{zi}(\theta, \lambda)$ ergibt sich nach Umstellen von Gl. 3-18:

$$k_{zi}(\theta, \lambda) = \sqrt{\varepsilon_i(\theta, \lambda) \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 - k_x(\theta, \lambda)^2}. \quad \text{Gl. 4-7}$$

Der Wellenvektor $k_x(\theta, \lambda)$ berechnet sich nach:

$$k_x(\theta, \lambda) = \sqrt{\varepsilon_0(\theta, \lambda)} \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \cdot \sin \theta. \quad \text{Gl. 4-8}$$

Die Multiplikation der einzelnen Matrizen führt zur Systemmatrix des Gesamtsystems:

$$M_{\text{sys}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3) = M_{01}(\theta, \lambda) \cdot M_{12}(\theta, \lambda, d_1) \cdot M_{23}(\theta, \lambda, d_2) \cdot M_{34}(\theta, \lambda, d_3) \cdot M_{45}(\theta, \lambda). \quad \text{Gl. 4-9}$$

Durch Division des Matrixelements $M_{2,1}$ durch $M_{1,1}$ der Systemmatrix wird der Reflexionskoeffizient des Gesamtsystems bestimmt:

$$r_{01234}(\theta, \lambda) = \frac{M_{2,1}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3)}{M_{1,1}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3)}, \quad \text{Gl. 4-10}$$

Für den Reflexionsgrad des Gesamtsystems ergibt sich folglich:

$$R_{\text{sys}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3) = |r_{01234}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3)|^2 \quad \text{Gl. 4-11}$$

Die Gleichungen 4-1 bis 4-10 bilden die Grundlage für eine mathematische Beschreibung des Reflexionsgrades an einem Mehrschichtsystem, mit dessen Hilfe die wichtigsten Parameter für die Entwicklung von Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Sensoren bestimmt werden können. Wird eine Schicht nicht benötigt, wird sie "ausgeblendet", in dem ihre Schichtdicke $d=0$ und ihr Brechungsindex gleich dem der vorherigen Schicht gesetzt wird. Die Matrix der vorherigen Schicht wird hierdurch zur Einheitsmatrix und wirkt sich in der Multiplikation nicht mehr aus.

Als Ergebnis liefert das Simulationsprogramm somit den Reflexionsgrad des Gesamtsystems in Abhängigkeit von den wellenlängenabhängigen Dielektrizitätskonstanten bzw. Brechungsindizes der Materialien der einzelnen Schichten, deren Schichtdicke, der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts und des Einstrahlwinkels.

Neben der Wellenlänge und dem Einstrahlwinkels des Lichts können für jede der fünf Schichten Material und Schichtdicke frei gewählt werden. Voraussetzung für die Materialwahl ist lediglich, dass zuvor zur Berechnung der wellenlängenabhängigen

Dielektrizitätskonstanten (bzw. Brechungsindizes) der jeweiligen Materialien ein entsprechender funktionaler Zusammenhang $\varepsilon(\lambda)$ (bzw. $n(\lambda)$) in das Programm integriert wird. Die Bestimmung dieser Funktionen erfolgt anhand von Literaturdaten [71,72]. Durch eine gezielte Variation der einzelnen Parameter wie Wellenlänge, Einstrahlwinkel, Materialauswahl, Schichtabfolge und Schichtdicke können deren Einflüsse auf das Reflexionsverhalten berechnet und zur Optimierung des grundsätzlichen Sensoraufbaus genutzt werden.

Zur Demonstration und Überprüfung der Funktion des Simulationsprogramms wird das Schichtsystem BK7-Prisma (n_0)/Gold (n_2)/Dielektrikum (n_4) berechnet. Diese Kretschmann-Konfiguration wird häufig, besonders im Bereich der Biosensoren, eingesetzt [73]. In diesem Dreischichtaufbau werden die Schichten 1 und 3 nicht benötigt, so dass ihre Schichtdicken $d_{1/3}=0$ und ihre Brechungsindizes $n_1=n_0$ und $n_3=n_2$ gesetzt werden. Die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts beträgt $\lambda=850$ nm und die Schichtdicke der Goldschicht $d=50$ nm.

In der Abb. 4-2 sind die berechneten Dispersionsrelationen einer Plasmawelle an der Grenzfläche Gold/Dielektrikum für die Dielektrika Luft ($n_4=1$), Wasser ($n_4=1,333$) und Ethanol ($n_4=1,36$) sowie die Dispersionsrelationen der Lichtwelle für verschiedene Einstrahlwinkel von $40^\circ - 90^\circ$ dargestellt.

Die Berechnung der Dispersionsrelationen erfolgt nach:

Licht:
$$k_{x,Licht}(\lambda) = \frac{\omega(\lambda)}{c} \cdot \sqrt{\varepsilon_0(\lambda)} \cdot \sin\theta$$
 Gl. 4-12

Plasmawelle:
$$k_{x,Plasma}(\lambda) = \frac{\omega(\lambda)}{c} \cdot \operatorname{Re} \sqrt{\frac{\varepsilon_2(\lambda)\varepsilon_4(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda) + \varepsilon_4(\lambda)}}$$
 Gl. 4-13

mit
$$\omega(\lambda) = 2\pi \frac{c}{\lambda}$$
 Gl. 4-14

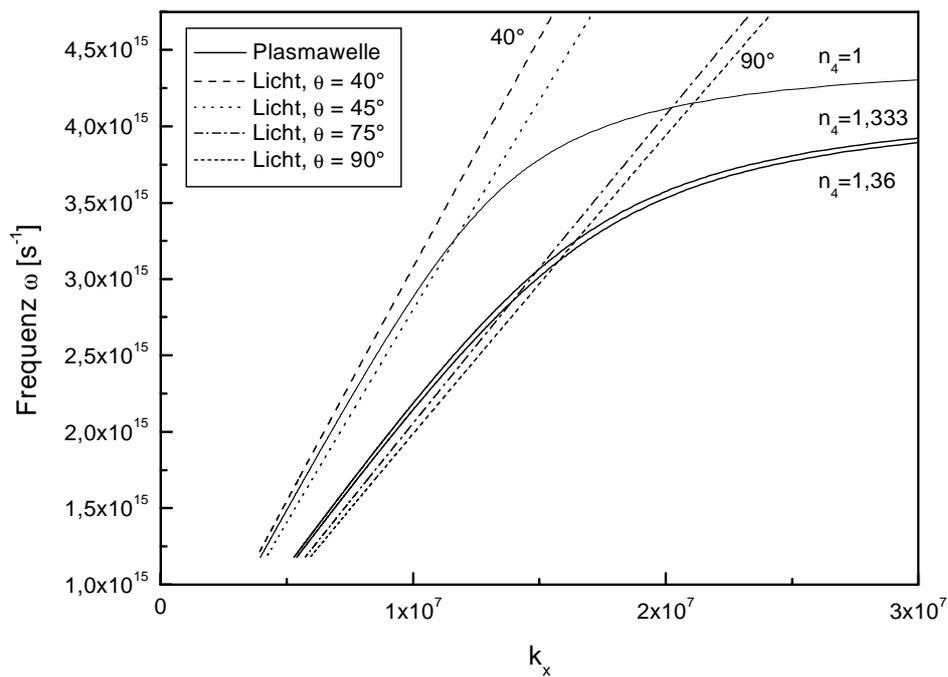


Abb. 4-2. Berechnete Dispersionsrelationen einer Plasmawelle bei unterschiedlichen Brechungsindizes n_4 des Dielektrikums und einer Lichtwelle bei unterschiedlichen Einstrahlwinkeln θ_i .

Unter einem Einstrahlwinkel von 40° können keine Plasmawellen angeregt werden. In diesem Fall zeigen die Dispersionsrelationen von Licht- und Plasmawelle keinen Schnittpunkt, d.h. sie können nicht in Resonanz treten. Bei einem Einstrahlwinkel von 45° ist die Anregung von Plasmawellen nur möglich, wenn es sich bei dem äußeren Dielektrikum um Luft handelt. Mit zunehmendem Brechungsindex des Dielektrikums ist die Erfüllung der Resonanzbedingung nur unter höheren Einstrahlwinkeln möglich. Unter einem Winkel von 75° ist auch in Wasser oder Ethanol die Anregung von Plasmawellen möglich.

Die Abhängigkeit des Resonanzwinkels von dem Brechungsindex n_4 des Dielektrikums und von der Wellenlänge des Anregungslichts ist in Abb. 4-3 dargestellt. Im Resonanzfall gilt $k_{x, \text{Licht}}(\lambda) = k_{x, \text{Plasma}}(\lambda)$ und aus Gl. 4-12 – Gl. 4-14 folgt mit $n_i(\lambda) = \sqrt{\epsilon_i(\lambda)}$ für den Resonanzwinkel:

$$\sin \theta_{\text{Res}}(\lambda, n) = \frac{k_{x, \text{Plasma}} \cdot \lambda}{2\pi \sqrt{\epsilon_0(\lambda)}} = \frac{1}{n_0(\lambda)} \cdot \sqrt{\frac{n_2(\lambda)^2 \cdot n_4(\lambda)^2}{n_2(\lambda)^2 + n_4(\lambda)^2}}. \quad \text{Gl. 4-15}$$

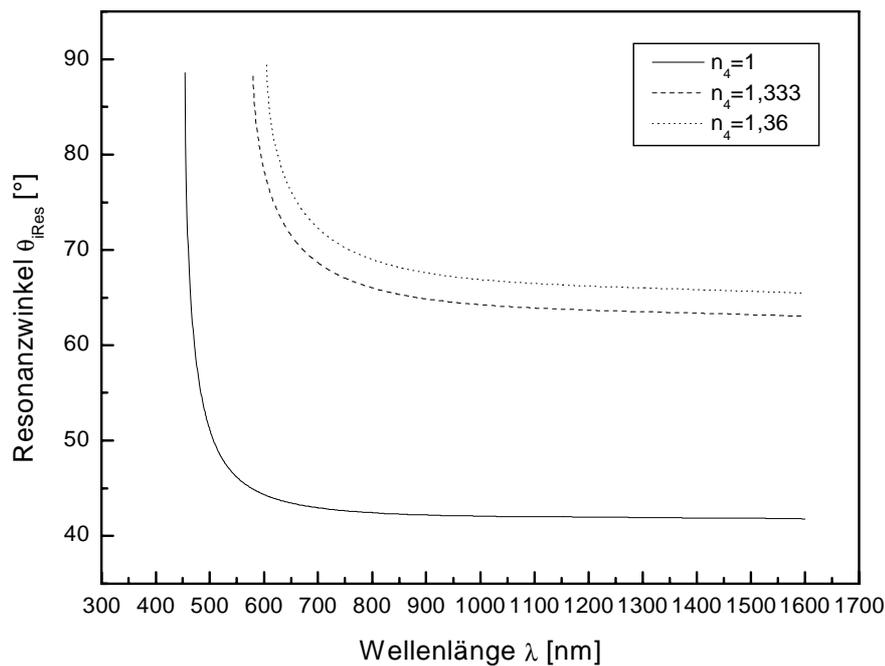


Abb. 4-3. Darstellung der berechneten Resonanzwinkel für die Schichtfolge BK7-Glas/Gold/Dielektrikum in Abhängigkeit von dem Brechungsindex n_4 des Dielektrikums und der Wellenlänge des Anregungslichtes.

Damit Oberflächenplasmawellen angeregt werden können, muss der Resonanzwinkel oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion ($\sin\theta_T = \frac{n_2}{n_0}$) liegen. Dieser beträgt für die Totalreflexion an der Grenzfläche BK7-Glas/Gold ca. 7° und liegt damit weit unterhalb des Resonanzwinkels. Bei einem umgekehrten Verhältnis würde es unter dem Resonanzwinkel nicht zu einer Totalreflexion des Anregungslichtes kommen. Somit würde sich kein evaneszentes Feld der Lichtwelle ausbilden, welches mit der Plasmawelle in Resonanz treten könnte.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis der Simulation ist die Berechnung des Reflexionsgrades in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels. Das Ergebnis einer solchen Berechnung ist in der Abb. 4-4 dargestellt.

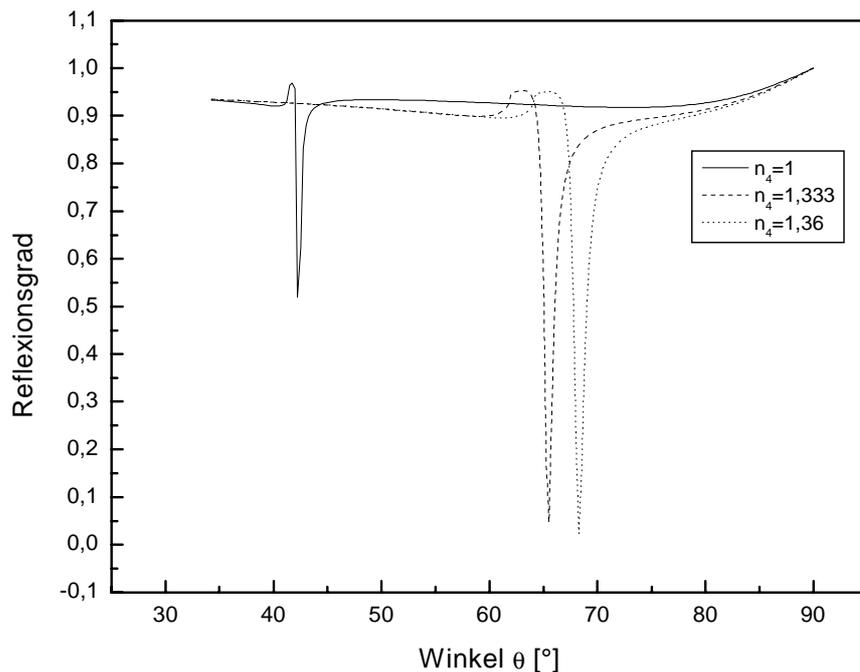


Abb. 4-4. Darstellung der Resonanzminima anhand der berechneten Reflexionsgrade für Luft ($n_4 = 1$), Wasser ($n_4 = 1,333$) und Ethanol ($n_4 = 1,36$) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 850$ nm. Der Brechungsindex des BK7-Prismas beträgt $n_0 = 1,511$ und die Goldschicht hat eine Dicke von $d_2 = 50$ nm. Der Realteil des Brechungsindex von Gold beträgt bei 850 nm 0,194.

Mit Hilfe des Simulationsprogramms ist es möglich, Aussagen über die Lage, Breite und Tiefe des Resonanzminimums zu machen. Hier treten die Licht- und Plasmawelle in Resonanz und der Lichtwelle wird Energie entzogen, was sich in einem Intensitätsminimum des reflektierten Lichtes bei diesem Winkel zeigt. Ferner kann der Einfluss der einzelnen Schichtparameter, wie die Dicke der Metallschicht, auf das Resonanzminimum untersucht werden. Dies ermöglicht schon im Vorfeld der Sensorherstellung eine Optimierung des Schichtaufbaus.

Zur Überprüfung der Simulationsergebnisse zeigt Abb. 4-5 einen Vergleich zwischen einem berechneten und einem gemessenen Resonanzminimum bei einem Brechungsindex $n_4 = 1,333$ (Wasser). Die Position und Breite des gemessenen Minimums stimmen gut mit den Berechnungen überein. Das gemessene Minimum zeigt gegenüber der Berechnung lediglich eine geringere Tiefe, die auf eine geringere Messgenauigkeit gegenüber der Berechnung zurückzuführen ist.

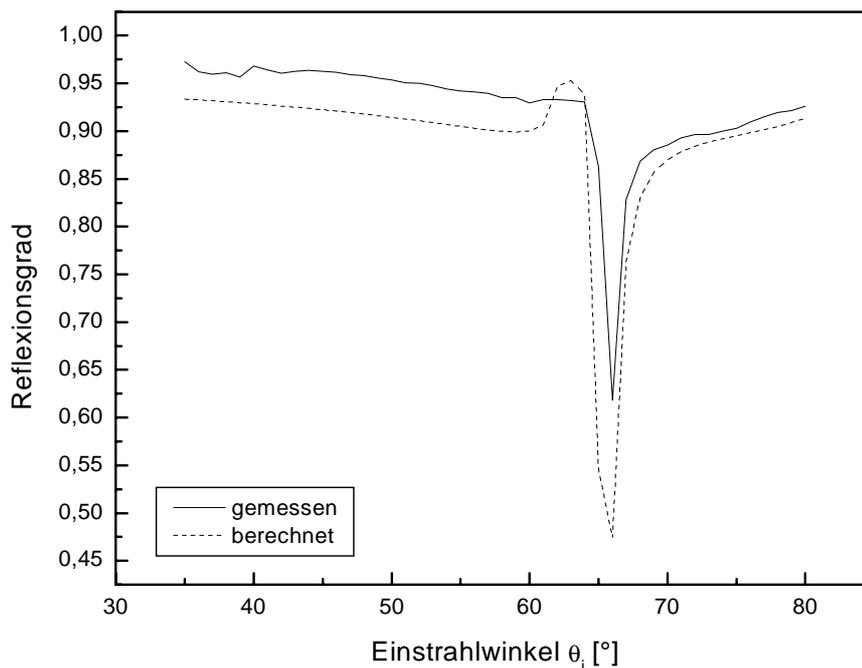


Abb. 4-5. Berechnetes und gemessenes Resonanzminimum für die Schichtfolge BK7-Glas/50 nm Gold/Dielektrikum bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 850$ nm. Der Brechungsindize n_4 des Dielektrikum (Wasser) beträgt 1,333.

Zusammenfassung

Unter Verwendung der Matrixmethode lassen sich mit einer geeigneten mathematischen Software schnell und einfach gezielte Vorhersagen über die Reflexionsverhältnisse eines Mehrschichtsystems treffen. Das Simulationsprogramm ermöglicht eine freie Wahl der Wellenlänge, des Einstrahlwinkels, der Schichtmaterialien sowie der Schichtdicken und Schichtabfolgen. Durch Variation der einzelnen Parameter können gezielt deren Einflüsse auf das Reflexionsverhalten des Gesamtsystems untersucht werden und die Ergebnisse zur Optimierung eines beliebigen Sensoraufbaus genutzt werden.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend werden im folgenden Abschnitt Berechnungen für einen Wasserstoffsensoren in der Kretschmann- und Otto-Konfiguration durchgeführt. Ein großer Vorteil dieses Vorgehens liegt in der Möglichkeit der Abschätzung der Funktionalität eines Sensoraufbaus und der Optimierung der einzelnen Schichtparameter im Vorfeld der Sensorherstellung.

4.2 Simulation unterschiedlicher Sensordesigns

Im Folgenden werden unterschiedliche Schichtfolgen für den Aufbau eines möglichen Designs für einen Wasserstoffsensordesign basierend auf Palladium als sensitive Schicht in der Kretschmann- und Otto-Konfiguration betrachtet.

Als Trägermaterialien werden die Glassorten BK7 ($n_{850} = 1,511$) und SF11 ($n_{850} = 1,762$) eingesetzt. In den Berechnungen wird der Träger identisch zum Prisma gesetzt, so dass der Einfluss des Brechungsindex des Prismas auf das Reflexionsverhalten untersucht werden kann.

Um Aussagen über den Einfluss der Wellenlänge des Lichts zu erhalten, wird die Wellenlänge des Lichts im Bereich von 665 nm bis 1300 nm variiert.

4.2.1 Sensordesigns in der Kretschmann-Konfiguration

In der Kretschmann-Konfiguration sind prinzipiell zwei unterschiedliche Schichtfolgen möglich, die auf unterschiedlichen Ansätzen beruhen.

In dem ersten Ansatz wird auf eine Goldschicht, die sich bekanntermaßen gut für die Anregung von Plasmawellen eignet, eine Palladiumschicht aufgebracht. Die Anregung der Plasmawellen erfolgt in der Grenzfläche Gold/Palladium und es werden die optischen Veränderungen der Palladiumschicht aufgrund der Einwirkung von Wasserstoff in der Nähe der Grenzfläche detektiert. Das Palladium dient in dieser Anordnung als wasserstoffsensitives Sensorelement. Diese Schichtfolge ist in der Abb. 4-6 dargestellt.

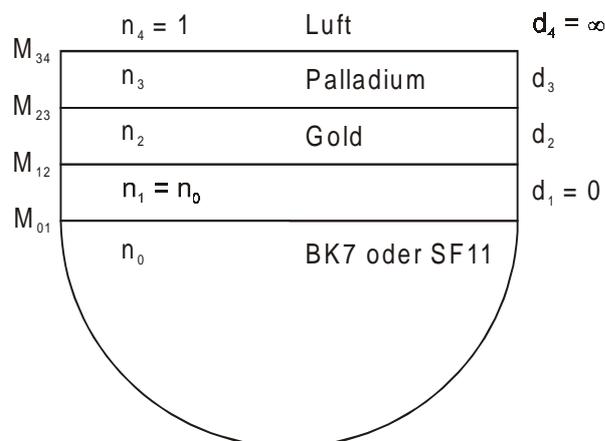


Abb. 4-6. Schematischer Sensoraufbau in der Kretschmann-Konfiguration mit der Schichtfolge Glasprisma/Gold/Palladium/Luft.

Die Schicht 2 wird nicht benötigt und durch Setzen der Schichtparameter $d_1 = 0$ und $n_1 = n_0$ in der Berechnung nicht berücksichtigt.

In Tabelle 4-1 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4-1. Simulationsergebnisse für die Schichtfolge BK7/Gold/Palladium/Luft bei unterschiedlichen Wellenlängen.

λ_{Licht} [nm]	$n_{0, \text{BK7}}$	$n_{2, \text{Au}}$	θ_{IT}	ϵ'_{Au}	ϵ''_{Au}	W_{Au}	ϵ'_{Pd}	ϵ''_{Pd}	θ_{iRes}
633	1,515	0,149	6,4	-11,493	1,143	10,058	-14,983	14,9446	18,1
665	1,514	0,149	5,7	-13,964	1,117	12,507	-16,328	16,114	19,9
850	1,511	0,168	6,4	-31,169	2,170	14,362	-23,631	22,497	33,5
950	1,509	0,229	8,7	-41,896	2,971	14,100	-27,872	26,296	40,7
1300	1,507	0,281	10,7	-58,989	4,315	13,671	-34,704	32,281	51,4

Für alle Wellenlängen liegt der berechnete Resonanzwinkel θ_{iRes} oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion θ_{IT} und es sollte ein scharfes Resonanzminimum entstehen. Bei einer Wellenlänge von 850 nm wird das günstigste Verhältnis W zwischen Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten von Gold erhalten, aufgrund dessen die weiteren Berechnungen mit dieser Wellenlänge durchgeführt werden.

In der Abb. 4-7 sind die berechneten Resonanzminima für unterschiedlich dicke Gold- und Palladiumschichten bei einer Wellenlänge von $\lambda = 850$ nm dargestellt.

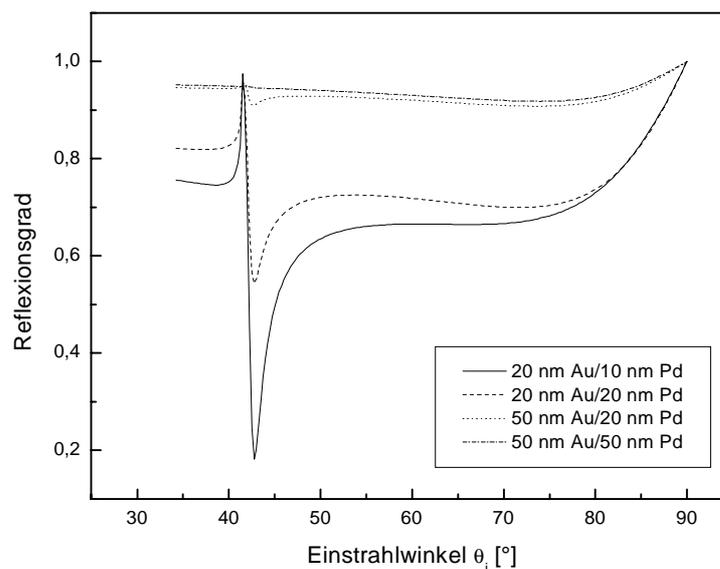


Abb. 4-7. Berechnete Resonanzminima für unterschiedliche Dicken der Gold- und Palladiumschicht bei einer Wellenlänge von 850 nm.

Die Ergebnisse zeigen nur für die Kombination aus einer 20 nm dünnen Gold- und einer 10 nm dünnen Palladiumschicht ein schmales und tiefes Minimum bei einem Einstrahlwinkel von etwa 42° . Auffällig ist hierbei, dass dieses Minimum ca. 10° über dem berechneten Resonanzwinkel aus Tabelle 4-1 liegt. Bei einer Zunahme der Palladiumschicht auf 20 nm nimmt die Tiefe dieses Minimums stark ab. Aber auch eine dickere Goldschicht wirkt sich stark auf das Reflexionsverhalten des Systems aus. Für die Kombinationen mit einer 50 nm dicken Goldschicht ist kein Minimum mehr zu erkennen. Die Besonderheit dieser Schichtfolge liegt darin, dass auf die Goldschicht mit dem Palladium ein weiteres Metall, aber kein dielektrisches Material folgt. Dies führt zu komplexeren Verhältnissen gegenüber dem einfachen Beispiel der Schichtfolge BK7/Gold/Dielektrikum, da hier zwei Schichten mit einem komplexen Brechungsindex das Reflexionsverhalten beeinflussen. Die Palladiumschicht kann nicht einfach wie eine auf eine Goldschicht aufgebraute dielektrische Schicht (z.B. Luft) mit realem Brechungsindex behandelt werden. Für die Palladiumschicht muss, wie für die Goldschicht, der wellenlängenabhängige, komplexe Brechungsindex des Palladiums bei den Berechnungen berücksichtigt werden.

Ein weiteres Problem dieser Anordnung liegt in der Herstellung der dünnen Schichten im Bereich von 10-20 nm, da diese Schichten in den meisten Fällen nicht homogen sind. Hierdurch kann es zu einer Vermischung der Schichten kommen und das Verhalten einer solchen Schicht kann nur in einer Linearkombination der Einzelschichten berechnet werden. Mögliche Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallen können in der Berechnung nicht berücksichtigt werden.

Denkbar ist auch das Aufbringen von Gold und Palladium in einer Schicht in Form einer Legierung. Da aber auch in diesem Fall zur Berechnung des Reflexionsgrades des Gesamtsystems die beiden Metalle nur in einer Linearkombination betrachtet werden können, werden auch hier die realen Verhältnisse der Legierung in der Berechnung nicht ausreichend erfasst.

Eine zweite Variante für die mögliche Realisierung eines Wasserstoffsensors besteht darin, die Palladiumschicht nicht nur als sensitive Schicht für die Wasserstoffdetektion zu nutzen, sondern gleichzeitig auch als Metall, an dessen Oberfläche die Plasmawellen angeregt werden. In diesem Fall erfüllt das Palladium zwei Funktionen. Zum einen wird die Fähigkeit zur Anregung von Plasmawellen und zum anderen das sensitive Verhalten gegenüber Wasserstoff ausgenutzt. Die Schichtfolge ist in Abb. 4-8 dargestellt.

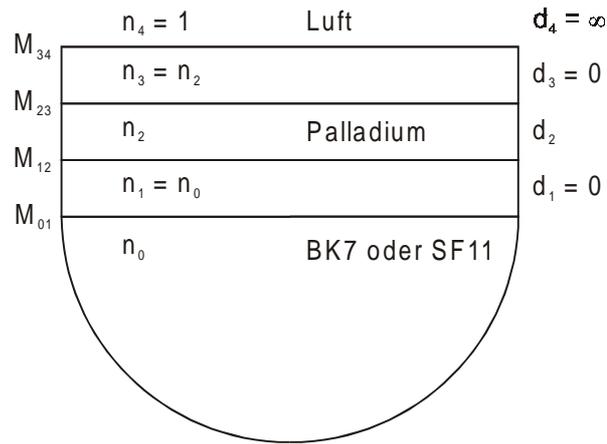


Abb. 4-8. Sensoraufbau in der Kretschmann-Konfiguration mit der Schichtfolge Glasprisma/Palladium/Luft.

In der Simulation werden für diese Anordnung die Schichten 1 und 3 nicht benötigt und das Palladium wird anstelle des Goldes in der Schicht 2 eingesetzt. Die Tabelle 4-2 zeigt für ausgewählte Wellenlängen die relevanten Schichteigenschaften und die daraus berechneten Resonanzwinkel θ_{iRes} . Da bei allen untersuchten Wellenlängen der Brechungsindex von BK7 kleiner als der des Palladiums ist, tritt keine Totalreflexion an der Grenzfläche BK7/Palladium auf (Gl. 3-34).

Tabelle 4-2. Simulationsergebnisse für die Schichtfolge BK7/Palladium/Luft bei unterschiedlichen Wellenlängen. Es tritt keine Totalreflexion an der Grenzfläche BK7/Palladium auf.

λ_{Licht} [nm]	$n_{0, BK7}$	$n_{2, Pd}$	θ_{iT}	ϵ'_{Pd}	ϵ''_{Pd}	W	θ_{iRes}
633	1,515	1,765	-	-14,983	14,9446	1,004	43,0
665	1,514	1,818	-	-16,328	16,114	1,01	43,0
850	1,511	2,121	-	-23,631	22,497	1,05	42,6
950	1,509	2,285	-	-27,872	26,296	1,06	42,4
1300	1,507	2,519	-	-34,704	32,281	1,07	42,3

Für die aufgeführten Wellenlängen liegt der berechnete Resonanzwinkel zwischen 42° und 43° . Unter den dargestellten Verhältnissen findet jedoch an der Grenzfläche BK7/Palladium keine Totalreflexion statt. Es bildet sich somit kein evaneszentes Feld der Lichtwelle aus und es können keine Plasmawellen angeregt werden, da es zu keiner Energieübertragung zwischen der Licht- und Plasmawelle kommen kann. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Untersuchungen von Chadwick [35,36], der bei einer Wellenlänge von $\lambda = 633$ nm (He-Ne) die Anregung von Plasmawellen oberhalb eines Einstrahlwinkels von 45° beobachtet haben will.

Abb. 4-9 zeigt die Berechnung des Reflexionsgrads der Schichtfolge BK7/Pd/Luft über einen Winkelbereich von 35° bis 90° bei einer Wellenlänge von 633 nm. Die Dicken d_2 der Palladiumschicht betragen 20, 50 und 100 nm.

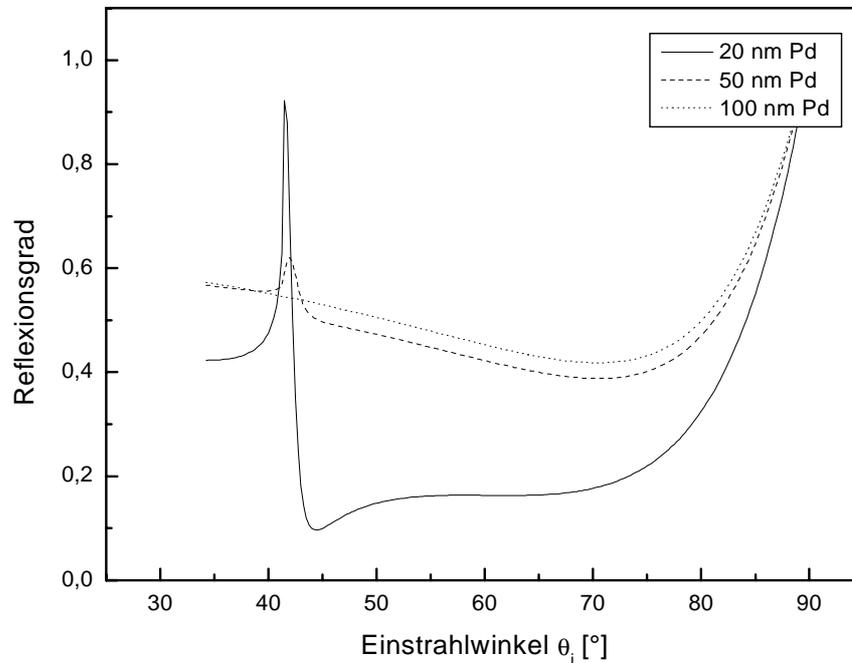


Abb. 4-9. Berechnete Resonanzminima für unterschiedliche Dicken der Palladiumschicht bei einer Wellenlänge von 633 nm.

Der winkelabhängige Reflexionsgrad für die Schichtfolge BK7/Palladium/Luft weist kein eindeutiges Resonanzminimum auf. Dies bestätigt die Vermutung, dass sich aufgrund der fehlenden Totalreflexion kein evaneszentes Feld der Lichtwelle ausbildet, wodurch die Lichtwelle nicht mit der Plasmawelle in Resonanz treten kann. Folglich gibt es keinen Resonanzwinkel, unter dem das reflektierte Licht ein Minimum aufweist.

Auffällig ist der starke Anstieg des Reflexionsgrads bei einem Winkel von ca. $\theta_i = 41^\circ$, der mit zunehmender Schichtdicke des Palladiums abnimmt, bis er schließlich nicht mehr auftritt. Bei diesem Winkel liegt auch der kritische Winkel θ_{iT} für die Totalreflexion an der Grenzfläche BK7/Luft. Dies führt zu dem Schluss, dass eine Palladiumschicht mit einer Dicke von 20 nm von dem Licht durchdrungen wird, wodurch es zur Totalreflexion an der Grenzschicht Palladium/Luft kommt. Dickere Schichten werden von dem eingestrahlenen Licht nicht mehr durchdrungen und es kommt zur normalen Reflexion an der Palladiumschicht. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Butler [74,75] überein, der für eine ausreichend dicke Palladiumschicht eine Dicke von mindestens 40 nm ermittelt hat.

Einen Ausweg aus der Situation der nicht vorhandenen Totalreflexion wäre es, den Brechungsindex des Prismas z.B. durch den Einsatz von SF11 als Prismenmaterial zu erhöhen. Unter Verwendung von SF11 als Trägermaterial liefert die Simulation aber die gleichen Ergebnisse wie für BK7. Diese sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Tabelle 4-3 Simulationsergebnisse für die Schichtfolge SF11/Palladium/Luft bei unterschiedlichen Wellenlängen.

$\lambda_{\text{Licht}} [\text{nm}]$	$n_{0, \text{SF11}}$	$n_{2, \text{Pd}}$	θ_{IT}	ϵ'_{Pd}	ϵ''_{Pd}	W	θ_{iRes}
633	1,779	1,765	-	-14,983	14,9446	1,004	34,9
665	1,775	1,818	-	-16,328	16,114	1,01	34,9
850	1,762	2,121	-	-23,631	22,497	1,05	35,0
950	1,758	2,285	-	-27,872	26,296	1,06	35,0
1100	1,753	2,519	-	-34,704	32,281	1,07	35,1

Aufgrund des höheren Brechungsindex von SF11 liegen die berechneten Resonanzwinkel ca. 8° unter denen für BK7. Es kommt wie bei BK7 aber nicht zur Totalreflexion an der Grenzfläche SF11/Palladium. Die in Abb. 4-10 dargestellten Reflexionsgrade zeigen mit zunehmender Palladiumdicke das gleiche Verhalten wie bei der Verwendung von BK7 als Trägermaterial.

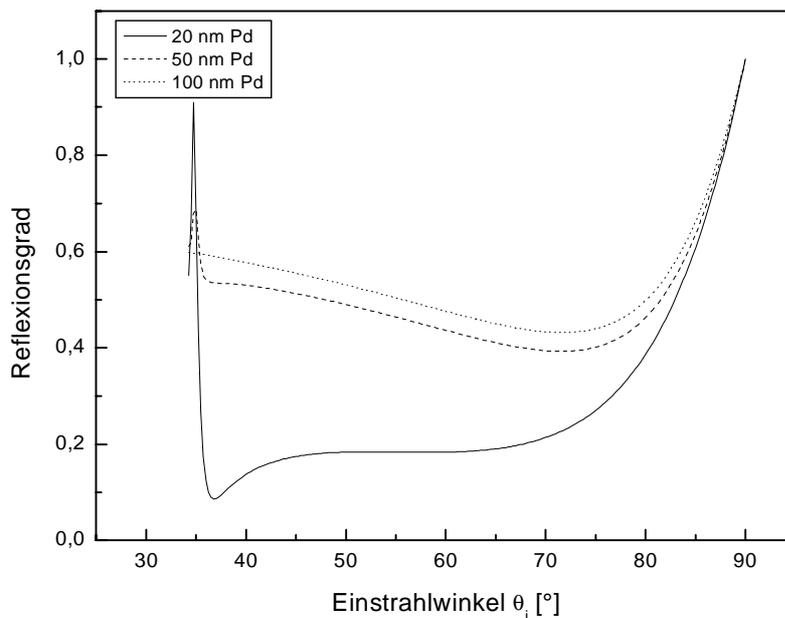


Abb. 4-10. Reflexionsgrad der Schichtfolge SF11/Pd/Luft über einen Winkelbereich von 35° bis 90° bei einer Wellenlänge des Lichts von $\lambda = 633 \text{ nm}$. Die Schichtdicken d_2 für Palladium betragen 20, 50 und 100 nm.

Auch bei der Verwendung von SF11 ist kein eindeutiges Minimum zu erkennen. Die winkelabhängige Änderung des Reflexionsgrades der Schichtfolge Glasprisma/Palladium/Luft scheint nicht durch die Anregung von Plasmawellen hervorgerufen zu werden, sondern vielmehr durch eine Reflexionsänderung des gesamten Schichtsystems. Diese Annahme wird durch die Beobachtungen von Butler [74,75] und durch die Tatsache, dass an der Grenzschicht Glasprisma/Palladium keine Totalreflexion (Gl. 3-34) des Anregungslichtes auftreten kann, bestärkt.

4.2.2 Sensordesigns in der Otto-Konfiguration

In der Ottokonfiguration befindet sich zwischen dem Glasprisma und der Metallschicht üblicherweise ein schmaler Luftspalt als Zwischenschicht [38]. Die Herstellung eines dünnen Luftspalts, dessen Dicke im Bereich der Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle liegt, stellt sehr hohe Anforderungen an den Aufbau. Aus diesem Grund wird der Luftspalt durch eine Schicht aus Magnesiumfluorid (MgF_2) oder Siliziumdioxid (SiO_2) ersetzt. Diese Materialien weisen ebenfalls einen niedrigeren Brechungsindex als die verwendeten Prismenmaterialien BK7 und SF11 auf und können leicht in einem thermischen Aufdampfprozess aufgebracht werden. Es findet wie bei einem Luftspalt die Totalreflexion an der Grenzfläche Prisma/Zwischenschicht statt, so dass die speziellen Eigenschaften der Otto-Konfiguration erhalten bleiben. Das Palladium dient auch in dieser Anordnung sowohl als Metall, an dessen Oberfläche die Plasmawellen angeregt werden, als auch als sensitive Sensorschicht. Die Schichtfolge dieses Vierschichtsystems ist in der Abb. 4-11 dargestellt.

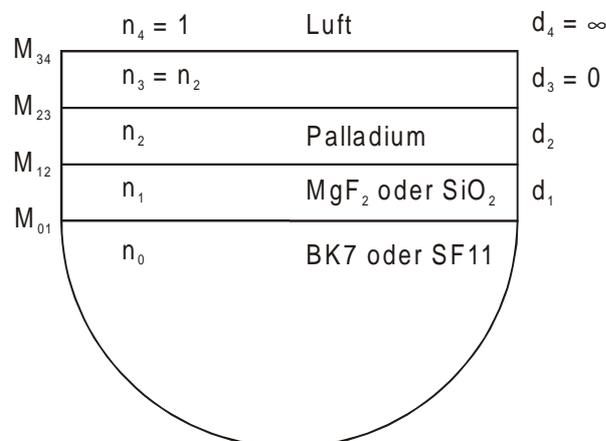


Abb. 4-11. Schematischer Sensoraufbau in der Otto-Konfiguration mit der Schichtfolge Glasprisma/Zwischenschicht/Palladium/Luft.

Für die nicht benötigte Schicht 3 werden $d_3 = 0$ und $n_3 = n_2$ gesetzt. Die Ergebnisse für ein BK7-Prisma sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Tabelle 4-4. Berechnete Winkel der Totalreflexion θ_{IT} und Resonanzwinkel θ_{iRes} in der Otto-Konfiguration mit einem BK7-Prisma für Zwischenschichten aus Magnesiumfluorid und Siliziumdioxid bei unterschiedlichen Wellenlängen.

λ_{Licht} [nm]	$n_{0, \text{BK7}}$	Magnesiumfluorid			Siliziumdioxid		
		n_1	θ_{IT} [°]	θ_{iRes} [°]	n_1	θ_{IT} [°]	θ_{iRes} [°]
665	1,514	1,377	65,4	75,2	1,456	74,1	83,4
850	1,511	1,375	65,5	71,6	1,453	74,1	79,8
950	1,509	1,374	65,6	70,5	1,451	74,1	78,8
1100	1,507	1,373	65,6	69,5	1,449	74,1	77,7

Die Ergebnisse zeigen, dass im Gegensatz zu der zuvor berechneten Schichtfolge Glas/Palladium/Luft in der Kretschmann-Konfiguration, die Anregung von Plasmawellen in Palladium in der Otto-Konfiguration unter Verwendung einer niederbrechenden Zwischenschicht möglich ist. Grund hierfür sind die geringeren Brechungsindizes von Magnesiumfluorid und Siliziumdioxid gegenüber den Prismenmaterialien BK7 und SF11, wodurch das eingestrahelte Licht an der Grenzfläche Prisma/Zwischenschicht totalreflektiert wird. Das evaneszente Feld der Lichtwelle dringt in die Zwischenschicht ein und kann, wenn diese dünn genug ist, in der Grenzfläche Zwischenschicht/Palladium Plasmawellen anregen.

Für eine Zwischenschicht aus Magnesiumfluorid liegen die Resonanzwinkel aufgrund des niedrigeren Brechungsindex gegenüber Siliziumdioxid bei kleineren Winkeln. In Abb. 4-12 sind die berechneten Resonanzminima für die Schichtfolge BK7/MgF₂/Pd/Luft bei einer Anregungswellenlänge von 850 nm dargestellt. Wie in Kapitel 3-3 gezeigt, erfüllt eine Wellenlänge von 850 nm die für die Anregung von Plasmawellen notwendige Bedingung $|\varepsilon_2'| > |\varepsilon_2''|$. Diese Bedingung wird für Wellenlängen unterhalb von ≈ 650 nm nicht erfüllt. Des weiteren wird in Kapitel 5.1.2 gezeigt, dass diese Wellenlänge gegenüber einer höheren Wellenlänge, z.B. 1300 nm Vorteile für den optischen Aufbau mit sich bringt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke auf das Resonanzminimum wurden die Schichtdicken für MgF₂ (Abb. 4-12 a) und Palladium (Abb. 4-12 b) variiert.

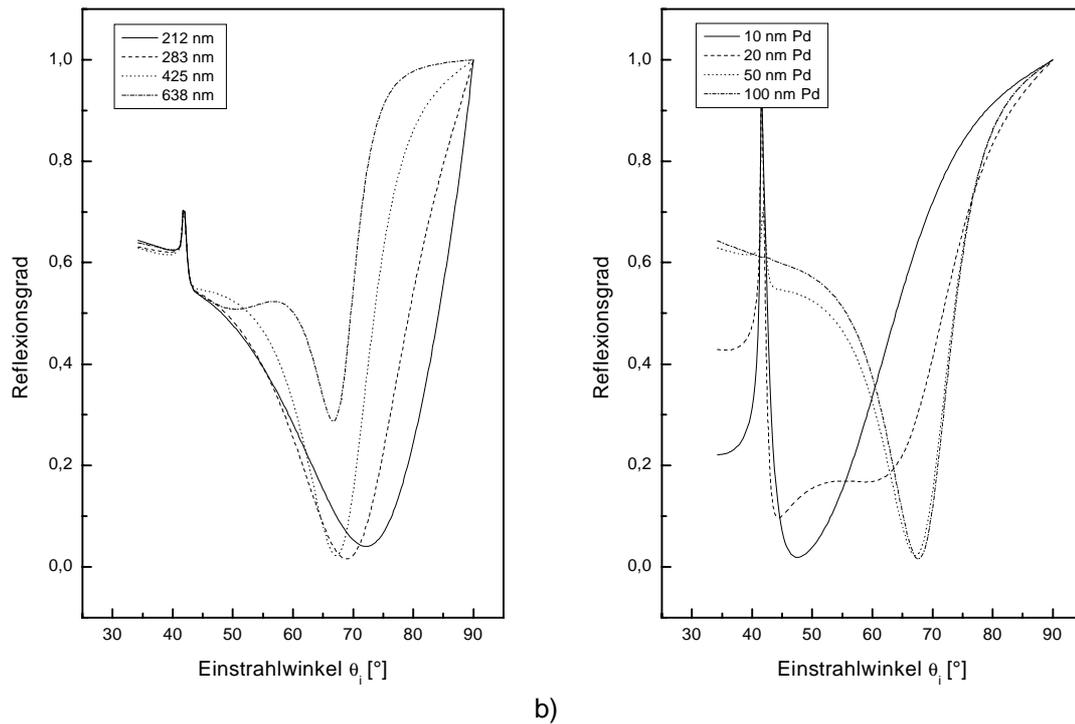


Abb. 4-12. Berechnete Resonanzminima der Schichtfolge BK7/MgF₂/Pd/Luft bei einer Wellenlänge von 850nm: a) für unterschiedliche MgF₂-Schichtdicken bei 50 nm Pd; b) für unterschiedliche Pd-Schichtdicken bei 425 nm MgF₂.

Die Berechnungen zeigen für eine 425 nm dicke Magnesiumfluoridschicht bei einer 50 nm dicken Palladiumschicht das beste Verhältnis hinsichtlich Tiefe und Breite des Resonanzminimums. Dünnere Schichtdicken zeigen eine starke Verbreiterung des Minimums, während eine Zunahme der Schichtdicke schmale, aber nur flache Resonanzminima erzeugen.

Einen stärkeren Einfluss auf das Resonanzminimum hat die Dicke der Palladiumschicht. Für sehr dünne Schichten wird eine Plasmawelle in der Grenzfläche Palladium/Luft angeregt während bei dickeren Schichten die Anregung in der Grenzfläche Magnesiumfluorid/Palladium erfolgt. Daher wird bei einer dünnen Palladiumschichtdicke eine Resonanz bei kleineren Winkeln beobachtet, die sich mit zunehmender Schichtdicke zu größeren Winkeln verschiebt. Bei der Schichtdicke von 20 nm handelt es sich um eine Überlagerung von zwei Resonanzen bei unterschiedlichen Winkeln, die in Summe ein breites und diffuses Minimum erzeugen. Schichtaufbauten von unter 50 nm zeigen daher eine Abhängigkeit von dem äußeren Dielektrikum (hier Luft), das mit zunehmender Schichtdicke des Palladiums immer mehr an Einfluss verliert. Dieser Effekt kann für die Entwicklung des Sensors ausgenutzt werden. Bei einer genügend dicken Palladiumschicht reagiert der Sensor nicht mehr auf äußere Einflüsse im Bereich des Dielektrikum.

Die mittlere Eindringtiefe einer Plasmawelle in die Palladiumschicht, bei der die Amplitude des Feldes auf 1/e abgenommen hat, kann mit Gl. 3-25 berechnet werden.

$$z_{\text{Palladium}} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\epsilon_1(\lambda) + \epsilon_2(\lambda)}{\epsilon_2(\lambda)^2}} \quad \text{Gl. 4-16}$$

In Abb. 4-13 ist die Wellenlängenabhängigkeit der mittleren Eindringtiefe des evaneszenten Feldes einer in der Grenzfläche Siliziumdioxid/Palladium angeregten Plasmawelle in die Palladiumschicht dargestellt.

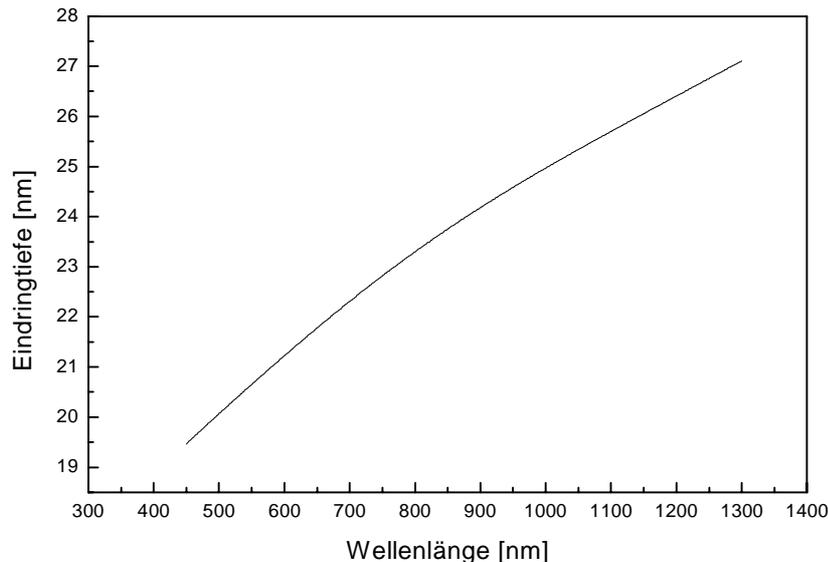


Abb. 4-13. Berechnete Wellenlängenabhängigkeit der mittleren Eindringtiefe des evaneszenten Feldes einer in der Grenzfläche Siliziumdioxid/Palladium angeregten Plasmawelle in die Palladiumschicht.

Bei einer Wellenlänge von 850 nm liegt die mittlere Eindringtiefe der Plasmawelle, bei der die Amplitude des Feldes auf $1/e$ abgenommen hat, bei ca. 25 nm. Eine Palladiumschicht von 50 nm sollte somit ausreichend sein, damit sie nicht von dem evaneszenten Feld der Plasmawelle durchdrungen wird und der Sensor nicht auf Veränderungen im Dielektrikum oberhalb der Palladiumschicht reagiert.

Bei der Verwendung von Siliziumdioxid als Zwischenschicht zeigen die Simulationsergebnisse die gleichen Tendenzen wie für Magnesiumfluorid. Auch hier wird bei einer Schichtdicke des Siliziumdioxids von 425 nm das beste Verhältnis aus Breite und Tiefe des Resonanzminimums erzielt. In Abb. 4-14 sind die Resonanzminima für Magnesiumfluorid (Abb. a) und Siliziumdioxid (Abb. b) gegenübergestellt. Die Schichtdicken betragen jeweils 425 nm bei einer Palladiumschicht von 50 nm und einer Wellenlänge von 850 nm.

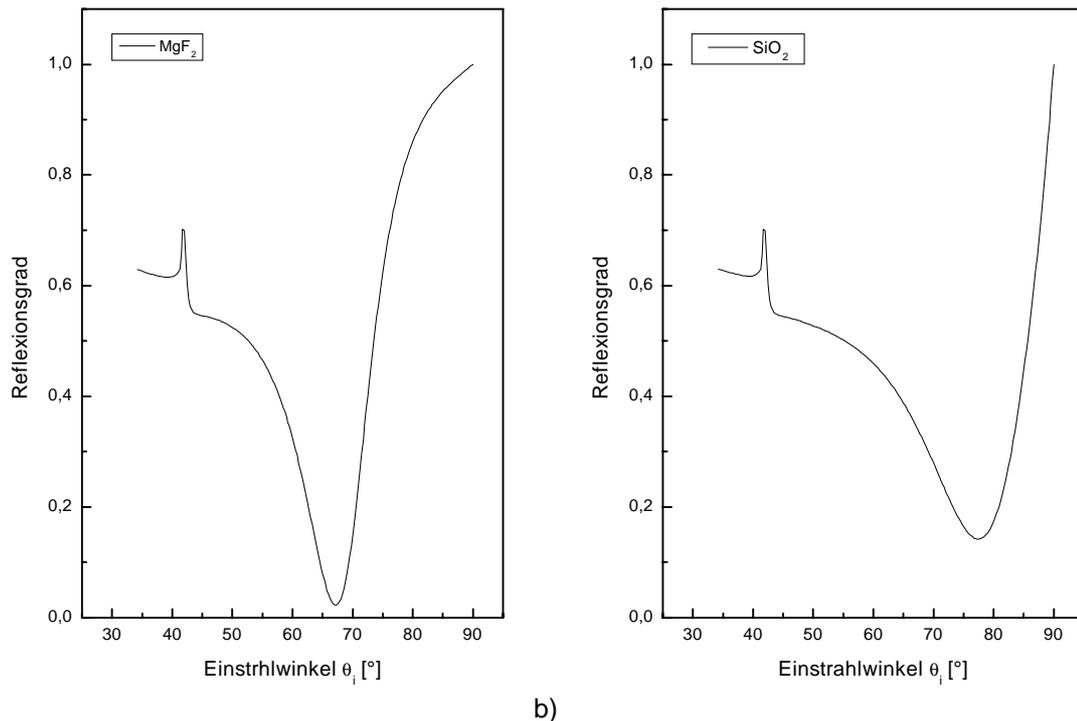


Abb. 4-14. Vergleich zwischen 425 nm MgF₂ (a) und 425 nm SiO₂ (b) auf BK7. Die Dicke der Palladiumschicht beträgt 50 nm, $\lambda = 850\text{nm}$.

Der höhere Brechungsindex des Siliziumdioxids führt zu einer Erhöhung der Resonanzwinkel. Zugleich wird das Minimum breiter und es verliert an Tiefe. Ursache hierfür ist der geringe Unterschied der Brechungsindizes von BK7 zu Siliziumdioxid von $\Delta n = 0,058$ gegenüber Magnesiumfluorid von $\Delta n = 0,136$. Bedingt dadurch erhöht sich der kritische Winkel der Totalreflexion beim Siliziumdioxid um ca. 10° auf 74° und der Resonanzwinkel erhöht sich um 8° auf ca. 80° (Tabelle 4-5). Damit liegt dieser nur knapp unterhalb des oberen Grenzwinkels der Totalreflexion von 90° .

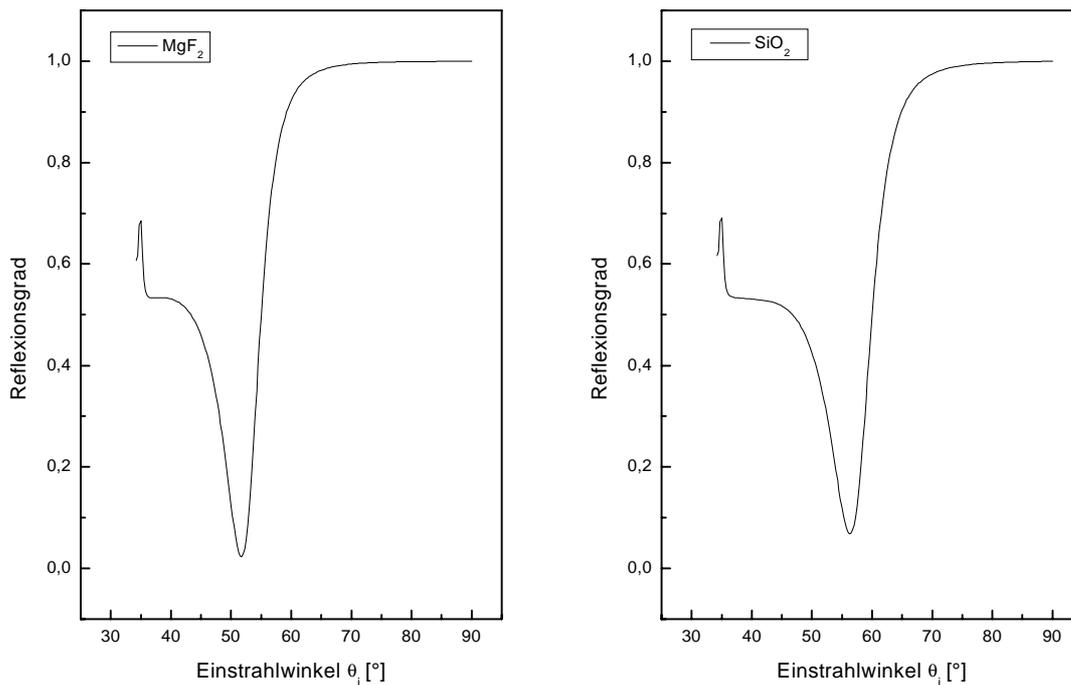
Die Ergebnisse für die Simulation mit einem SF11-Prisma sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst.

Tabelle 4-5. Berechnete Winkel der Totalreflexion θ_{iT} und Resonanzwinkel θ_{iRes} in der Otto-Konfiguration mit einem SF11-Prisma für Zwischenschichten aus Magnesiumfluorid und Siliziumdioxid bei unterschiedlichen Wellenlängen.

λ_{Licht} [nm]	$n_{0, \text{SF11}}$	Magnesiumfluorid			Siliziumdioxid		
		n_1	θ_{iT} [°]	θ_{iRes} [°]	n_1	θ_{iT} [°]	θ_{iRes} [°]
665	1,775	1,377	50,8	55,6	1,456	55,1	57,9
850	1,762	1,375	51,3	54,4	1,453	55,5	57,5
950	1,758	1,374	51,4	54,0	1,451	55,6	57,4
1300	1,753	1,373	51,5	53,6	1,449	55,7	57,1

Sie zeigen die gleichen Tendenzen wie die Berechnungen für BK7. Aufgrund des höheren Brechungsindex des SF11 sind die kritischen Winkel der Totalreflexion und die Resonanzwinkel wie in der Kretschmann-Konfiguration zu niedrigeren Werten verschoben.

Abb. 4-15 zeigt die Resonanzminima eines SF11-Prismas mit 425 nm Magnesiumfluorid (Abb. a) bzw. 425 nm Siliziumdioxid (Abb. b) und 50 nm Palladium bei einer Wellenlänge von $\lambda = 850$ nm.



a)

b)

Abb. 4-15. Berechnete Resonanzminima für ein SF11-Prisma mit 425 nm MgF₂ (a) bzw. 425 nm SiO₂ (b) und 50 nm Pd bei einer Wellenlänge von 850nm.

Bei der Verwendung von SF11 wird ebenfalls bei einer Dicke der Zwischenschicht von 425 nm das beste Verhältnis von Breite und Tiefe des Resonanzminimums erzielt. Da SF11 einen höheren Brechungsindex als BK7 aufweist, wirken sich die Brechungsindexunterschiede bezüglich Magnesiumfluorid ($\Delta n = 0,377$) und Siliziumdioxid ($\Delta n = 0,309$) nicht so stark auf das Reflexionsverhalten aus. Das Resonanzminimum für Siliziumdioxid ist nur um ca. 6° zu höheren Winkeln verschoben und es zeigt nur eine geringe Verbreiterung und Abflachung gegenüber dem Resonanzminimum für Magnesiumfluorid.

Im Vergleich zu BK7 weisen die Berechnungen für SF11 sowohl für MgF₂ als auch für SiO₂ schmalere und tiefere Resonanzminima auf. Dieses Verhalten könnte auf den größeren Brechungsindexunterschied zwischen SF11 und der Zwischenschicht zurückzuführen sein.

Zusammenfassung

Die Berechnungen zeigen, dass eine Anregung von Oberflächenplasmawellen in der Kretschmann-Konfiguration nur bedingt unter Verwendung der Schichtfolge Glasprisma/Gold/Palladium/Luft möglich ist. Hierzu müssen die Gold- und Palladiumschicht sehr dünn sein, wodurch eine Homogenität der Schichten nicht garantiert ist. Aufgrund der komplexen Verhältnisse durch zwei aufeinanderfolgende Metallschichten sind diese Berechnungen mit der nötigen Vorsicht zu betrachten.

Wird die Palladiumschicht direkt auf ein Glasprisma aufgebracht, können keine Plasmawellen angeregt werden, da es zu keiner Totalreflexion an der Grenzfläche Prisma/Palladium kommt.

Eine Anregung von Plasmawellen wird erst in der Otto-Konfiguration mit Sicherheit möglich. In einer Schichtfolge Prisma/Zwischenschicht/Palladium/Luft werden alle Bedingungen erfüllt. Die günstigsten Resonanzminima sind in der Otto-Konfiguration unter Verwendung eines SF11-Prismas zu erwarten. Die Wahl der Zwischenschicht (SiO_2 oder MgF_2) hat hier, im Gegensatz zu einem BK7-Prisma, keinen großen Einfluss.

Die aus den Berechnungen erhaltenen Ergebnisse sollen im weiteren Verlauf dieser Arbeit experimentell überprüft werden.

5 Apparativer Teil

5.1 Apparatur zur Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie

Zur Messung der Oberflächen-Plasmawellen-Anregung wird eine von U. Kunz [73] am Institut für Chemo- und Biosensorik entwickelte und gebaute Messapparatur (Abb. 5-1) adaptiert und weiterentwickelt.

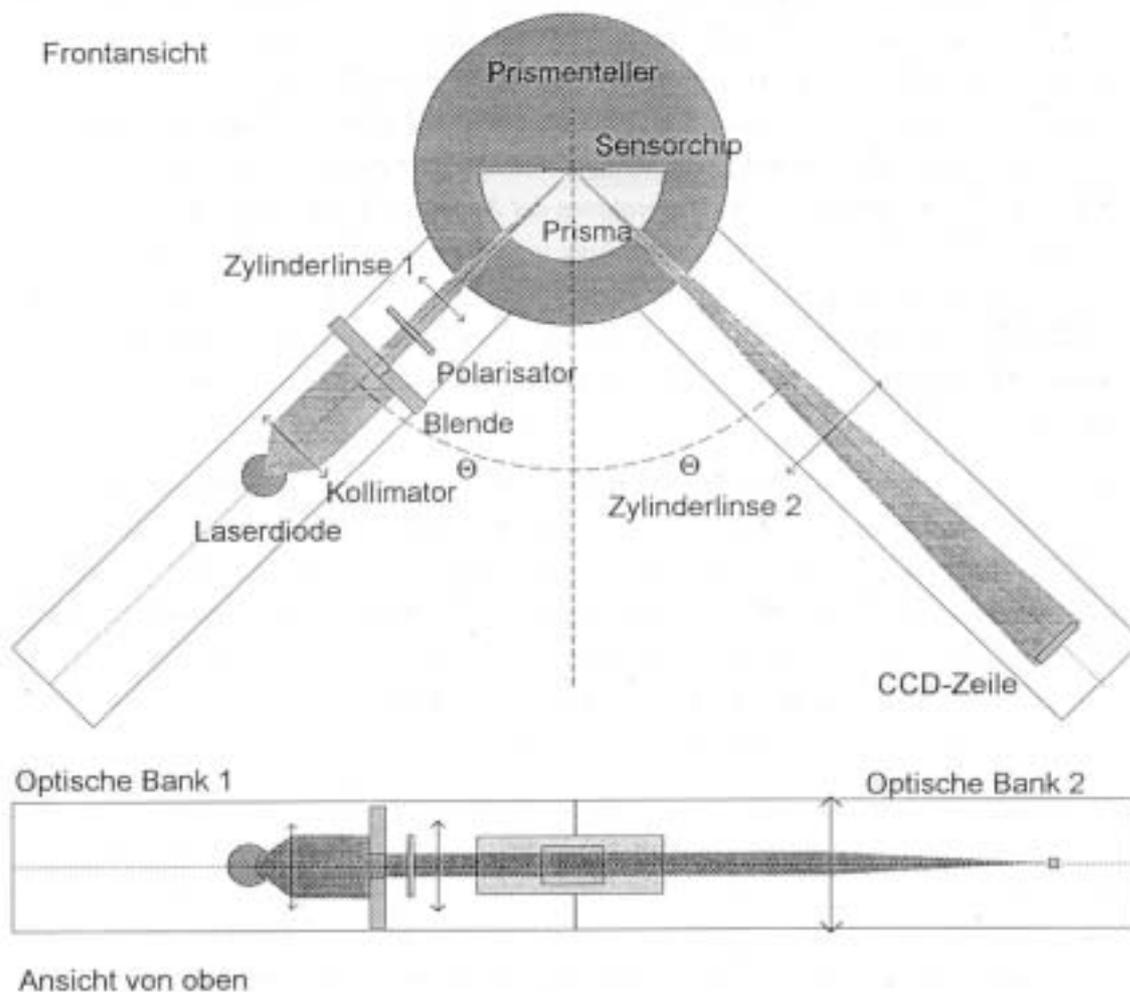


Abb. 5-1. Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung von Oberflächenplasmawellen nach U. Kunz (aus [73])

Bei diesem Aufbau wird das Licht eines Diodenlasers (672,5 nm) durch eine Kollimatorlinse parallelisiert und durch einen Polarisationsfilter gestrahlt. Eine Zylinderlinse fokussiert das TM-polarisierte Licht auf die Grundfläche eines Prismas.

Das reflektierte, konvergente Licht wird mittels einer zweiten, um 90° gedrehten Zylinderlinse zur Detektion auf eine CCD-Zeilenkamera fokussiert. Auf diese Weise können simultan die Intensitäten eines ganzen Winkelsegments von ca. 3° um einen zuvor eingestellten Hauptwinkel beobachtet werden.

Diese Apparatur wird durch einige Modifikationen an den neuen Einsatzbereich angepasst. Um das Verhalten von TM- und TE-polarisiertem Licht untersuchen zu können, wird zur Detektion des reflektierten Lichts die CCD-Zeilenkamera durch zwei Photodioden ersetzt. Da bei einem Einsatz von Photodioden nicht mehr simultan die Intensitäten eines Winkelsegments beobachtet werden können, wird der Einstrahlwinkel fixiert und die Gesamtintensität des reflektierten Lichts gemessen. Bei einer Verschiebung des Resonanzminimums infolge der Einwirkung von Wasserstoff ändert sich die Intensität des reflektierten Lichts unter dem beobachteten Winkel [76].

Auf der Anregungsseite wird der Diodenlaser durch Leuchtdioden (LEDs) mit den Wellenlängen 665, 850, 950 und 1300 nm ersetzt. Auf diese Weise können schnell und ohne großen Aufwand Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt werden.

5.1.1 Mechanische Bauelemente

Die Mechanik der Apparatur besteht aus zwei optischen Bänken der Fa. Owis zur Montage der optischen Bauteile und einem Drehteller, auf dem der Glashalbzyylinder und die Durchflusszelle befestigt werden.

Die optischen Bänke (Abb. 5-1) sind so angeordnet, dass sie, wie bei einem Zirkel, synchron um einen gemeinsamen Drehpunkt ihrer optischen Achsen bewegt werden können. Die Verstellung des Winkels zwischen den beiden optischen Bänken erfolgt synchron über eine Schraube mit gegenläufigem Gewinde. Hierdurch stehen die beiden Bänke immer im gleichen Winkel zur Flächennormalen der Grundfläche des Prismas. Ein parallel zur optischen Achse der einen Bank eingestrahler Lichtstrahl wird parallel zur optischen Achse der zweiten Bank reflektiert. Das Ablesen des eingestellten Winkels erfolgt über eine Gradskala mit Nonius auf der Drehachse der beiden optischen Bänke. Die Ablesegenauigkeit beträgt $0,05^\circ$. Die im folgenden Abschnitt genauer beschriebenen optischen Bauelemente, wie Blende und Linsen, werden in speziellen Halterungen zur Montage aufgenommen. Diese Halterungen besitzen einen Schlitten, mit dem sie auf den optischen Bänken befestigt werden. Hierdurch werden ein sicherer Halt und eine einfache Justage des optischen Systems erreicht.

Der Drehteller ist so ausgerichtet, dass der Drehpunkt der optischen Achsen genau in der Mitte der Grundfläche des Glashalbzyinders liegt. Zur genauen Justage kann der Drehteller unabhängig von den optischen Bänken gedreht und in der Höhe verstellt werden. Durch diese mechanische Anordnung der einzelnen Bauteile trifft ein eingestrahelter Lichtstrahl auch bei einer Verstellung des Einstrahlwinkels immer den selben Ort auf der Oberfläche der Glashalbzyinders. Der mechanisch einstellbare Winkelbereich von 45° bis 85° wurde gegenüber der ursprünglichen Version nach Kunz um 10° auf 35° bis 85° erweitert.

Der Drehteller enthält ebenfalls einen Schlitten zur Aufnahme der Durchflusszelle. Der Schlitten ermöglicht es, die Durchflusszelle von oben auf die Glasoberfläche abzusenken oder anzuheben, ohne dass die Metalloberfläche eines aufgelegten Sensorchips durch parallele Bewegungen beschädigt wird. Eine Feder sorgt für einen reproduzierbaren Andruck. Abb. 5-2 zeigt einen Querschnitt durch die auf dem Schlitten montierte Durchflusszelle.

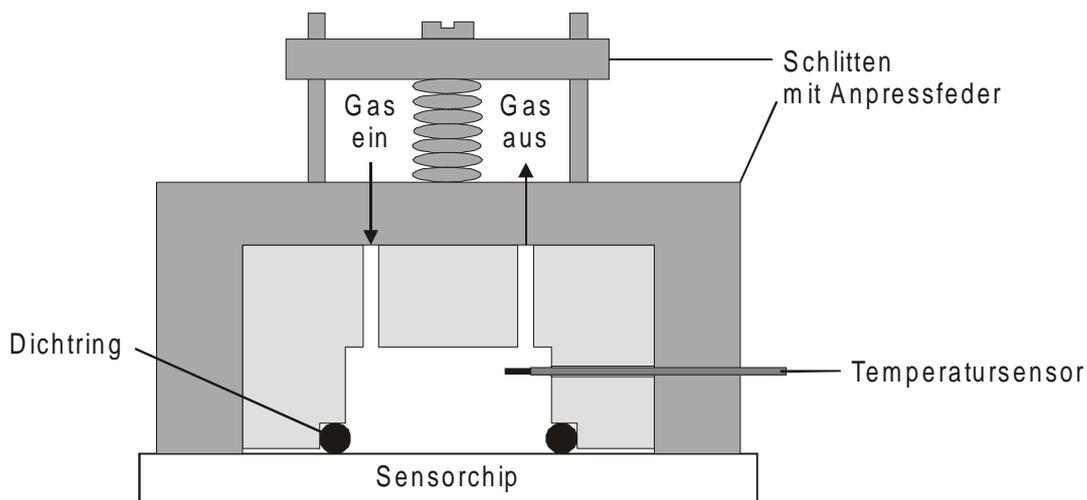


Abb. 5-2. Querschnitt durch die auf dem Schlitten montierte Durchflusszelle.

Mit dem Temperatursensor wird während der Messung zur Bestimmung von Temperatureffekten die Temperatur in der Messzelle aufgenommen. Eine weitere Beschreibung des Temperatursensors erfolgt in Kapitel 5.1.3.

5.1.2 Optische Bauelemente

Abb. 5-3 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten optischen Aufbaus und des Strahlengangs des Lichts.

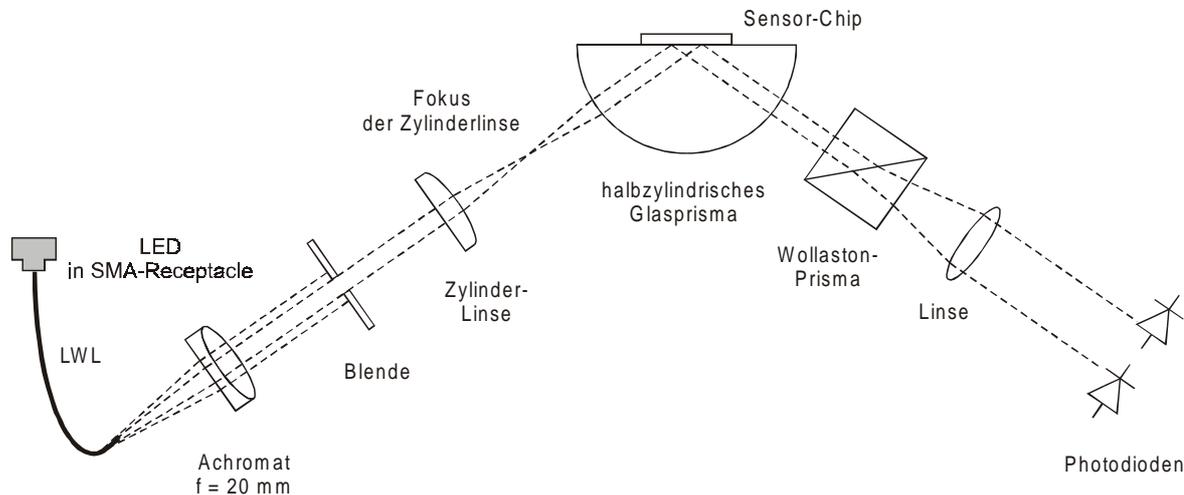


Abb. 5-3. Schematische Darstellung des optischen Aufbaus der Messapparatur und des Strahlengangs (gestrichelte Linien) des Lichts.

Die verwendeten LEDs sind in speziellen Gehäusen, sogenannte SMA-Receptacles, montiert und das Licht wird über einen Lichtwellenleiter in die Optik der Messapparatur eingestrahlt. Dies ermöglicht einen schnellen Wechsel der Anregungswellenlänge von 665, 850 und 950 nm, ohne dass die gesamte Optik nachjustiert werden muss. Lediglich die Verwendung einer LED mit einer Wellenlänge von 1300 nm erfordert einen kleinen Umbau der Optik, da in diesem Fall andere Photodioden eingesetzt werden müssen.

Durch einen Achromaten mit einer Brennweite von $f = 20$ mm wird das Licht aus dem Lichtwellenleiter parallelisiert. Achromaten sind speziell berechnete Linsen, die keine chromatischen Aberrationen (Abbildungsfehler) aufweisen, d.h. der Brennpunkt ist für den spezifizierten Wellenlängenbereich für jede Wellenlänge des Lichts identisch. Ein Wechsel der Wellenlänge führt somit zu keinen Abweichungen in der Abbildung. Des weiteren sind Achromaten in der Regel so ausgelegt, dass der komplette Linsendurchmesser genutzt werden kann, ohne dass es zu sphärischen (geometrischen) Aberrationen kommt. Bei herkömmlichen technischen Linsen können nur etwa $2/3$ des Linsendurchmessers genutzt werden, ohne dass starke Aberrationen auftreten.

Mit einer Blende wird aus dem parallelisiertem und gleichmäßig ausgeleuchteten Lichtstrahl ein kreisrundes Segment ausgeschnitten und mit einer Zylinderlinse auf den Glashalbzyylinder fokussiert. Der Krümmungsradius der Zylinderlinse entspricht

dem des Glashalbzylinders, so dass keine Konvergenz oder Divergenz auftritt und somit der Lichtstrahl auch im Prisma parallel geführt wird.

Das Prisma mit einem Radius von 30 mm und einer Dicke von 20mm ist eine Spezialanfertigung der Fa. Hellma und besteht aus dem Borosilikatglas BK7. Aufgrund der halbzyklindrischen Form des Prismas dringt das Licht unabhängig vom Einstrahlwinkel immer senkrecht durch die Mantelfläche in das Prisma ein. Dies führt im Vergleich zu einem dreieckigem Prisma zu viel geringeren Strahlungsverlusten durch Reflexion und der Ort der Totalreflexion auf der Grundfläche des Prismas bleibt für jeden Winkel gleich.

Auf das Prisma werden die beschichteten Sensorchips aufgelegt. Als Trägermaterial der Sensorchips werden das Borosilikatglas BK7 und SF11 verwendet. Das BK7 wird in Form von 3'-Wafern von der Fa. Plan Optik bezogen. Nach dem Beschichtungsprozess werden sie in 20x20 mm² große Chips vereinzelt. Die 1' großen SF11-Wafer stammen von der Fa. Guinchard und werden in ihrer Originalgröße verwendet. Für einen optimalen optischen Kontakt wird zwischen dem Glasprisma und dem Sensorschip ein Immersionsöl der Fa. Leica aufgebracht. Dieses hat den gleichen Brechungsindex ($n = 1,518$) wie das Glasprisma und sorgt für einen reflexionsarmen Durchgang des Lichts durch die Grenzfläche Prisma/Sensorschip.

Bei der Verwendung von Sensorchips mit SF11 als Trägermaterial wird das Licht in das SF11 hinein gebrochen. Somit stimmt der an der Apparatur eingestellte Einstrahlwinkel nicht mit dem Winkel überein, unter dem das Licht tatsächlich in den Sensorchip geführt wird. Dieses wird im weiteren mathematisch berücksichtigt und eine tabellarische Gegenüberstellung der eingestellten und tatsächlich im Sensorchip geführten Winkel befindet sich im Anhang.

Das reflektierte Licht wird durch ein Wollaston-Prisma in einen TM- und einen TE-polarisierten Strahl aufgeteilt. Abb. 5-4 zeigt den Aufbau eines Wollaston-Prismas.

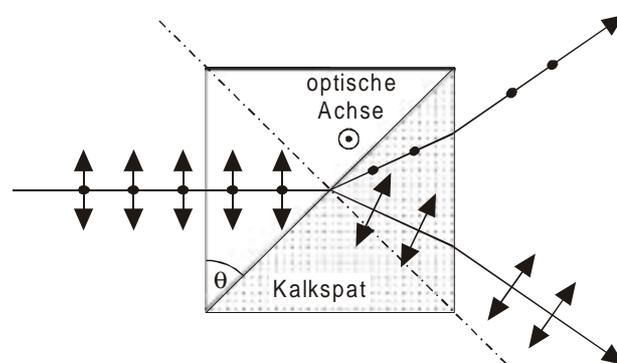


Abb. 5-4. Schematische Darstellung des Aufbaus eines Wollaston-Prismas (Polarisationsdoppelprisma). Die optische Achse des Prismas ragt aus der Papierebene heraus. Der Ablenkungswinkel wird durch den Keilwinkel θ bestimmt und beträgt für das verwendete Prisma 5° .

Ein Wollaston-Prisma stellt einen Polarisationsstrahlenteiler dar, da es beide orthogonal polarisierten Komponenten des Lichts durchlässt. Sie werden in der Regel aus Kalkspat oder Quarz hergestellt. Die zwei Teilstrahlen werden an der diagonalen Grenzfläche getrennt. Der Strahl, dessen elektrisches Feld senkrecht zur optischen Achse steht, wird im Kalkspat zur Normalen hin abgelenkt. Der Strahl mit einem elektrischen Feld parallel zur optischen Achse wird von der Normalen weg abgelenkt. Der Ablenkungswinkel zwischen den zwei auftretenden Strahlen wird durch den Keilwinkel θ bestimmt [45]. Der Ablenkungswinkel des verwendeten Prismas beträgt 5° . Ein Wollaston-Prisma weist von allen Polarisatoren die beste Trennung auf. Sie liegt typischerweise im Bereich von 1:100 bis 1:200. Die Trennung eines Folienpolarisators liegt hingegen nur bei 1:10 bis 1:50.

Die getrennte Detektion der Intensitäten der beiden Polarisationsrichtungen erfolgt durch zwei Photodioden. Durch eine Linse werden die getrennten Polarisationsrichtungen auf je eine der Photodioden fokussiert. Da die spektrale Empfindlichkeit von Photodioden wellenlängenabhängig ist, müssen je nach verwendeter Messwellenlänge unterschiedliche Photodioden eingesetzt werden.

Zur Detektion der Messwellenlängen $\lambda = 665, 850$ und 950 nm werden Si-Photodioden eingesetzt, deren Empfindlichkeitsbereich zwischen $\lambda = 320-1000$ nm liegt. Die verwendeten Si-Photodioden vom Typ S1227-66BR der Fa. Hamamatsu besitzen eine aktive Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Für die Wellenlänge $\lambda = 633$ nm (HeNe) liegt ihre spektrale Empfindlichkeit bei $0,39 \text{ A/W}$.

Die Detektion der Wellenlänge $\lambda = 1300$ nm erfolgt mit InGaAs-Photodioden. Der Empfindlichkeitsbereich von InGaAs-Photodioden liegt zwischen 850 nm und 1550 nm. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1300$ nm liegt die spektrale Empfindlichkeit bei $0,9 \text{ A/W}$. Da die verwendeten InGaAs-Photodioden vom Typ C30641 der Fa. EG&G nur eine aktive Fläche von $1 \times 1 \text{ mm}^2$ aufweisen, wird vor jede der zwei Photodioden eine zusätzliche Konvexlinse ($d = 5 \text{ mm}$, $f = 10 \text{ mm}$) platziert, die das Licht auf die aktive Fläche fokussieren.

Zur Verminderung von Raumlichteinflüssen wird, mit Ausnahme bei der Messwellenlänge von $\lambda = 665$ nm, vor den Photodioden ein 1 mm dicker Langpassfilter vom Typ RG715 der Fa. Schott platziert. Dieser besitzt im kurzwelligen Bereich eine niedrige Transmission (Sperrbereich) und im sogenannten Pass- oder Durchlassbereich eine hohe Transmission (Abb. 5-5).

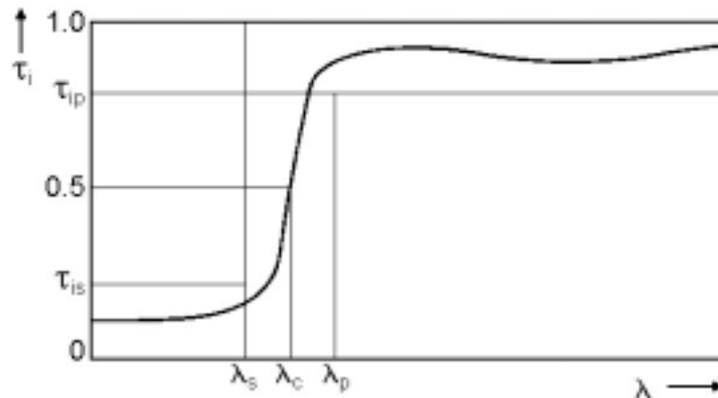


Abb. 5-5. Langpassfilter (aus [77])

Langpassfilter werden durch drei spezifische Wellenlängen charakterisiert. Als Kantenwellenlänge λ_c wird die Wellenlänge bezeichnet, bei der der spektrale Reintransmissionsgrad zwischen Sperr- und Durchlassbereich die Hälfte des Maximalwertes beträgt. Die Wellenlänge λ_s bestimmt die Grenze des Sperrbereichs. Unterhalb dieser Wellenlänge wird für einen bestimmten Spektralbereich der Reintransmissionsgrad τ_{is} nicht überschritten. Die Grenze des Passbereichs wird durch die Wellenlänge λ_p bestimmt. Oberhalb dieser Wellenlänge wird für einen bestimmten Spektralbereich der Reintransmissionsgrad τ_{ip} nicht unterschritten. Die Eigenschaften des verwendeten Filters RG715 sind in Tabelle 5-1 zusammengestellt.

Tabelle 5-1. Optische Eigenschaften des Langpassfilters RG715 für die Dicke $d = 3$ mm [77].

Wellenlänge λ [nm]		Reintransmissionsgrad τ	
λ_c	715±9	τ_i	0,5
λ_s	600	τ_{is}	$1 \cdot 10^{-5}$
λ_p	780	τ_{ip}	0,99

Der Filter RG715 ist für Wellenlängen unterhalb von 600 nm nahezu undurchlässig, so dass diese Wellenlängen nicht von den Photodioden erfasst werden. Erst Wellenlängen oberhalb von 780 nm werden komplett durchgelassen und tragen zum Messsignal bei.

5.1.3 Auswerteelektronik und Messsoftware

Die Erfassung der Intensitäten des TM- und TE-polarisierten Lichts erfolgt mit einer speziellen Auswerteelektronik [78]. Die zwei Lichtpolarisationen werden getrennt voneinander verarbeitet und über einen A/D-Wandler zur Erfassung an einen Computer weitergeleitet. Abb. 5-6 zeigt ein Blockschaltbild der Auswerteelektronik.

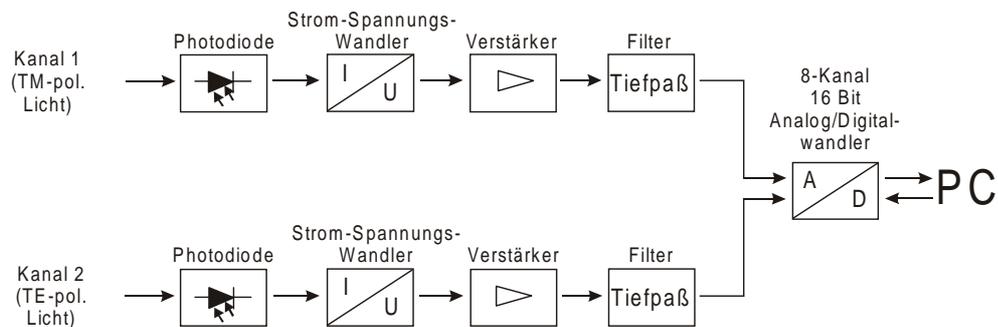


Abb. 5-6. Blockschaltbild der Auswerteelektronik (aus [78]).

Die Photodioden erzeugen ein von der gemessenen Lichtleistung abhängiges Stromsignal, den Photostrom. Da die meisten Komponenten zur Auswertung elektrischer Signale, wie der verwendete A/D-Wandler, aber ein Spannungssignal auf der Eingangsseite benötigen, wird das Stromsignal durch einen Strom-Spannungs-Wandler in ein Spannungssignal überführt. Der Strom-Spannungs-Wandler ist so ausgelegt, dass der Photostrom von ca. $I = 0,5 \mu\text{A}$ neben der Strom-Spannungswandlung zusätzlich um den Faktor 10^6 verstärkt wird.

Da die Verstärkung bei der Umwandlung des Photostroms in ein Spannungssignal jedoch nicht ausreicht, um Intensitätsänderungen hinreichend aufzulösen, wird hinter den Strom-Spannungs-Wandler eine zweite Verstärkerstufe geschaltet. Damit der Arbeitsbereich des nachfolgenden A/D-Wandlers vollständig ausgenutzt werden kann, ist die zweite Verstärkerstufe mit einer variablen Verstärkung aufgebaut. Der Verstärkungsfaktor der zweiten Verstärkerstufe kann zwischen 10 und 250 eingestellt werden.

Messsignale sind erwartungsgemäß durch unterschiedliche Störquellenverrauscht, wie thermisches Widerstandsrauschen oder Stromrauschen. Da diese Störungen alle von der Bandbreite abhängig sind, wird zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses die Bandbreite des Messsystems durch einen elektronischen Tiefpassfilter mit einer Grundfrequenz von 0,1 Hz reduziert und das Messsignal geglättet.

Die Übertragung der aufgearbeiteten Messwerte an den Computer erfolgt über eine A/D-Wandlerkarte. Die massenbezogenen Eingänge der verwendeten 16Bit-ISA-Bus A/D-Wandlerkarte vom Typ DAS1800HR-DA der Fa. Keithley digitalisieren einen

Spannungsbereich von -10 V bis $+10\text{ V}$. Dies entspricht einer Auflösung $300\text{ }\mu\text{V}$ bei einer maximalen Samplingrate von 100 kSamples/s .

Eine unter dem Programm Testpoint™ geschriebene Software zur Datenerfassung liest die digitalisierten Messdaten des A/D-Wandlers aus, stellt in Echtzeit die Signaländerung über die Zeit dar und speichert die Messdaten im ASCII-Format ab. Eine zweite Software ermöglicht die Darstellung der Intensität über den Einstrahlwinkel.

Ein weiterer Kanal des A/D-Wandlers wird zur Erfassung der Temperatur in der Messzelle genutzt. Hierzu wird ein Typ K Thermoelement in die Messzelle integriert (siehe Abb. 5-2).

5.1.4 Temperierung des Sensors und der Messzelle

Oberflächenplasmawellen-Resonanz-Sensoren zeigen ein temperaturabhängiges Verhalten. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals wird eine Temperierung von Prisma, Sensorchip und Messzelle in den Messaufbau integriert. Ist der funktionelle Zusammenhang zwischen Temperatur und Signaländerung bekannt, können temperaturbedingte Signaländerungen kompensiert werden.

Die Temperierung erfolgt mittels einer $50 \times 25\text{ mm}^2$ großen Heizmatte, die auf die Vorderseite des Prismas aufgebracht wird. Die Heizmatte weist bei einer Versorgungsspannung von 12 V eine Leistung von $1,25\text{ W}$ auf und ermöglicht eine Temperaturvariation von Raumtemperatur bis $30\text{ }^\circ\text{C}$. Eine höhere Heizleistung würde den Temperaturbereich zwar vergrößern, jedoch könnten das Prisma und die Sensorchips aufgrund der erhöhten thermischen Belastung in Mitleidenschaft gezogen werden. Die Regelung erfolgt mit einem Temperaturregler CAL9400 der Firma CAL Controls.

Um während der Messungen temperaturbedingte Signaländerungen zu vermeiden, werden, soweit nicht anders beschrieben, alle Messungen bei einer Temperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Diese Temperatur liegt oberhalb der Raumtemperatur in der Mitte des Regelbereichs und kann so sehr genau geregelt werden.

5.1.5 Gasmischanlage

Für die Generierung von Gasgemischen mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen wird ein manueller Zweikanal-Gasmischer mit Schwebekörper-Durchflussmessern (SDM) der Fa. Aalborg verwendet. Die unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen werden durch Mischen von Wasserstoff mit einem inerten Trägergasgas eingestellt. In dieser Arbeit wird, soweit nicht anders beschrieben, Stickstoff als Trägergas verwendet. Abb. 5-7 zeigt eine schematische Darstellung der Gasmischanlage.

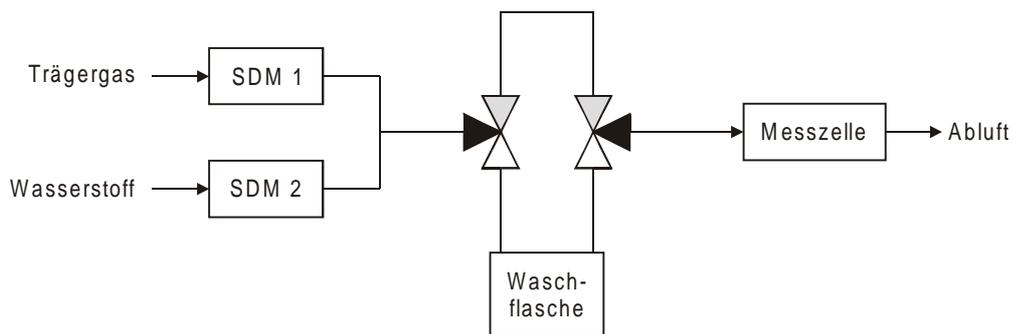


Abb. 5-7. Schematische Darstellung der Gasmischanlage zur Generierung von Gasgemischen mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen. SDM 1 und SDM 2 sind Schwebekörper-Durchflussmesser.

Die Volumenströme von Analyt- und Trägergas werden über zwei Schwebekörper-Durchflussmesser geregelt. Der maximale Volumenstrom der Durchflussmesser ist neben dem verwendeten Messrohr von dem eingesetzten Schwebekörper abhängig. Die maximalen Volumenströme für Stickstoff und Wasserstoff sind in Tabelle 5-2 zusammengestellt.

Tabelle 5-2. Regelbereiche der verwendeten Messrohre für unterschiedliche Schwebekörper.

Schwebekörper	Stickstoff [ml/min]	Wasserstoff [ml/min]
Glas	0-215	0-14
Saphir	0-312	0-23
Edelstahl	0-530	0-48

In die verwendeten Messrohre können wahlweise Schwebekörper aus Glas, Saphir oder Edelstahl eingesetzt werden. Hierdurch kann der Messbereich leicht an unterschiedliche Aufgabenstellungen angepasst werden.

Die Messrohre des Gasmischer haben eine Länge von 65 mm und sind mit einer linearen Skala zum Ablesen der Steighöhe der Schwebekörper ausgestattet. Anhand

einer Kalibrationstabelle (siehe Anhang) kann aus der Steighöhe [mm] der eingestellte Volumenstrom [ml/min] bestimmt werden. Die Regelung der Volumenströme erfolgt über Nadelventile mit Feingewinde mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ des Endwertes [79].

Zur Untersuchung von Querempfindlichkeiten können Analyt- oder Trägergas durch andere Gase ersetzt werden. Die Bestimmung der Flussraten dieser Gase erfolgt über entsprechende Kalibrationstabellen. So kann z.B. auch synthetische Luft mit der Zusammensetzung 80% Stickstoff und 20% Sauerstoff anstelle von reinem Stickstoff als Trägergas eingesetzt werden.

Um den Einfluss von Feuchtigkeit zu untersuchen, können die generierten Gasgemische zur Sättigung mit Feuchtigkeit durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet werden.

6 Präparativer Teil

Zu Beginn dieses Kapitels wird zunächst ein Überblick über die Grundlagen der zur Sensorherstellung eingesetzten Beschichtungsprozesse gegeben. Anschließend werden die einzelnen Schritte der Sensorchipbeschichtung beschrieben. Diese Prozesse werden im Reinraum der Fachhochschule Münster/Labor für Halbleitertechnik in Steinfurt durchgeführt. Der Reinraum besitzt die Reinraumklasse 1000 bei konstanten klimatischen Bedingungen von 20 °C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30 %.

6.1 Grundlagen der Beschichtungsprozesse

6.1.1 Beschichtungsverfahren

Bei den Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten wird das Beschichtungsmaterial im Hochvakuum bei Unterdrücken von bis zu ca. 10^{-7} mbar aus der Gasphase auf dem Substrat abgeschieden. Die Beschichtungsverfahren werden, je nach Art der Überführung der Beschichtungsmaterialien in die Gasphase, in zwei Gruppen unterteilt.

6.1.1.1 PVD-Verfahren

Unter dem Begriff PVD (engl.: *physical vapour deposition*) werden alle Hochvakuum-Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten zusammengefasst, bei denen das Beschichtungsmaterial durch rein physikalische Methoden in die Gasphase überführt wird, um dann auf dem Substrat abgeschieden zu werden. Die PVD-Verfahren können je nach Verfahrenstechnik in drei Untergruppen unterteilt werden.

Aufdampfen

Beim Aufdampfen wird das Beschichtungsmaterial im Hochvakuum solange erhitzt, bis es vom festen über den flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeht. Je nach Material kann auch durch Sublimation der direkte Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand erfolgen. Die Erwärmung des Beschichtungsmaterials erfolgt über elektrische Widerstandsheizungen, durch Beschuss mit hochenergetischen Elektronen aus einer Elektronenstrahl-Kanone (E-Gun) oder durch Laserbeschuss.

Bei einer elektrischen Widerstandsheizung wird das Beschichtungsmaterial aus einem stromdurchflossenen Schiffchen aus Wolfram, Tantal oder Molybdän verdampft. Es können Temperaturen von ca. 2000 °C erreicht werden.

In einer E-Gun wird ein Elektronenstrahl, unterstützt durch ein hohes negatives Potential, in einem Wolframfilament erzeugt, durch Magnetfelder fokussiert und auf das Beschichtungsmaterial umgelenkt, welches sich in einem wassergekühlten und geerdeten Schmelztiigel befindet. Mit einer E-Gun können in dem Beschichtungsmaterial Temperaturen von über 3500 °C erzeugt werden, so dass auch schwer verdampfbare Materialien verwendet werden können.

Die Temperatur in der Verdampfungskammer liegt je nach Dauer des Beschichtungsvorgangs weit unter 100°C und es werden bei der Beschichtung durch Aufdampfen keine Anforderungen an die Temperaturstabilität der Substrate gestellt.

Zerstäuben

Beim Zerstäuben (engl.: *sputtering*) wird die Oberfläche eines aus dem aufzubringenden Material (z.B. Gold) bestehenden Targets durch Beschuss mit energiereichen Edelgas-Ionen zerstäubt. Als Ionenquelle wird meist ein Edelgasplasma verwendet.

Während des Zerstäubungs-Prozesses wird die kinetische Energie des Primärteilchens durch Stöße auf die Oberflächenatome des Festkörpers übertragen. Wird dabei genügend Energie übertragen, um die Oberflächenbindungsenergie zu überwinden, kann es den Festkörper als freies Teilchen verlassen. Dabei kommt es zur Emission von einzelnen Atomen, Ionen, aber auch molekularen Clustern.

Wird das Plasma durch ein Gleichstromfeld angeregt, spricht man von DC-Zerstäuben (Abb. 6-1), bei einer Anregung durch ein Wechselstromfeld spricht man von HF-Zerstäuben.

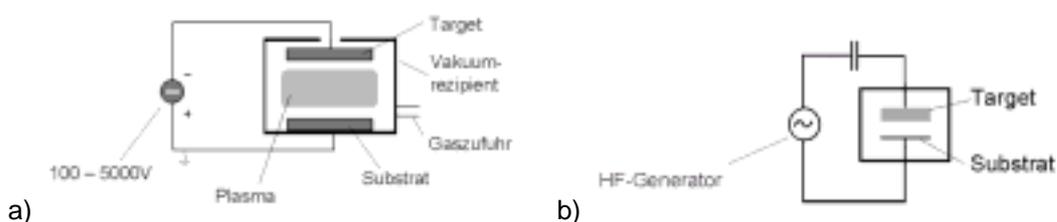


Abb. 6-1. Diodenanordnung für a) DC-Zerstäuben und b) HF-Zerstäuben [80].

Das HF-Zerstäuben ermöglicht auch das Zerstäuben von nichtleitenden Materialien.

Die durch Zerstäubung freigesetzten Teilchen besitzen, verglichen mit thermisch verdampften Teilchen, eine höhere Energie. Aus diesem Grund wird dieses

Verfahren häufig eingesetzt, da die erzeugten Schichten eine gute Haftung zur Substratoberfläche aufweisen und vielfach auf einen Haftvermittler verzichtet werden kann.

6.1.1.2 CVD-Verfahren

Bei dem Verfahren der Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapor deposition) zur Erzeugung dünner Schichten laufen, im Gegensatz zu den PVD-Verfahren, chemische Prozesse ab.

Je nach gewünschter Schicht werden die einzelnen Reaktionsgase mit einem inerten Trägergas, im allgemeinen Argon, bei Drücken zwischen 10 mbar und 1 bar durch eine Reaktionskammer geleitet, in der die chemische Reaktion stattfindet. Die sich dabei gebildeten Festkörperkomponenten werden als dünne Schicht auf dem Substrat abgeschieden, während die flüchtigen Nebenprodukte mit dem Trägergas abgeführt werden. Mit der Gasphasenabscheidung lassen sich Substrate mit zahlreichen Metallen, Halbleitern, Karbiden, Nitriden, Boriden, Siliziden u. Oxiden beschichten.

Die Temperaturen in der Reaktionskammer liegen bei diesem Prozess bei ca. 300°C, wodurch sich nur Substrate beschichten lassen, die bei dieser Temperatur stabil sind. Je nach der Art der Energiezufuhr spricht man von thermischer, plasma-, photonen- oder laser-aktivierten Gasphasenabscheidung.

6.1.2 Schichtdickenkontrolle

Die Schichtdickenkontrolle der aufgetragenen Schichten erfolgt mit einem Oberflächenprofilometer P2 der Fa. Tencor. Die Oberfläche wird hierbei, ähnlich wie bei einem Tonarm eines Plattenspielers, von einer feinen Nadel mit einer Genauigkeit von ± 1 nm abgetastet. Um eine scharfe Profilkante zu erzeugen, werden in den Randbereichen der zu bedampfenden Wafer kleine Klebestreifen aus Kapton aufgebracht. Diese werden nach dem Bedampfungsprozess entfernt und die entstandene Kante zwischen dem unbedampften und dem bedampften Waferbereich wird mit dem Oberflächenprofilometer vermessen. Abb. 6-2 zeigt das Oberflächenprofil eines Wafers mit einer Beschichtung aus 300 nm Magnesiumfluorid und 100 nm Palladium.

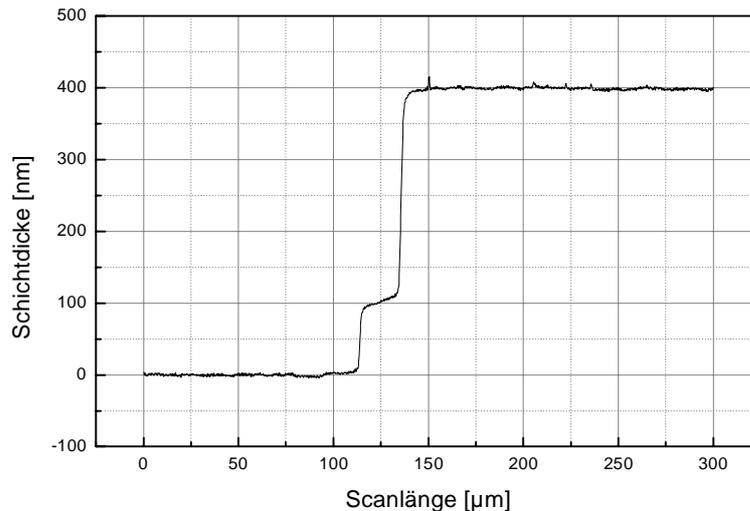


Abb. 6-2. Oberflächenprofil eines Wafers mit einer Beschichtung aus 300 nm Magnesiumfluorid und 100 nm Palladium.

Während des Aufdampfvorgangs wird die Schichtdicke in der Hochvakuum-Aufdampfanlage mit Hilfe eines Schwingquarz-Messgerätes INFICON der Fa. Leybold überwacht. Hierbei wird die Änderung der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes während des Aufdampfvorgangs gemessen, aus der die Schichtdicke und die Aufdampfrate berechnet werden.

Da der Schwingquarz und das zu bedampfende Substrat eine unterschiedliche Ausrichtung in der Vakuumkammer aufweisen, stimmt die mit dem Quarz gemessene Schichtdicke nicht mit der tatsächlich auf dem Substrat abgeschiedenen Schichtdicke überein. Zur Bestimmung der gerätebedingten Abweichung wird für jedes Beschichtungsmaterial ein mit mehreren Testpunkten versehener Siliziumwafer bedampft und aus den mittels Oberflächenprofilometer ermittelten Schichtdicken ein Korrekturfaktor für die Abweichung zwischen Schwingquarz und Oberflächenprofilometer berechnet. Auf diese Weise werden auch Informationen über die Gleichmäßigkeit der abgeschiedenen Schicht über die Fläche des Substrats erhalten.

Die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke ist von der Geometrie der Vakuumkammer, wie Höhe der Substratauflage, Position der Quelle und von dem Verhalten der Aufdampfquelle abhängig [81]. Abb. 6-3 zeigt in einer schematischen Darstellung die Anordnung der Komponenten der Hochvakuum-Aufdampfanlage.

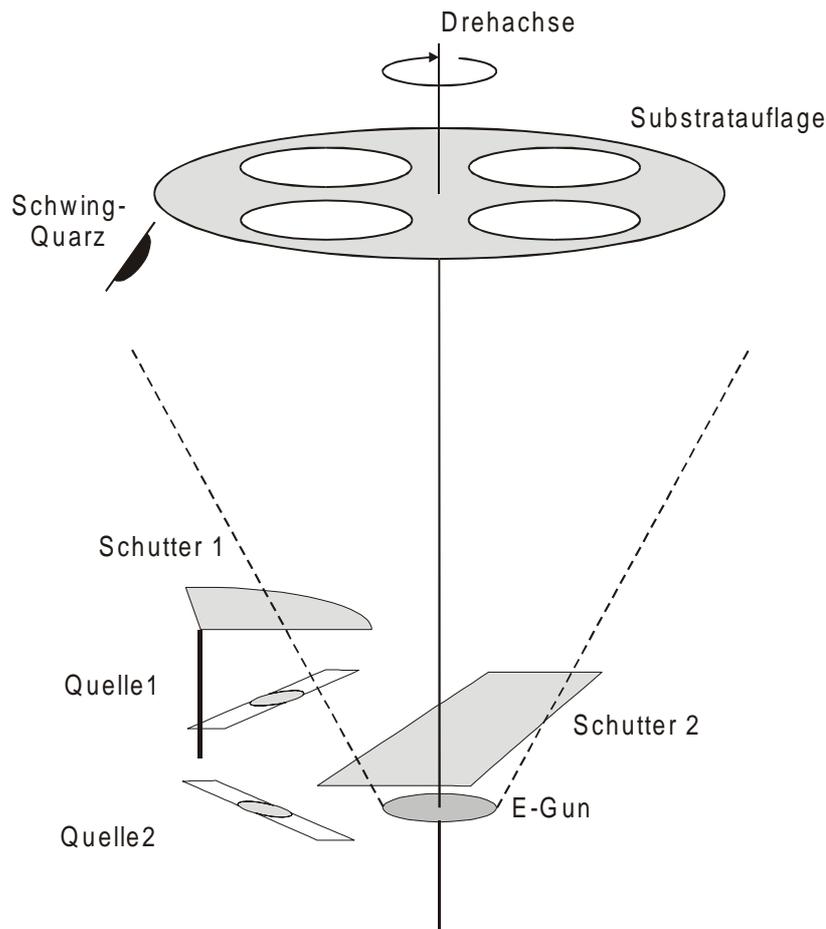


Abb. 6-3. Anordnung der Komponenten der Hochvakuum-Aufdampfanlage. Zum Einstellen einer konstanten Verdampfungsrate können die einzelnen Quellen während der Aufheizphase durch einen Schutter abgedeckt werden. Die gestrichelten Linien zeigen schematisch den Verdampfungskegel der E-Gun.

Besonders die größeren Komponenten wie die Schutter führen zu geometrisch bedingten Schwankungen in der Schichtdicke. Zur Verminderung dieser Schwankungen rotiert die Waferaufnahme während des Aufdampfprozesses.

Die Quellen strahlen kegelförmig unter einem Winkel φ nach oben ab. Um einen möglichst gleichmäßigen Verdampfungskegel zu erzielen, werden neben den runden Tiegeln für die E-Gun auch in den elektrischen Widerstandsheizungen (Quelle 1 und 2) Schiffchen mit runden Substrataufnahmen eingesetzt. Die Verdampfungsquellen können so annähernd als Punktquellen betrachtet werden.

Die größeren Komponenten am Rande des Verdampfungskegels wie die Schutter führen zu geometrisch bedingten Schwankungen in der Schichtdicke. Zur Verminderung dieser Schwankungen rotiert die Substrataufnahme während des Aufdampfprozesses.

Eine weitere Verbesserung bezüglich einer gleichmäßigen Schichtdicke wird dadurch erreicht, dass die Substrate nicht plan, sondern schräg unter einem Winkel α von ca. 30° auf der Substrataufnahme positioniert werden (Abb. 6-4).

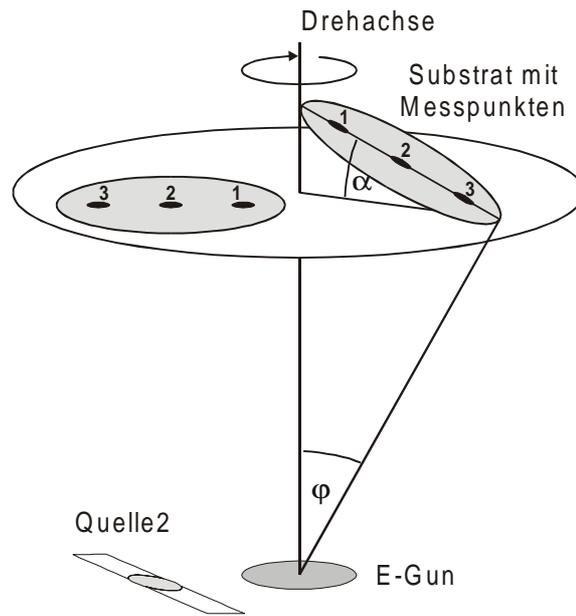


Abb. 6-4. Darstellung des Abstrahlwinkels der E-Gun und des Anstellwinkels der Substrate (rechts). Das planare Substrat (links) wird so ausgerichtet, dass es über der widerstandsbeheizten Quelle 2 liegt. φ beschreibt den Öffnungswinkel des Verdampfungskegels, α den Neigungswinkel des Substrats.

Während die Geometrie der Kammer für alle Aufdampfprozesse konstant ist, ist das Verhalten der Quellen sehr variabel. Es können zwischen verschiedenen Aufdampfmaterialien große Unterschiede auftreten, auch wenn sie aus der selben Quelle verdampft werden. Aber auch bei dem gleichen Material kann es aufgrund von Materialverbrauch und der Art und Weise, wie das Material in die Quellen eingeführt wird, zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen.

In Tabelle 6-1 sind die Ergebnisse der Schichtdickenkontrolle zur Bestimmung der Korrekturfaktoren für Siliziumdioxid und Palladium zusammengestellt.

Tabelle 6-1. Ergebnisse der Schichtdickenkontrolle für Siliziumdioxid und Palladium und die daraus resultierenden Korrekturfaktoren.

Quelle	Siliziumdioxid						Palladium					
	E-Gun						widerstandsbeheizte Quelle 2					
Substratausrichtung	planar			um 30° angestellt			planar			um 30° angestellt		
Rotation	nein			ja			nein			Ja		
Position	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Dicke Quarz [nm]	359,6			306,8			17,3			16,7		
Dicke Tencor [nm]	428	412	400	312	306	300	22	24	27	22	21,5	21
Korrekturfaktor f	0,84	0,87	0,9	0,98	1,00	1,02	0,79	0,72	0,64	0,76	0,78	0,79

Die Ergebnisse zeigen, dass durch Rotation der schräggestellten Substrate eine deutliche Verbesserung in der Homogenität der Schichtdicken erreicht wird. Der Einfluss der Position der Verdampfungsquelle auf die Homogenität der Schichtdicke wird bei einem Vergleich der Ergebnisse für planar angeordnete, nicht rotierende Substrate deutlich. Die mit der in der Mitte der Vakuumkammer angeordneten E-Gun aufgebraute Siliziumdioxid-Schicht zeigt von innen nach außen einen Abfall der Schichtdicke von 28 nm. Bei der Palladiumschicht aus der widerstandsbeheizten Quelle 2, die sich näher am Rand der Kammer befindet, ist von innen nach außen ein Anstieg der Schichtdicke von 5 nm zu beobachten. Durch die Rotation der Substrate wird eine Verringerung der Schichtdickendifferenzen auf 12 nm für Siliziumdioxid und 1 nm für Palladium erzielt.

Bei dem Zerstäubungs- und CVD-Verfahren erfolgt die Schichtdickenkontrolle während des Bedampfungsprozesses über die Dauer der Abscheidung. Hierzu wird in Vorversuchen bei gleichbleibenden Prozessparametern die Abhängigkeit zwischen Schichtdicke und Prozessdauer ermittelt. Die Endkontrolle der Schichtdicke erfolgt auch hier durch Vermessung mit dem Oberflächenprofilometer.

6.2 Beschichtung der Sensorchips

6.2.1 Zuschneiden der Glassubstrate

Die BK7-Wafer besitzen einen Durchmesser von 76,2 mm (entspricht 3") sowie eine Dicke von 0,5 mm und müssen für den Einsatz in der Messapparatur in 20x20 mm große Chips zerkleinert werden. Die Vereinzelung der Sensorchips erfolgt mit einer Wafersäge DAD320 der Fa. Disco. Um eine bessere Handhabung der Wafer während des Bedampfungsprozesses zu gewährleisten, werden diese nicht komplett zerteilt, sondern nur etwa 3/4 tief angesägt. Die einzelnen Chips hängen so noch aneinander und können den Bedampfungsprozess in einer Charge durchlaufen. Die Vereinzelung erfolgt nach dem Bedampfen des Wafers durch Brechung entlang der Schnittkanten.

Die SF11-Wafer haben einen Durchmesser von 25,4 mm (entspricht 1") sowie eine Dicke von 1 mm und können daher im Ganzen verwendet werden.

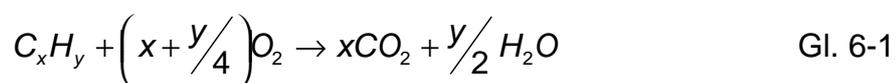
6.2.2 Reinigung der Substrate

Die Haftung der aufgetragenen Schichten auf dem Substrat hängt in hohem Maße von der Reinheit der Oberfläche ab. Jede Verunreinigung der Substratoberfläche führt zu einer Verringerung der Haftung und der Schichtqualität. Aus diesem Grund müssen die Substrate vor der Beschichtung gründlich gereinigt werden. Die Reinigung der Substrate erfolgt in drei Schritten.

Im ersten Reinigungsschritt wird die Oberfläche der Substrate 20 min., unterstützt durch Ultraschall, bei 80 °C in einer 10%igen DeContam-Lösung gereinigt. Sind nach der Reinigung mit dem Auge noch Ablagerungen auf den Substraten zu erkennen, wird der Schritt wiederholt.

Zur Entfernung von Reinigungsmittelrückständen werden die Substrate anschließend in einer Reinstwasserkaskade gespült. In der Kaskade wird zur Überwachung der Reinigung der Leitwert gemessen und es wird bis zum Erreichen des Anfangsleitwerts von ca. 13 MΩ gespült. Die Substrate werden anschließend mit Stickstoff abgeblasen und in einen Trockenschrank bei 105 °C vollständig getrocknet.

Zum Abschluss der Reinigung werden die Substrate 10 min. in einem Plasmaverascher der Fa. TePla mit einem Sauerstoffplasma bei einem Druck von 0,1 mbar behandelt. Hierdurch werden dünne, organische Verunreinigungsschichten entfernt und die Oberfläche der Substrate aktiviert. Der Reinigungsprozess ist die Summe zweier Vorgänge, einem physikalischen und einem chemischen. Physikalisch betrachtet werden aufgrund des angelegten elektrischen Feldes positive Ionen aus dem Plasma in seine Richtung beschleunigt. Beim Auftreffen lösen die Ionen durch direkten Impulsübertrag Atome und Moleküle von der Oberfläche ab. Aus chemischer Sicht bilden angeregter Sauerstoff und Sauerstoffionen bei der Reaktion mit Kohlenwasserstoffen Kohlendioxid und Wasser. Die genaue Reaktionsgleichung sieht folgendermaßen aus [80]:



Eine gründliche Reinigung der Substrate ist die Grundvoraussetzung für eine gute Haftung der aufzubringenden Schichten. Nach der Plasmabehandlung werden die Substrate direkt zur Beschichtung in die Aufdampfanlage eingesetzt.

Wird die erste Schicht durch Sputtern aufgebracht, entfällt eine separate Reinigung im Plasmaverascher, da die Substrate in diesem Fall vor der Bedampfung in der Sputterkammer mit einem Argonplasma gereinigt werden.

6.2.3 Aufbringen der Zwischenschicht

Für die Sensorchips in der Otto-Konfiguration wird in einem ersten Aufdamfschritt die Zwischenschicht aus Magnesiumfluorid oder Siliziumdioxid in der Hochvakuumaufdampfanlage aufgebracht.

6.2.3.1 Magnesiumfluorid

Die Abscheidung von Magnesiumfluorid erfolgt thermisch in der Hochvakuum-Aufdampfanlage mittels der Elektronenstrahl-Kanone. Magnesiumfluorid-Granulat mit einer Korngröße von 2,5 –4 mm wird in einem Molybdäntiegel in die wassergekühlte Aufnahme der E-Gun eingesetzt und die Kammer bis zu einem Druck von 10^{-6} mbar evakuiert. Zum Schutz der Substrate während der Aufschmelzphase ist der Schutter 2 über dem Tiegel geschlossen (siehe Abb. 6-3). Um eine gleichmäßige Erwärmung der Magnesiumfluoridoberfläche zu erzielen, wird der Elektronenstrahl leicht in Schwingung versetzt. Dadurch überstreicht dieser einen größeren Teil der Oberfläche und es findet ein gleichmäßigerer Materialabtrag statt. Ist das Magnesiumsulfid aufgeschmolzen, wird der Schutter geöffnet und das Schwingquarz-Messgerät zeigt die Aufdampftrate und die Dicke der aufgetragenen Schicht an. Die Aufdampftrate wird über den Strom der E-Gun auf 2,5 nm/s geregelt. Zeigt der Schwingquarz die gewünschte Schichtdicke an, wird zum Beenden des Prozesses der Schutter wieder geschlossen.

6.2.3.2 Siliziumdioxid

Für das Aufbringen einer Siliziumdioxidschicht stehen zwei unterschiedliche Verfahren zur Verfügung. Zum einen besteht die Möglichkeit der Aufbringung durch einen CVD-Prozess, zum anderen thermisch mit einer E-Gun in einem PVD-Prozess.

6.2.3.2.1 CVD-Prozess

Bei der plasma-aktivierten Gasphasenabscheidung (PE-CVD) von Siliziumdioxid werden Distickstoffoxid N_2O und Silan SiH_4 als Reaktionsgase eingesetzt. Bei einer Temperatur von 300 °C läuft folgende Reaktion ab:



Es stellt sich jedoch heraus, dass die Zusammensetzung des Siliziumoxids SiO_x stark von der Prozessführung abhängt. Je nach Temperatur und Flussraten der Gase

können Oxidschichten mit unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung und Brechungsindizes abgeschieden werden [82].

Des Weiteren ist der CVD-Prozess für SF11-Substrate ungeeignet, da die Substrate trüb werden. Eine mögliche Ursache für die Trübung könnte in der Zusammensetzung des Glases liegen. Bei SF11 handelt es sich um ein bleihaltiges Glas, dessen Bleibestandteile durch das Silan, einem starken Reduktionsmittel, reduziert werden könnten.

Da der Aufwand einer Prozessoptimierung nur für Substrate aus BK7 sehr hoch ist und im Rahmen dieser Arbeit keine neue Erkenntnisse liefert, wird die Abscheidung von Siliziumdioxid mittels PE-CVD nicht weiter verfolgt und auf ein PVD-Verfahren zurückgegriffen.

6.2.3.2.2 PVD-Prozess

Im PVD-Prozess wird Siliziumdioxid-Granulat mit einer Korngröße von 2 – 3 mm analog zum Magnesiumsulfid in einer Hochvakuum-Aufdampfanlage mit Hilfe der E-Gun thermisch aus einem Molybdän-Tiegel verdampft und auf dem Substrat abgeschieden. Die Aufdampftrate beträgt wiederum 2,5 nm/s.

6.2.4 Aufbringen der Metallschicht

6.2.4.1 Gold

Die Goldschichten werden durch Zerstäuben in einer Magnetron-Sputteranlage mit "sputter down" Konfiguration der Fa. Alcatel aufgebracht. In die Anlage können bis zu vier Magnetron-Targets eingesetzt werden, die waagrecht über den Substraten angeordnet sind. Bei Magnetron-Targets wird auf der Targetrückseite ein Magnetfeld erzeugt, das verhindert, dass Elektronen auf die Substratoberfläche treffen. Auf diese Weise wird eine Erwärmung der Substrate vermieden.

Die zu beschichtenden Substrate werden durch eine Schleuse in die evakuierte Sputterkammer eingebracht und durch Drehen der Substratauflage unter den entsprechenden Targets positioniert. Der Abstand zwischen Substrat und Target beträgt 10 cm.

Vor dem Beschichten wird bei einem Druck von 4×10^{-2} mbar zunächst die Oberfläche der Substrate durch reaktives Sputtern gereinigt. Hierzu wird bei einer Leistung von 600 W und einem Volumenstrom von 20 sccm für 30 s ein Argonplasma gezündet.

Nach der Reinigung erfolgen die eigentlichen Beschichtungsprozesse bei einer Leistung von 200 W. Nach dem Zünden des Plasmas werden die Beschichtungsvorgänge durch Schutter, die direkt unter den Targets angebracht sind, gestartet bzw. beendet.

Um eine bessere Haftung der Goldschicht zu erzielen, wird zuerst eine Titanschicht als Haftvermittler auf das Substrat aufgebracht. Das Substrat wird unter dem Titan-Target positioniert und der Schutter für 10 s geöffnet. Es ist darauf zu achten, dass keine geschlossene Haftvermittlerschicht entsteht. Vielmehr sollen nur kleine Haftvermittlerinseln als Haftpunkte für die Goldschicht erzeugt werden. Im Mittel wird deshalb eine Haftvermittlerschicht von ca. 5 nm Dicke erzeugt. Eine geschlossene Haftvermittlerschicht würde durch Abschirmung der evaneszenten Felder zu einer starken Beeinträchtigung bei der Anregung von Plasmawellen führen.

Im Anschluss wird das Substrat zur Abscheidung der Goldschicht unter das Goldtarget geführt. Zur Abscheidung einer 55 nm dicke Goldschicht wird der Schutter für 38 s geöffnet. Nach dem Sputterprozess werden die Substrate aus der Vakuumkammer ausgeschleust und zur weiteren Beschichtung mit Palladium direkt in die Hochvakuum-Aufdampfanlage eingesetzt.

6.2.4.2 Palladium

Zur Verbesserung der Haftung der Palladiumschicht wird, außer bei zuvor mit Gold beschichteten Substraten, eine ca. 5 nm dicke Chromschicht als Haftvermittler auf das Substrat aufgebracht. Auch hier sollen nur kleine Chrominseln als Haftpunkte und keine geschlossene Schicht entstehen. Das Chrom wird mit Hilfe der E-Gun aus einer Chromtablette verdampft.

Die Palladiumschichten werden durch thermisches Verdampfen von Palladiumdraht aus einem stromdurchflossenen Wolframschiffchen in Quelle 2 aufgebracht (siehe Abb. 6-3). Da unter Wasserstoffeinwirkung reine Palladiumschichten spröde werden und sich von dem Substrat ablösen, werden dem Palladium zur Stabilisierung 10 Gew.% Nickelpulver beigelegt. Abhängig von der abzuscheidenden Schichtdicke werden 200-400 mg Palladium/Nickel der gewünschten Zusammensetzung in das Schiffchen eingewogen und in die Aufdampfanlage eingesetzt.

Nach dem Verschließen der Aufdampfanlage wird die Kammer mehrmals mit Helium gespült und das Palladium/Nickel-Gemisch, um eine gute Durchmischung zu erreichen, kurz aufgeschmolzen.

Anschließend wird die Kammer evakuiert und bei einem Druck von 10^{-6} mbar zuerst der Haftvermittler aufgebracht. Um die Schichtdicke kontrollieren zu können, wird das Chrom mit einer Rate von ca. 0,2 nm/s aufgebracht.

Nach dem Haftvermittler wird die Palladium/Nickel-Legierung mit einer Rate von 2,5 nm/s bei einem Strom von 6,6 A aufgedampft.

Zum Abschluss werden die beschichteten Substrate aus der Aufdampfanlage entnommen und zur Beseitigung von Defektstellen direkt nach der Bedampfung unter Stickstoff für 1 h bei 200 °C ausgeheizt.

7 Charakterisierung von Sensoren in der Kretschmann-Konfiguration

In Kapitel 4 sind zwei mögliche Schichtaufbauten der Kretschmann-Konfiguration zur Anregung von Plasmawellen in Palladium theoretisch betrachtet worden. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Berechnungen anhand von experimentellen Messungen überprüft werden.

7.1 Sensoren in der Kretschmann-Konfiguration mit einer Beschichtung aus 20 nm Palladium

Der einfachste Sensoraufbau in der Kretschmann-Konfiguration besteht aus einem Trägersubstrat, auf das eine dünne Palladiumschicht aufgebracht wird. Die Berechnungen zeigen jedoch, dass mit diesem Aufbau die Bedingungen für die Anregung von Plasmawellen nicht erfüllt werden können. Zur Überprüfung der theoretischen Berechnungen werden Sensoren aus SF11 und BK7 mit einer 20 nm dicken Palladium-Nickel-Beschichtung (Pd-Ni) vermessen.

7.1.1 Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Daten

Zur Überprüfung der Berechnungen werden die berechneten Reflexionsgrade mit den gemessenen Reflexionsgraden verglichen.

Abb. 7-1 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Reflexionsgrade des TM-polarisierten Lichtanteils für Sensoren aus BK7 (a) und SF11 (b) bei einer Wellenlänge von 665 nm.

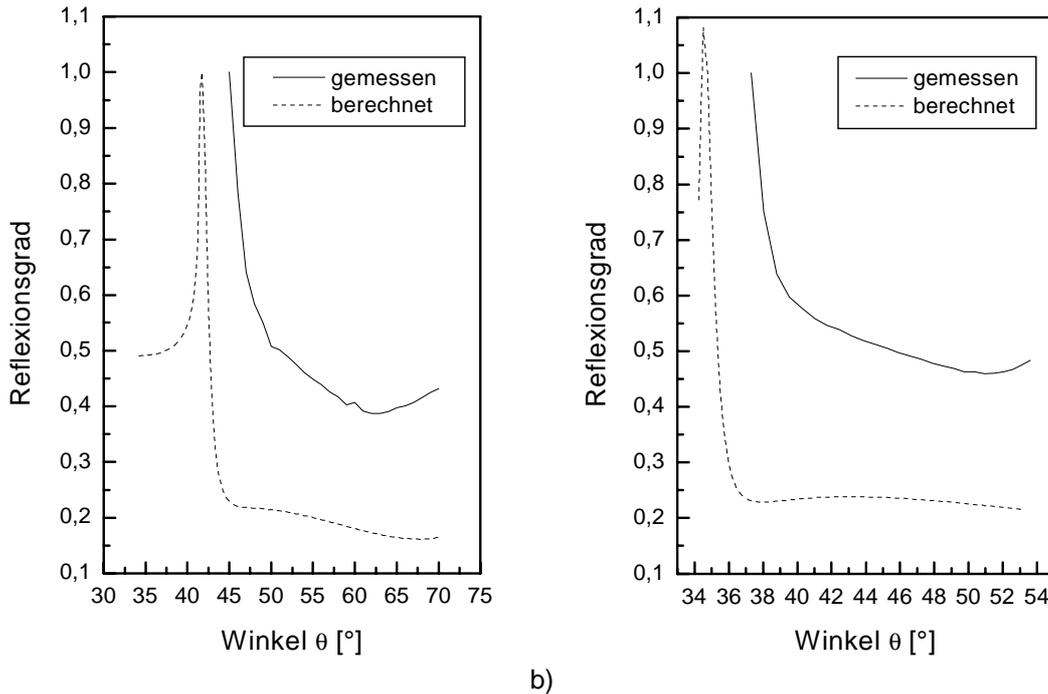


Abb. 7-1. Vergleich der gemessenen und berechneten Reflexionsgrade für einen Sensorchip aus a) BK7 und b) SF11, mit einer Beschichtung aus 20 nm Palladium. Das äußere Dielektrikum besteht aus Luft mit einem Brechungsindex $n_4 = 1$ und die Wellenlänge beträgt 665 nm.

Die Kurven der gemessenen Reflexionsgrade sind im Vergleich zu den berechneten Kurven für beide Substrate um ca. 2° zu höheren Winkeln verschoben und der Reflexionsgrad nimmt mit zunehmenden Winkeln nicht so stark ab wie berechnet. Vom generellen Verlauf stimmen die beiden Kurven jedoch überein. Ein deutliches Resonanzminimum ist nicht zu erkennen.

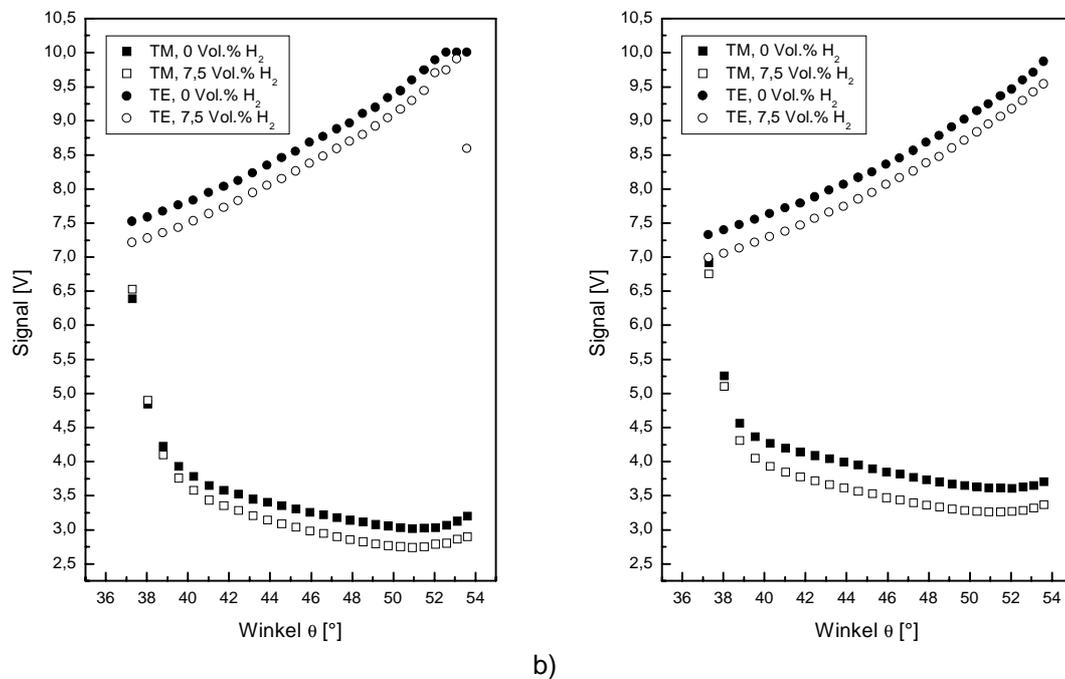
Die Verschiebung zwischen der berechneten und der gemessenen Kurve kann durch Brechung des Lichtstrahls beim Übergang vom BK7-Prisma in den Sensorchips aus BK7 oder SF11 hervorgerufen werden. Möglicherweise wird diese Verschiebung auch durch das dem Palladium zugefügte Nickel hervorgerufen.

Eine weitere Ursache für die Abweichung zu den berechneten Werten kann in der geringen Schichtdicke des Palladiums liegen, da bei einer Schichtdicke von 20nm nicht gewährleistet ist, dass eine homogene Schicht entsteht. Eine Inhomogenität der Schichtdicke kann in der Berechnung der Reflexionsgrade nicht berücksichtigt werden. Hier werden alle Schichten als homogen betrachtet.

Zur Vermeidung von Kopplungsverlusten wird zwischen BK7-Prisma und Sensorchip ein Dispersionsöl gegeben, dessen Brechungsindex dem des Prismas entspricht. Dies sollte speziell bei den Sensoren aus BK7 eine Verschiebung durch Brechung oder Beugung beim Übergang zwischen Prisma und Sensorchip verhindern, so dass diese durch die aufgebraute Schicht erzeugt werden.

7.1.2 Verhalten der Sensoren gegenüber Wasserstoff

Das Verhalten der Sensoren aus SF11 mit einer Beschichtung aus 20 nm Pd-Ni auf verschiedene H₂-Konzentrationen wird durch die Aufnahme von Ansprechkurven bei unterschiedlichen Wellenlängen und Einstrahlwinkeln untersucht. Bei jeder Messung wird ein Konzentrationsbereich von 0 Vol.% - 7,5 Vol.% Wasserstoff in Stickstoff abgedeckt. Der Konzentrationsbereich ist so gewählt, dass er die untere Explosionsgrenze (UEG) beinhaltet. Durch die getrennte Detektion der TM- und TE-polarisierten Lichtanteile können Rückschlüsse auf die Ursache der Signaländerungen gezogen werden. In Abb. 7-2 sind die Reflexionsgrade des Sensors für 0 Vol.% und 7,5 Vol.% Wasserstoff bei Wellenlängen von 665 nm (a) und 950 nm (b) dargestellt.



a)

b)

Abb. 7-2. Winkelabhängige Reflexionsgrade eines Sensorchips aus SF11 mit einer Beschichtung aus 20 nm Pd-Ni für 0 Vol.% und 7,5 Vol.% Wasserstoff. Die Wellenlängen betragen a) 665 nm und b) 950 nm.

Die Anwesenheit von Wasserstoff bewirkt für beide Wellenlängen eine Erniedrigung des Reflexionsgrades. Für TE-polarisiertes Licht ist diese über den gesamten Winkelbereich annähernd konstant. TM-polarisiertes Licht zeigt erst oberhalb eines Winkels von ca. 40° eine konstante Abnahme des Reflexionsgrades. Unterhalb von 40° tritt eine geringere Änderung des Reflexionsgrades auf. Bei einer Wellenlänge von 950 nm ist sogar eine leichte Zunahme des Reflexionsgrades zu verzeichnen.

Für weitere Untersuchungen des Sensorverhaltens werden die Ansprechkurven auf unterschiedliche H₂-Konzentrationen aufgenommen. In Abb. 7-3 sind exemplarisch

die Ansprechkurven für TM (a) und TE (b) bei einer Wellenlänge von 665 nm und einem Einstrahlwinkel von 45° wiedergegeben.

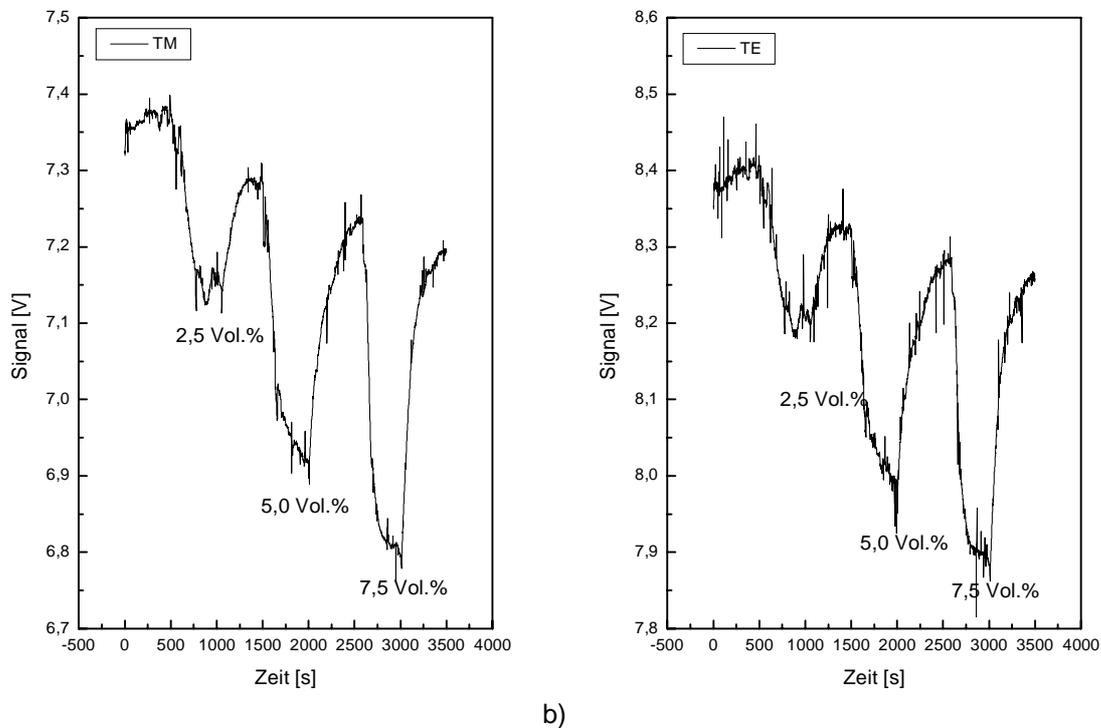


Abb. 7-3. Originalansprechkurven eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 20 nm Pd-Ni gegenüber unterschiedlichen H₂-Konzentrationen für a) TM- und b) TE-polarisiertes Licht. Das Licht mit einer Wellenlänge von 665 nm wird unter einem Winkel von 45° eingestrahlt.

Beide Polarisationen reagieren deutlich auf die unterschiedlichen H₂-Konzentrationen. In beiden Fällen ist ebenfalls eine starke Drift der Grundlinie für reinen Stickstoff erkennbar.

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden die Messwerte über den Bereich der jeweiligen Gleichgewichtslagen gemittelt und die relativen Signaldifferenzen $(I-I_0)/I_0$ gebildet. Die Bildung der relativen Differenzen ermöglicht einen Vergleich der beiden Polarisationen. Auf diese Weise können auch Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen und Einstrahlwinkeln direkt miteinander verglichen werden, da durch die Normalisierung das Signal nicht von den Betriebsbedingungen abhängig ist.

Abb. 7-4 zeigt einen Vergleich der Kalibrierfunktionen für TM und TE aus der Messung in Abb. 7-3.

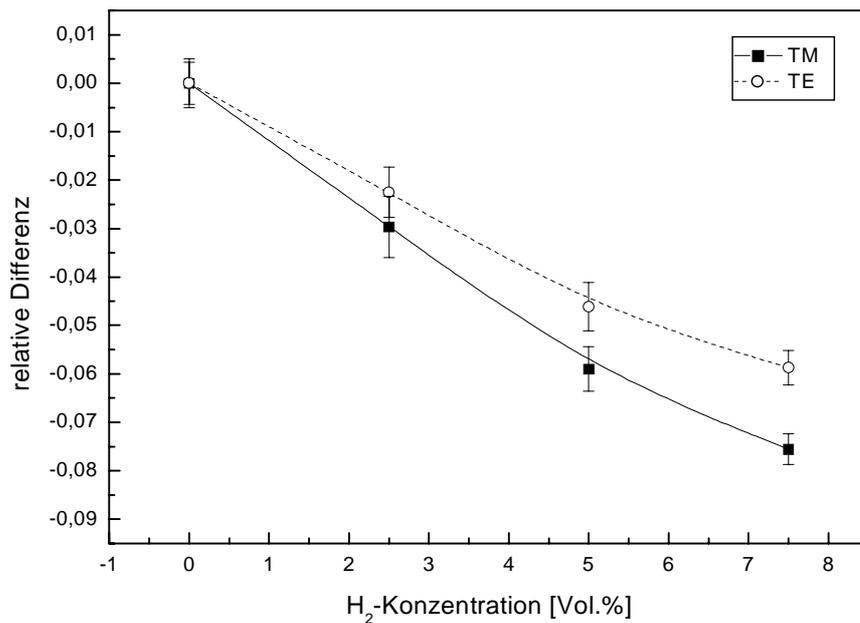


Abb. 7-4. Relative Differenzen des TM- und TE-polarisierten Lichtanteils eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung 20 nm Pd-Ni. Das Licht mit Wellenlängen von 665 nm wird unter einem Winkel von 45° eingestrahlt. Die Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Messsignale.

Die relativen Änderungen von TM und TE liegen annähernd in der gleichen Größenordnung. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Berechnungen überein. Eine Anregung von Plasmawellen ist unter diesen Bedingungen nicht möglich, da der Brechungsindex des SF11 geringer als der des Palladiums ist und es somit nicht zur Totalreflexion des Lichts an der Grenzfläche SF11/Pd-Ni kommt. Würde es sich hier um Oberflächenplasmawellen handeln, müsste der TM-polarisierte Lichtanteil eine deutlich stärkere wasserstoffabhängige Signaländerung zeigen, als der TE-polarisierte Teil.

Die Einflüsse von unterschiedlichen Wellenlängen und Winkeln auf die relativen Signaländerungen sind in Tabelle 7-1 gegenübergestellt.

Tabelle 7-1. Relative Signaländerungen des TM- und TE-polarisierten Licht für einen Sensor aus SF11 mit einer Beschichtung aus 20 nm Pd-Ni bei unterschiedlichen Wellenlängen und Einstrahlwinkeln.

Wellenlänge [nm]	Winkel θ [°]	Polarisation	Signaländerung [%]		
			2,5 Vol.% H ₂	5,0 Vol.% H ₂	7,5 Vol.% H ₂
665	38	TM	0,2 ± 0,2	0,1 ± 0,2	0,9 ± 0,3
		TE	-1,6 ± 0,1	-3,1 ± 0,2	-4,3 ± 0,2
	45	TM	-3,0 ± 0,6	-5,9 ± 0,5	-7,6 ± 0,3
		TE	-2,3 ± 0,5	-4,6 ± 0,5	-5,9 ± 0,4
950	38	TM	-0,9 ± 0,4	-0,6 ± 0,7	-1,0 ± 0,3
		TE	-1,6 ± 0,7	-2,0 ± 0,7	-3,3 ± 0,3
	45	TM	-3,0 ± 0,3	-5,0 ± 0,5	-8,0 ± 0,2
		TE	-2,0 ± 0,4	-3,2 ± 0,5	-5,4 ± 0,3
	51	TM	-1,8 ± 0,7	-4,5 ± 1,6	-8,9 ± 0,6
		TE	-1,1 ± 0,4	-2,5 ± 0,9	-4,6 ± 0,5
	56	TM	-2,7 ± 0,9	-4,5 ± 0,4	-7,9 ± 0,5
		TE	-1,4 ± 0,5	-2,3 ± 0,3	-4,0 ± 0,3

Bei allen Wellenlängen und Einstrahlwinkeln zeigt der TE-polarisierte Lichtanteil deutliche wasserstoffabhängige Signaländerungen. Wie aus den Berechnungen zu erwarten ist, gibt es keine Kombination von Wellenlänge und Einstrahlwinkel, bei der in der Kretschmann-Konfiguration mit einem Sensor aus SF11 mit einer Beschichtung aus Palladium Plasmawellen angeregt werden können. Der berechnete Resonanzwinkel liegt zwar bei 35°, jedoch kommt es an der Grenzfläche SF11/Pd-Ni nicht zu einer Totalreflexion des eingestrahlten Lichts. Für die verwendeten Wellenlängen liegt der Brechungsindex des SF11 immer unter dem des Palladiums und die Bedingung für die Totalreflexion $n_{\text{SF11}} > n_{\text{Pd-Ni}}$ kann nicht erfüllt werden (Kapitel 4.2.1).

Die auftretenden, wasserstoffabhängigen Signaländerungen werden bei diesen Sensoraufbauten in der Kretschmann-Konfiguration durch Änderungen des Reflexionsvermögens des Palladiums aufgrund der Wasserstoffeinwirkung hervorgerufen, wodurch sich TM und TE gleichermaßen ändern.

Um den Einfluss des Brechungsindex des Trägermaterials zu untersuchen, werden, analog zu dem Sensor aus SF11, Messungen mit einem Sensor aus niederbrechenden BK7 und einer Beschichtung aus 20 nm Palladium durchgeführt. In Abb. 7-5 sind die Änderungen von TM- und TE-polarisiertem Licht bei einer Wellenlänge von 665 nm in Abhängigkeit der H₂-Konzentrationen dargestellt.

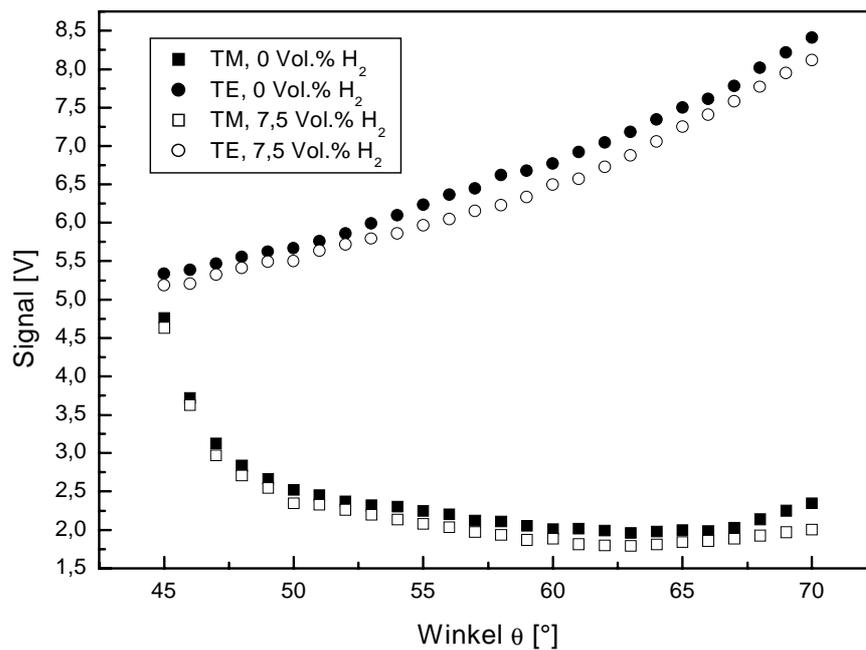


Abb. 7-5. Winkelabhängiger Reflexionsgrad eines Sensorchips aus BK7 mit einer Beschichtung aus 20 nm Pd-Ni für 0 Vol.% und 7,5 Vol.% Wasserstoff. Die Wellenlänge beträgt 665 nm.

Der Sensor aus BK7 reagiert, wie der Sensor aus SF11, mit einer Abnahme des Reflexionsgrades auf die Anwesenheit von Wasserstoff. Unter niedrigen Einstrahlwinkeln zeigt auch dieser Sensor für TM-polarisiertes Licht eine geringere Abnahme des Reflexionsgrades. Abb. 7-6 zeigt die Ansprechkurven für TM (a) und TE (b) auf unterschiedliche H₂-Konzentrationen bei einem Einstrahlwinkel von 67°.

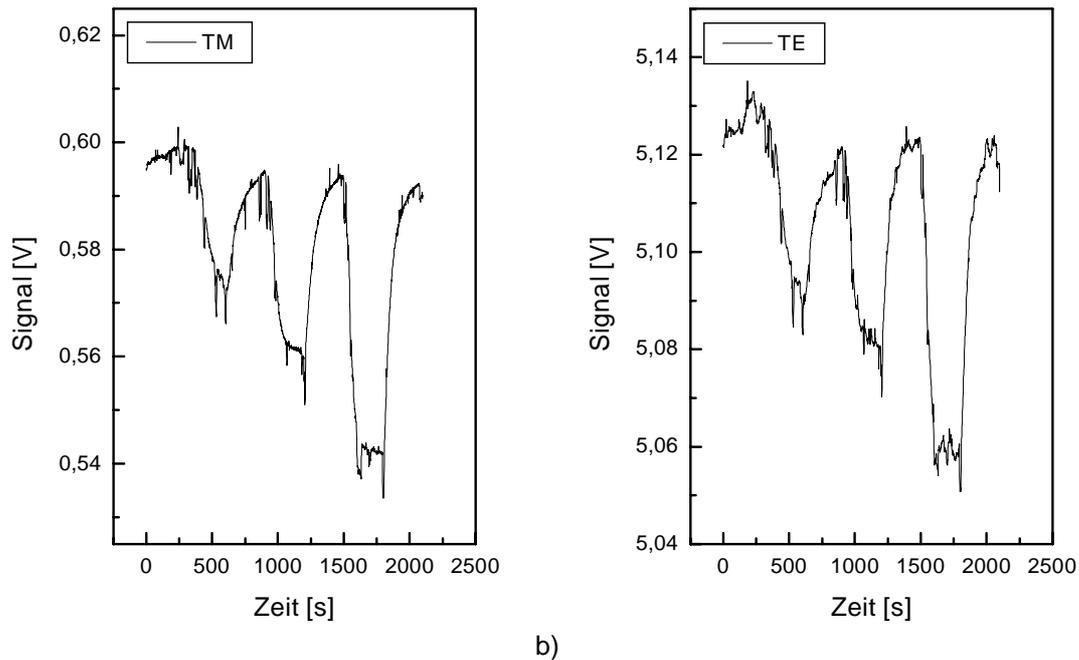


Abb. 7-6. Originalansprechkurven eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 20 nm Pd-Ni gegenüber unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen für a) TM- und b) TE-polarisiertes Licht, das mit einer Wellenlänge von 665 nm unter einem Winkel von 67° eingestrahlt wird.

Auch bei dem Sensor aus BK7 reagieren sowohl TM als auch TE eindeutig auf die unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen. Absolut betrachtet liegen die Signaländerungen der beiden Polarisierungen in der gleichen Größenordnung. Das Trägermaterial hat somit keine Auswirkung. Der Brechungsindex von BK7 ist niedriger als der von SF11, so dass aus den gleichen Gründen keine Oberflächen-Plasmawellen angeregt werden können.

Die auftretenden, wasserstoffabhängigen Signaländerungen werden bei diesen Sensoraufbauten in der Kretschmann-Konfiguration durch Änderungen des Reflexionsvermögens des Palladiums aufgrund der Wasserstoffeinwirkung hervorgerufen, wodurch sich TM und TE gleichermaßen ändern.

Dieses Ergebnis wird durch die Arbeiten von Butler [74,75] bestätigt, in denen ein faseroptischer Sensor, dessen Stirnfläche mit 20 nm Palladium beschichtet ist, auf 10 Vol.% Wasserstoff mit einer 8%igen Änderung des Reflexionsgrades reagiert. Diese Änderung liegt in der Größenordnung der in dieser Arbeit gemessenen Signaländerungen.

Die Ergebnisse von Chadwick [35,36], in denen durch Anregung von Plasmawellen mit einem Sensor in der Kretschmann-Konfiguration eine 60 %ige Signaländerung erzielt werden, können nicht bestätigt werden. Dies stimmt mit den Ergebnissen der theoretischen Betrachtung (Kapitel 4.2.1) der Anregung von Plasmawellen in dieser Konfiguration überein.

7.1.3 Zusammenfassung

Die Signaländerungen der Sensoren mit dem Aufbau Substrat/Palladium werden nicht durch eine Anregung von Plasmawellen, sondern durch reine Reflexionsänderungen hervorgerufen. Eine Anregung von Plasmawellen ist mit diesem Aufbau unter den verwendeten Bedingungen nicht möglich. Dies wird durch die Arbeiten von Butler [74,75] bestätigt und steht im Widerspruch mit den Ergebnissen von Chadwick [35,36].

7.2 Sensoren in der Kretschmann-Konfiguration mit einer Beschichtung aus 55 nm Gold und 20 nm Palladium

In dieser Anordnung der Kretschmann-Konfiguration wird zwischen dem Substrat und der wasserstoffsensitiven Palladiumschicht eine Goldschicht eingefügt, die sich sehr gut zur Anregung von Oberflächenplasmawellen eignet. Aufbauend auf den Ergebnissen für Sensoren mit einer reinen Goldschicht, wird auf eine 55 nm dicke Goldschicht 20 nm Palladium aufgebracht. Obwohl nach den theoretischen Berechnungen ein tiefes Minimum nur bei sehr dünnen Schichten auftritt, werden dickere Schichten verwendet, da diese einfacher und reproduzierbarer hergestellt werden können. Bei Schichtdicken im Bereich von 10 – 20 nm ist die Herstellung homogener Schichten nicht gewährleistet und es kann zu einer Legierungsbildung oder einer Mischschicht aus einzelnen Gold- und Palladiuminseln kommen.

7.2.1 Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Daten

Die Problematik bei der Berechnung eines Schichtaufbaus mit zwei aufeinander folgenden Metallschichten wird beim Vergleich der berechneten und gemessenen Reflexionsgrade für einen Sensor aus SF11 über einen Winkelbereich von 35° - 90° in Abb. 7-7 deutlich.

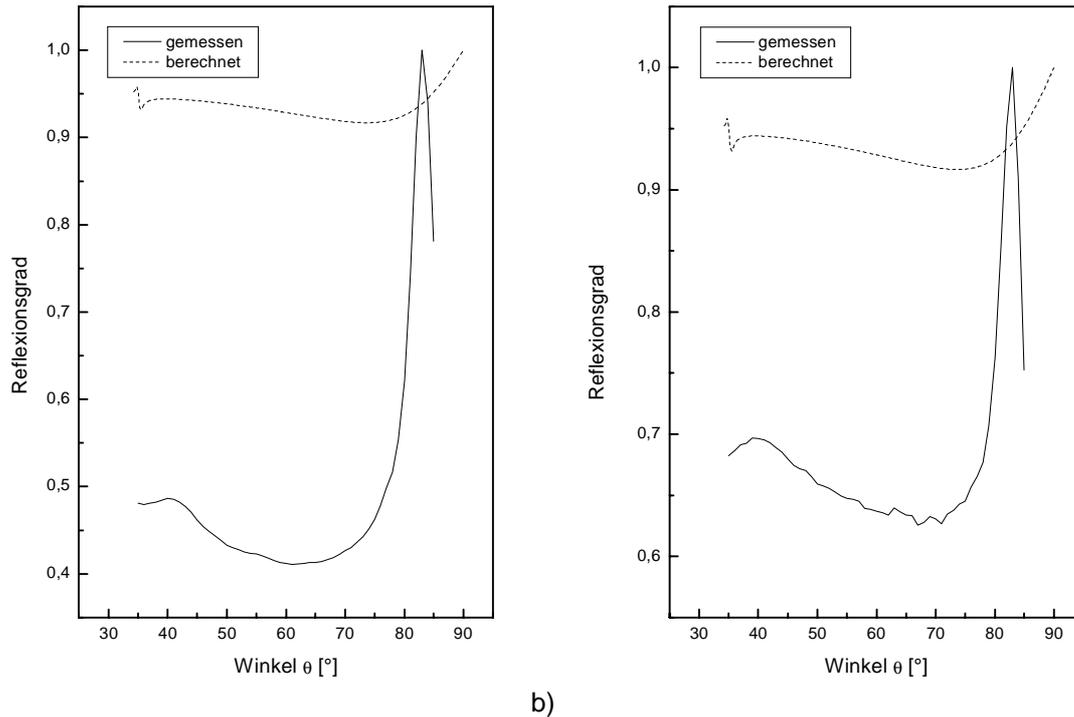


Abb. 7-7. Vergleich der gemessenen und berechneten Reflexionsgrade für einen Sensorchip aus SF11, mit einer Beschichtung aus 55 nm Gold und 20 nm Palladium über einen Winkelbereich von 35° bis 90°. Das äußere Dielektrikum besteht aus Luft mit einem Brechungsindex $n_4 = 1$. Die Wellenlängen betragen a) 665 nm und b) 950 nm.

Gegenüber den nur mit Palladium beschichteten Sensoren ist bei den Zweischichtsensoren mit einer Gold- und Palladiumschicht ein breites, flaches Resonanzminimum zu beobachten. Die experimentellen Daten zeigen eine viel geringere Reflexion als theoretisch für die Schichtfolge 55 nm Gold und 20 nm Palladium berechnet. Dies zeigt, dass ein Schichtaufbau mit zwei aufeinanderfolgenden Metallschichten nicht ausreichend gut simuliert werden kann. Voraussichtlich existieren zwischen der Gold- und der Palladiumschicht Wechselwirkungen, welche in der Berechnung nicht erfasst werden. Eine Ursache hierfür könnte eine Legierungsbildung an der Grenzfläche Gold/Palladium sein, wodurch es zu einer Überlagerung der einzelnen Resonanzminima für Gold und Palladium kommen kann. Bestätigt wird diese Vermutung durch einen Vergleich der experimentellen Daten mit einer Berechnung, in der anstelle der zwei einzelnen Metallschichten eine Mischschicht in der Berechnung angewandt wird (Abb. 7-8). Die Mischschicht ist so gewählt, dass sie mit einer Schichtdicke von 75 nm und einer Zusammensetzung von 73,3 % Gold und 26,7 % Palladium der Summen der beiden Einzelschichten entspricht. Gemischt werden bei der Berechnung die optischen Daten der Metalle. Eine genaue Berechnung setzt voraus, dass keine Wechselwirkungen zwischen beiden Metallen existieren. Diese können in der Berechnung nicht berücksichtigt werden, da hier nur eine Linearkombination der

optischen Daten möglich ist. Diese mögliche Erklärung soll aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

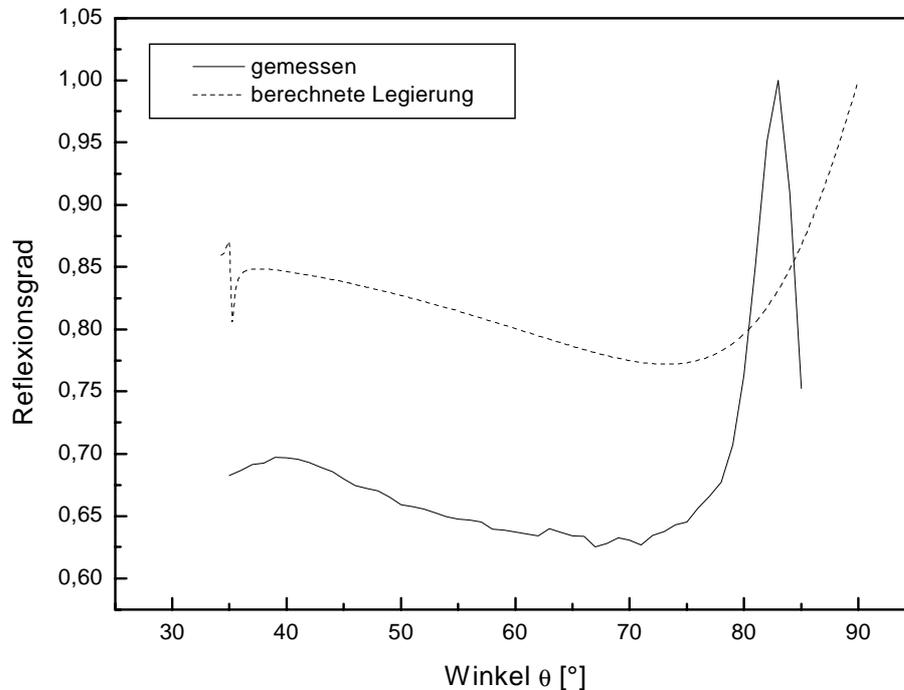


Abb. 7-8. Vergleich der gemessenen Reflexion für einen Sensorchip aus SF11 mit einer Beschichtung aus 55 nm Gold und 20 nm Palladium mit der berechneten Reflexion für SF11 mit einer 75 nm dicken Legierung aus 73.3 % Gold und 26,7 % Palladium über einen Winkelbereich von 35° bis 90°. Für die Berechnung der Legierung werden die optischen Daten von Gold und Palladium gemischt. Das äußere Dielektrikum besteht aus Luft mit einem Brechungsindex $n_4 = 1$. Die Wellenlängen betragen 950 nm.

Werden Gold und Palladium zu einer Schicht zusammengefasst, stimmen die berechneten Reflexionsgrade weitaus besser mit den gemessenen Werten überein als in Berechnungen, in denen sie als separate Schichten behandelt werden. Dies zeigt wie schwierig es ist, bei einer Kombination zweier Metalle aussagekräftige Vorhersagen über das Reflexionsverhalten eines solchen Schichtaufbaus zu machen, wenn deren Zusammenspiel nicht genau bekannt ist. Bezüglich der Anregung von Plasmawellen müssen die Gold- und Palladiumschicht als eine Einheit betrachtet werden, wobei es jedoch schwierig ist, genaue Aussagen über die Art der Wechselwirkungen und deren Auswirkungen auf das Reflexionsverhalten zu machen.

Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass mit dem Simulationsprogramm genaue Berechnungen möglich sind, wenn, wie für alle Simulationen nötig, genügend Informationen zur Verfügung stehen.

In Abb. 7-9 sind die Ergebnisse für Sensoren aus BK7 dargestellt.

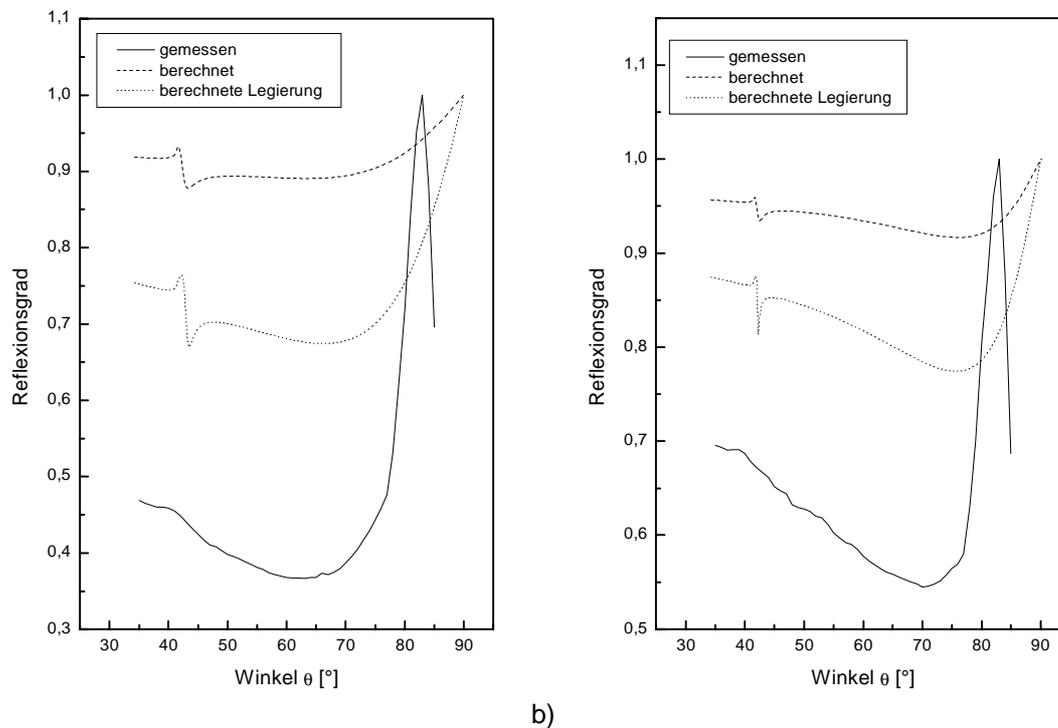


Abb. 7-9. Vergleich der gemessenen Reflexionen für einen Sensorchip aus BK7 mit einer Beschichtung aus 55 nm Gold und 20 nm Palladium mit den berechneten Reflexionen für BK7 mit einer Beschichtung aus 55 nm Gold und 20 nm Palladium und BK7 mit einer 75 nm dicken Legierung aus 73,3 % Gold und 26,7 % Palladium. Für die Berechnung der Legierung werden die optischen Daten von Gold und Palladium gemischt. Die Wellenlängen betragen a) 665 nm und b) 950 nm. Das äußere Dielektrikum besteht aus Luft mit einem Brechungsindex $n_4 = 1$.

Die Sensoren aus BK7 zeigen das gleiche Verhalten wie die Sensoren aus SF11. Auch stimmen Theorie und Praxis besser überein, wenn in der Simulation Gold und Palladium als eine Schicht betrachtet werden. Im Vergleich zum SF11 zeigen die experimentellen Daten mit BK7 lediglich etwas tiefere Minima.

7.2.2 Verhalten der Sensoren gegenüber Wasserstoff

Das Verhalten der Sensoren aus SF11 und BK7 mit einer Beschichtung aus 55 nm Gold und 20 nm Palladium auf verschiedene H_2 -Konzentrationen erfolgt wiederum über die Aufnahme von Ansprechkurven bei unterschiedlichen Wellenlängen und Einstrahlwinkeln.

Abb. 7-10 zeigt die Ansprechkurven für a) TM- und b) TE-polarisiertes Licht eines Sensors aus SF11 bei einer Wellenlänge von 665 nm unter einem Einstrahlwinkel von 70° .

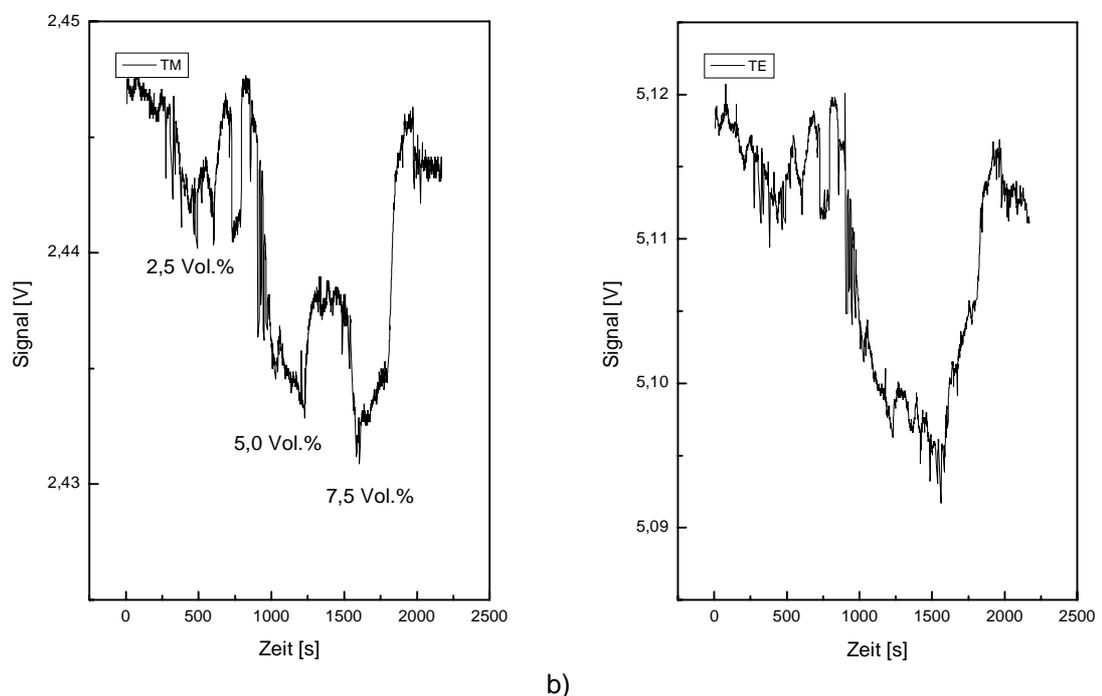


Abb. 7-10. Originalansprechkurven eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 55 nm Au und 20 nm Pd gegenüber unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen für a) TM- und b) TE-polarisiertes Licht, das mit einer Wellenlänge von 665 nm und unter einem Winkel von 70° eingestrahlt wird.

Für beide Polarisierungen sind die Signale stark verrauscht. Mit TM-polarisiertem Licht wird eine wasserstoffabhängige Signaländerung erzielt, die jedoch nicht ausreicht, Konzentrationsänderungen von 2,5 Vol.% aufzulösen. Der TE-polarisierte Lichtanteil zeigt keine wasserstoffabhängige Signaländerungen. Der Signalabfall zwischen 1000 und 2000 s ist nicht wasserstoffbedingt. Möglicherweise wird diese Änderung durch veränderte Raumlichteinflüsse hervorgerufen. TE zeigt keine H_2 -abhängigen Konzentrationsänderungen und sollte somit als interne Referenz genutzt werden können. Durch die Bildung des in Abb. 7-11 dargestellten Quotienten TM/TE sollen systembedingte Signalschwankungen und Raumlichteinflüsse beseitigt werden.

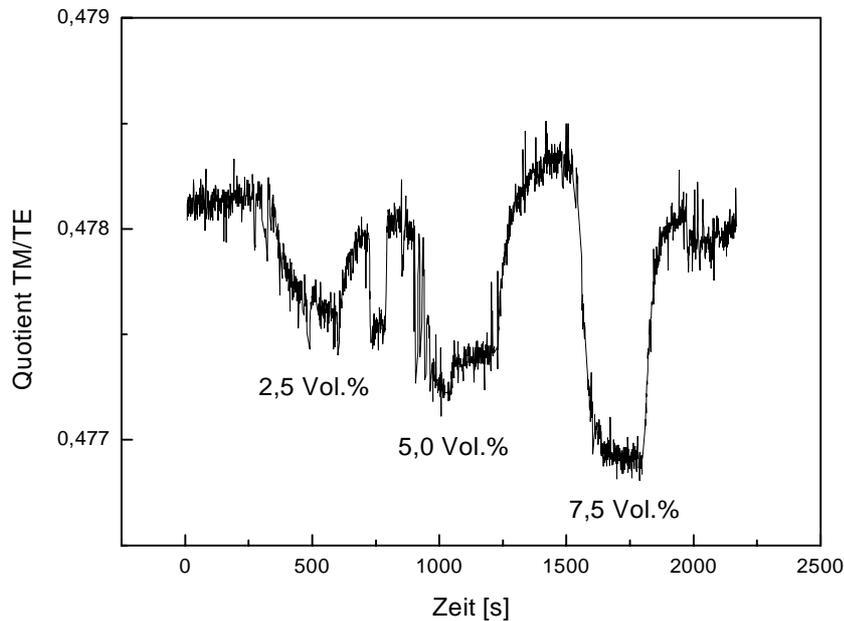


Abb. 7-11. Ansprechkurve des Quotienten TM/TE eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 55 nm Au und 20 nm Pd bei einer Wellenlänge von 665 nm und einem Einstrahlwinkel von 70° .

Die Bildung des Quotienten verbessert die Auflösung des Sensors. Obgleich das Signal immer noch stark verrauscht ist, können die einzelnen Konzentrationen besser aufgelöst werden. Die Signaländerung aufgrund von Schwankungen des Umgebungslichts konnten kompensiert werden. Zeigt der TE-polarisierte Lichtanteil keine wasserstoffabhängigen Signaländerungen, kann er als Referenz genutzt werden.

Neben der Wellenlänge von 665 nm werden noch Messungen bei 950 nm und Winkeln von 35° und 70° durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst. Zum besseren Vergleich werden wiederum die relativen Signaldifferenzen $(I-I_0)/I_0$ gebildet.

Tabelle 7-2. Relative Signaländerungen des TM- und TE-polarisierten Licht und des Quotienten TM/TE für einen Sensor aus SF11 mit einer Beschichtung aus 55 nm Au und 20 nm Pd-Ni bei unterschiedlichen Wellenlängen und Einstrahlwinkeln.

Wellenlänge [nm]	Winkel θ [°]	Polarisation	Signaländerung [%]		
			2,5 Vol.% H ₂	5,0 Vol.% H ₂	7,5 Vol.% H ₂
665	70	TM	-0,14 ± 0,08	-0,5 ± 0,04	-0,5 ± 0,05
		TE	-0,03 ± 0,06	-0,3 ± 0,05	-0,2 ± 0,05
		TM/TE	-0,1 ± 0,004	-0,15 ± 0,03	-0,25 ± 0,03
950	35	TM	-0,08 ± 0,08	-0,2 ± 0,1	-0,2 ± 0,1
		TE	-0,09 ± 0,09	-0,2 ± 0,1	-0,2 ± 0,1
		TM/TE	0,003 ± 0,004	-0,009 ± 0,06	-0,009 ± 0,03
	70	TM	-0,2 ± 0,2	-0,07 ± 0,1	-0,3 ± 0,2
		TE	-0,1 ± 0,1	0,04 ± 0,09	-0,1 ± 0,1
		TM/TE	-0,06 ± 0,05	-0,1 ± 0,05	-0,2 ± 0,06

Bei einer Wellenlänge von 950 nm und einem Einstrahlwinkel von 35° zeigen TM und TE annähernd gleiche Signaländerungen, die jedoch bei weitem nicht ausreichen, um die einzelnen Konzentrationen aufzulösen. Die Änderungen sind somit nicht auf die Anregung von Plasmawellen zurückzuführen. Der Quotient TM/TE ändert sich folglich nicht mit zunehmender H₂-Konzentration.

Eine Erhöhung des Einstrahlwinkels auf 70° führt zu keiner wesentlichen Verbesserung der Ergebnisse. Durch die Bildung der Quotienten können hier zwar die Auflösungen leicht verbessert werden, was jedoch nicht ausreicht, um Konzentrationsabstufungen von 2,5 Vol.% zu unterscheiden.

Die Sensoren mit BK7 als Trägermaterial zeigen die gleichen Ergebnisse. Sie erzeugen auch nur sehr geringe Signaländerung, so dass nicht weiter auf die Ergebnisse eingegangen wird.

7.2.3 Zusammenfassung

Die Sensoren mit einer Beschichtung aus 55 nm Gold und 20 nm Palladium können Konzentrationsabstufungen von 2,5 Vol.% Wasserstoff nicht eindeutig auflösen. Unter einem Einstrahlwinkel von 35° können keine Plasmawellen angeregt werden und bei einem Winkel von 70° reichen die Signaländerungen nicht aus, um sie sensorisch sinnvoll nutzen zu können.

Der Vergleich zwischen Theorie und Praxis zeigt, dass es schwer ist, das Verhalten der Sensoren in diesem Fall vorherzusagen. Aus den genannten Gründen wird der Aufbau aus der Schichtfolge Gold/Palladium in der Kretschmann Anordnung nicht weiter verfolgt. Im folgenden Kapitel 8 werden Sensoren in der Otto-Konfiguration untersucht, die nach der Simulation bessere Ergebnisse versprechen.

8 Charakterisierung von Sensoren in der Otto-Konfiguration

Die Ergebnisse der Berechnungen aus Kapitel 4 zeigen, dass in der Otto-Konfiguration die Anregung von Oberflächenplasmawellen möglich ist.

Im Folgenden sollen die hergestellten Sensorchips der Otto-Konfiguration vermessen und die Ergebnisse mit denen der Berechnungen verglichen werden. Hierzu werden durch winkelabhängige Messungen die Reflexionsgrade der unterschiedlichen Schichtaufbauten über einen Winkelbereich von 35° bis 85° gemessen und mit den berechneten verglichen.

Zur Beurteilung der Sensoreigenschaften bezüglich der Detektion von Wasserstoff wird das Ansprechverhalten des Sensors auf unterschiedliche Wasserstoffkonzentrationen aufgenommen. Da nach der Theorie nur TM-polarisiertes Licht für die Anregung von Plasmawellen genutzt werden kann, wird das TE-polarisierte Licht bezüglich seiner Eignung als Referenz untersucht.

Durch Messungen bei unterschiedlichen Einstrahlwinkeln und Wellenlängen des Anregungslichts, sowie durch Variation der Schichtdicken der Zwischenschichten und des Palladiums, sollen die Sensoreigenschaften optimiert werden.

Zum Abschluss werden die optimierten Sensoren bezüglich ihrer Nachweisgrenzen, Auflösungsvermögen, Reproduzierbarkeit, Ansprechzeiten, Temperaturverhalten und Querempfindlichkeiten untersucht.

8.1 Sensoren mit Zwischenschichten aus Magnesiumfluorid

8.1.1 Vergleich zwischen Berechnung und Experiment

Zum Vergleich der in den Berechnungen erzielten Ergebnisse mit dem realen Sensorverhalten werden in einer winkelabhängigen Messung die Reflexionsgrade über einen Winkelbereich von 35° bis 85° gemessen und graphisch mit den berechneten verglichen.

Zur Untersuchung des Einflusses des Substratmaterials werden Sensoren aus BK7 (im Weiteren links auf der Seite angeordnet) und SF11 (im Weiteren rechts angeordnet) vermessen. Die Ergebnisse für Sensoren mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 und 20 nm Pd-Ni sind in Abb. 8-1 dargestellt.

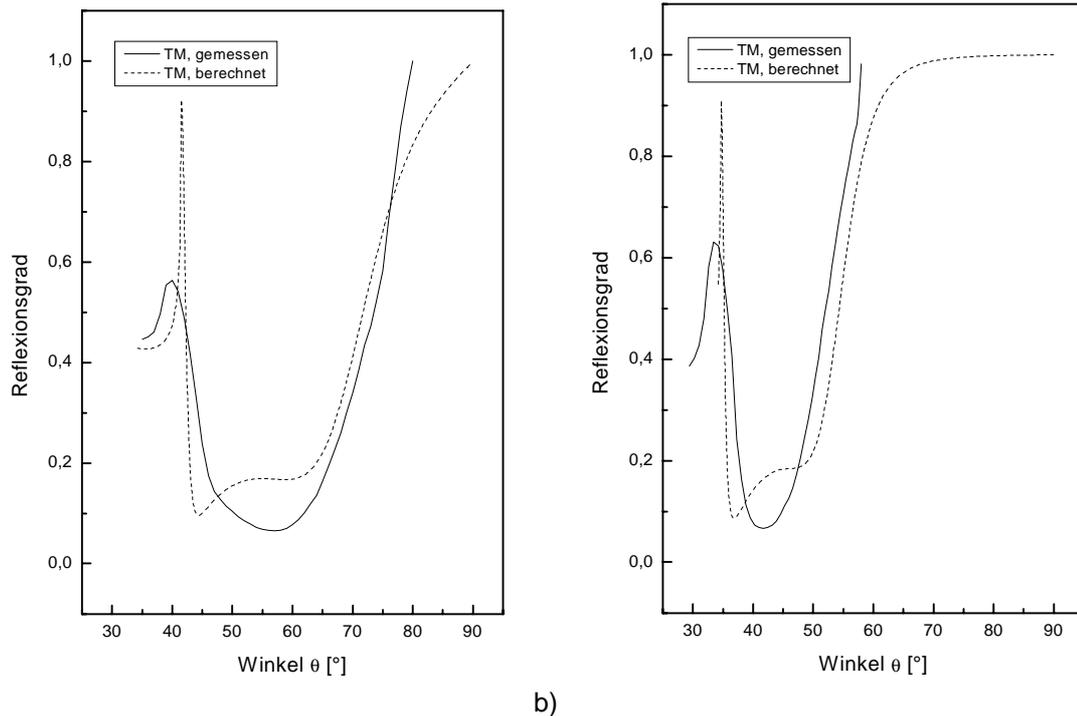
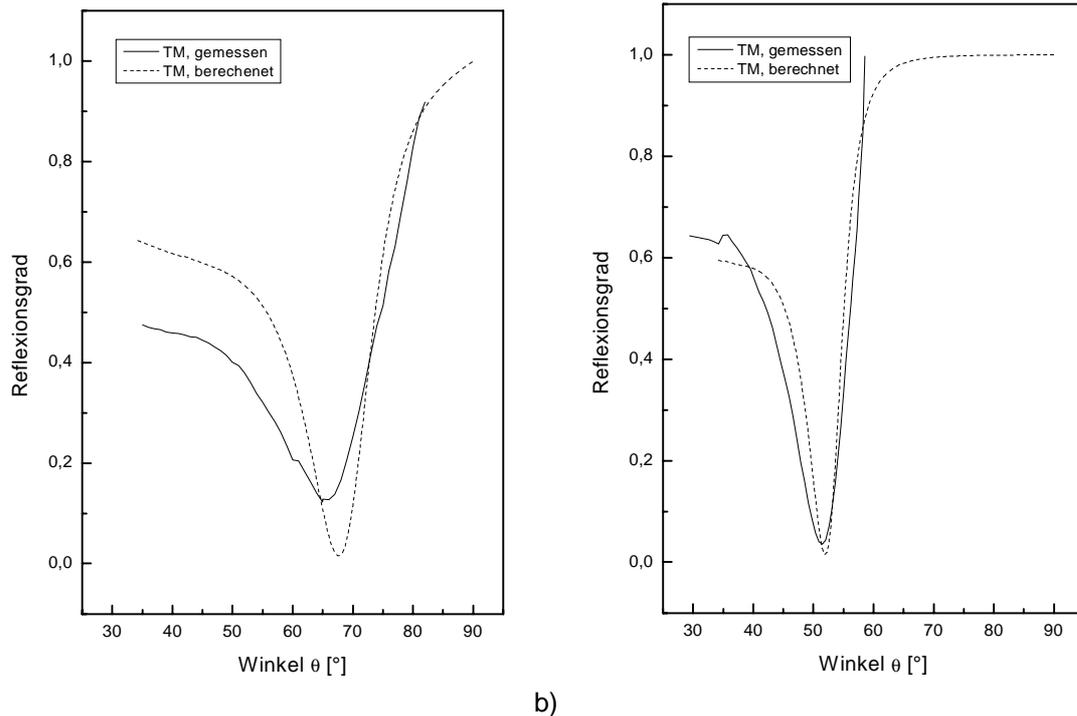


Abb. 8-1. Vergleich der gemessenen und berechneten Reflexionsgrade für Sensorchips aus a) BK7 und b) SF11, mit einer Beschichtung aus 317 nm Magnesiumfluorid und 20 nm Palladium über einen Winkelbereich von 35° bis 90°. Das äußere Dielektrikum besteht aus Luft mit einem Brechungsindex $n_4 = 1$ und die Messwellenlänge beträgt 950 nm.

Für die untersuchten Sensoren stimmen die gemessenen Reflexionsgrade qualitativ gut mit den berechneten Reflexionsgraden überein. Sowohl für BK7 als auch für SF11 als Trägermaterial weisen die experimentell und theoretisch ermittelten Reflexionskurven annähernd die gleiche Breite und Modulationstiefe auf. Die experimentellen Kurven zeigen, gegenüber den berechneten, keine Feinauflösung. Die Ursache hierfür liegt in der Herstellungsgenauigkeit der einzelnen Schichtdicken und der Messgenauigkeit des optischen Aufbaus. Gerade bei den geringen Intensitäten im Bereich des Minimums werden kleine Signaländerungen nicht ausreichend empfindlich gemessen.

Zur weiteren Überprüfung der Ergebnisse werden in Abb. 8-2 die berechneten und gemessenen Reflexionsgrade für Sensoren mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 und 100 nm Pd-Ni gegenübergestellt. Auch hier werden als Trägersubstrat der Sensoren wieder die Glasarten BK7 und SF11 verwendet. Die Messungen erfolgen bei einer Wellenlänge von 950 nm.



a)

b)

Abb. 8-2. Vergleich der gemessenen und berechneten Reflexionsgrade für Sensorchips aus a) BK7 und b) SF11, mit einer Beschichtung aus 317 nm Magnesiumfluorid und 100 nm Palladium über einen Winkelbereich von 35° bis 90°. Das äußere Dielektrikum besteht aus Luft mit einem Brechungsindex $n_4 = 1$ und die Wellenlänge beträgt 950 nm.

Wie bei den Sensoren mit einer 20 nm Pd-Ni-Schicht stimmen die Ergebnisse aus Berechnung und Experiment für Sensoren mit einer 100 nm dicken Pd-Ni-Schicht gut überein. Eine besonders gute Übereinstimmung wird bei dem Sensor aus SF11 erzielt, wo die beiden Kurven nahezu deckungsgleich sind.

8.1.2 Verhalten der Sensoren gegenüber Wasserstoff

Aufbauend auf den Ergebnissen der Berechnungen werden zunächst Sensoren mit einer Zwischenschicht von 317 nm MgF_2 und einer Palladium-Nickel (Pd-Ni)-Schicht von 20 nm untersucht.

Zur Charakterisierung des Sensorverhaltens gegenüber unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen im Bereich der unteren Explosionsgrenze (UEG) von 4 Vol.% Wasserstoff werden bei unterschiedlichen Wellenlängen und Einstrahlwinkeln Ansprechkurven der Sensoren aufgenommen. In Abb. 8-3 sind exemplarisch die Ansprechkurven für TM- und TE-polarisiertes Licht, sowie des daraus gebildeten Quotienten TM/TE, für einen Sensor aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 und 20 nm Pd-Ni gegenüber 2,5, 5 und 7,5 Vol.% Wasserstoff in Stickstoff wiedergegeben. Die Bildung des Quotienten erfolgt direkt während der Messung

durch die Messsoftware. Das Anregungslicht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 950$ nm wird unter einem Winkel $\theta = 52^\circ$ eingestrahlt. Der Einstrahlwinkel ist so gewählt, dass er oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion liegt.

Zum Vergleich der einzelnen Polarisierungen und des Quotienten sind zusätzlich die relativen Differenzen $(I-I_0)/I_0$ dargestellt. Zur Bestimmung der Werte für I und I_0 werden über die Messwerte die jeweiligen Gleichgewichtslagen gemittelt. Als Fehler wird die 3-fache Standardabweichung angegeben.

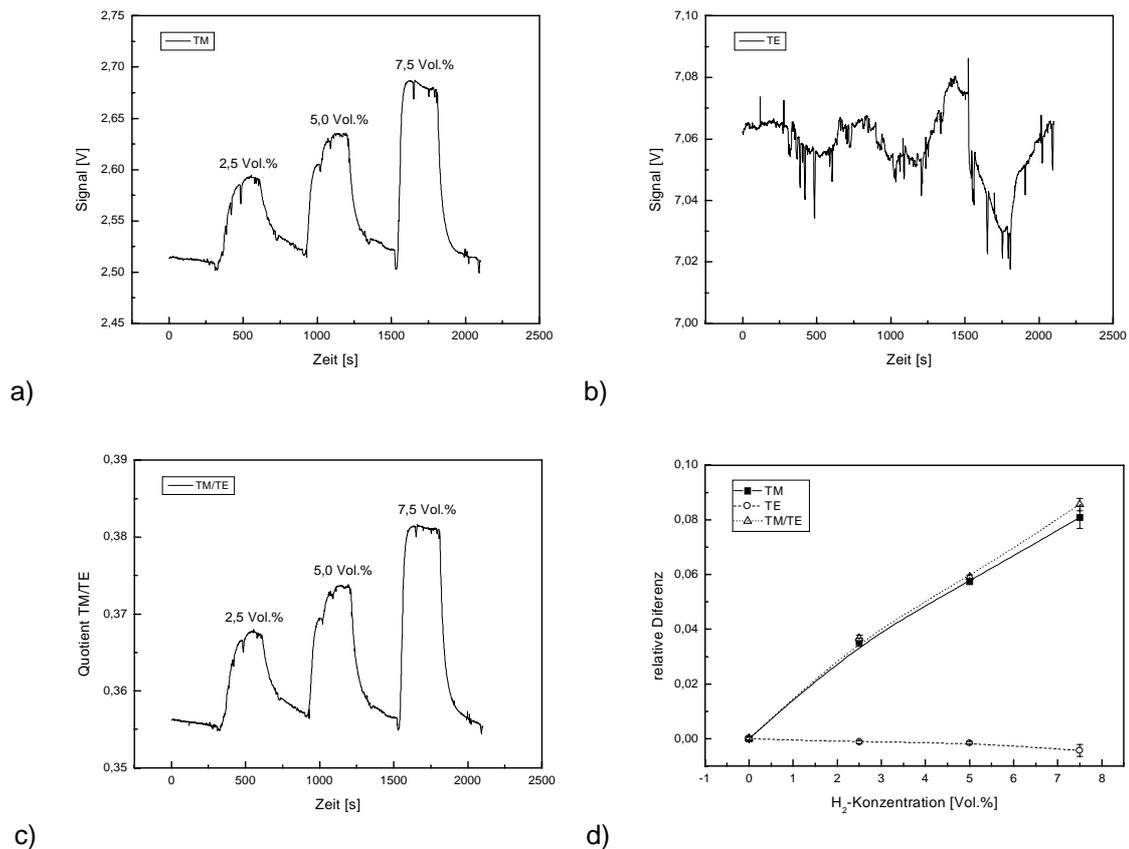


Abb. 8-3. Originalansprechkurven eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF₂ und 20 nm Pd-Ni gegenüber unterschiedlichen H₂-Konzentration in Stickstoff: a) TM-, b) TE-polarisiertes Licht und c) gebildeter Quotient TM/TE. Zum Vergleich sind in d) die aus den Ansprechkurven resultierenden relativen Signaldifferenzen $(I-I_0)/I_0$ dargestellt. Die angegebenen Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Mittelwerte des Messsignals bei der entsprechenden Wasserstoffkonzentration. Das Licht, mit einer Wellenlänge vom 950 nm, wird unter einem Winkel von 52° eingestrahlt.

Wie der Theorie nach zu erwarten, zeigt TM-polarisiertes Licht eine von der H₂-Konzentration abhängige Signaländerung. Die Absorption von Wasserstoff bewirkt eine Änderung der optischen und mechanischen Eigenschaften der Palladiumschicht (Kapitel 3.4). Dies führt zu einer Änderung der Dispersionsrelation der Plasmawelle. Damit ändert sich der Einstrahlwinkel, unter dem die Lichtwelle mit der Plasmawelle in Resonanz tritt. Da unter einem konstanten Einstrahlwinkel gemessen wird, bewirkt

diese Winkelverschiebung eine Veränderung der Intensität des reflektierten Lichtes. Die gemessenen Intensitätsänderungen reichen aus, um die unterschiedlichen H₂-Konzentrationen gut auflösen zu können.

TE-polarisiertes Licht zeigt hingegen nahezu keine wasserstoffbedingten Intensitätsänderungen. Die Intensitätsschwankungen sind vielmehr systembedingt und geben den Einfluss von Raumlicht, Leistungsschwankungen der Lichtquelle und elektronisches Rauschen wieder. Lediglich bei einer H₂-Konzentration von 7,5 Vol.% ist eine leichte Abnahme der Intensität zu erkennen. Diese ist aber eher auf eine Änderung der Gesamreflexion des Schichtaufbaus zurückzuführen, als auf eine Anregung von Plasmawellen.

Die Bildung des Quotienten aus TM und TE führt zu einer Glättung der Messkurve. Es zeigt sich, dass der TE-polarisierte Anteil des Anregungslichtes als Referenz genutzt werden kann, durch die die systembedingten Signaländerungen eliminiert werden können, so dass ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wird. In Tabelle 8-1 sind die relativen Signaldifferenzen für TM, TE und des Quotienten TM/TE gegenübergestellt. Als Fehler wird die 3-fache Standardabweichung der über die jeweiligen Gleichgewichtslagen gemittelten Messwerte angegeben.

Tabelle 8-1. Relative Signaländerungen von TM- und TE-polarisiertem Licht und des Quotienten TM/TE für einen Sensor aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF₂ und 20 nm Pd-Ni. Das Licht mit einer Wellenlänge von 950 nm wird unter einem Winkel von 52°. Die angegebenen Fehler entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der gemittelten Messwerte.

Polarisation	Signaländerung [%]		
	2,5 Vol.% H ₂	5,0 Vol.% H ₂	7,5 Vol.% H ₂
TM	3,5 ± 0,15	5,8 ± 0,12	8,1 ± 0,4
TE	-0,13 ± 0,05	-0,15 ± 0,05	-0,43 ± 0,05
TM/TE	3,7 ± 0,1	5,9 ± 0,08	8,6 ± 0,2

Der Vergleich der relativen Differenzen zeigt, dass der Quotienten TM/TE gegenüber dem TM-polarisierten Lichtanteil kleinere Fehler aufweist, was zu einer Erniedrigung der Nachweisgrenze und einer Verbesserung des Auflösungsvermögens führt.

8.1.3 Einfluss der Wellenlänge des Anregungslichts

Zur Untersuchung des Einflusses der Wellenlänge des Anregungslichtes werden die Messungen mit Licht der Wellenlängen von 665 und 1300 nm wiederholt. In Abb. 8-4 ist ein Vergleich der relativen Differenzen der Quotienten TM/TE für die Wellenlängen 665, 950 und 1300 nm bei einem Einstrahlwinkel von 52° dargestellt.

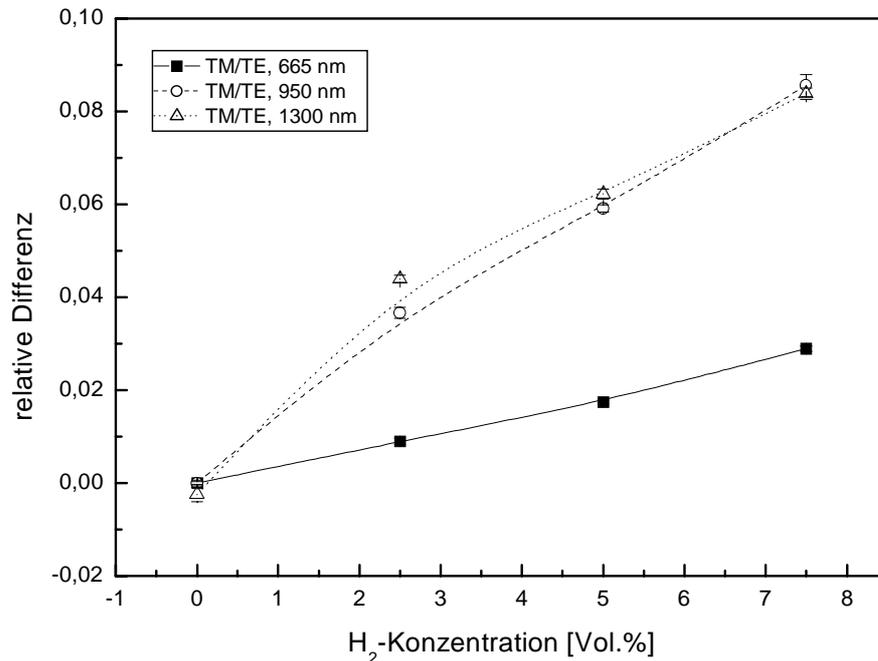


Abb. 8-4. Relativen Differenzen des Quotienten TM/TE eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF₂ und 20 nm Pd-Ni für Wellenlängen von 665, 950 und 1300 nm bei einem Einstrahlwinkel von 52°. Die Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Messsignale.

Die prozentualen Signaländerungen für TM- und TE-polarisiertes Licht und des daraus gebildeten Quotienten TM/TE für die unterschiedlichen Wellenlängen des Anregungslichts sind in Tabelle 8-2 zusammengefasst.

Tabelle 8-2: Wellenlängenabhängigkeit der prozentualen Signaländerungen von TM- und TE-polarisiertem Licht und des Quotienten TM/TE für einen Sensor aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF₂ und 20 nm Pd-Ni bei einem Einstrahlwinkel von 52°. Die angegebenen Fehler entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der gemittelten Messwerte.

Wellenlänge [nm]	Polarisation	Signaländerung [%]		
		2,5 Vol.% H ₂	5,0 Vol.% H ₂	7,5 Vol.% H ₂
665	TM	0,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,5 ± 0,1
	TE	-0,04 ± 0,1	-0,06 ± 0,1	-0,3 ± 0,1
	TM/TE	0,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,9 ± 0,1
950	TM	3,5 ± 0,15	5,8 ± 0,12	8,1 ± 0,4
	TE	-0,13 ± 0,05	-0,15 ± 0,05	-0,43 ± 0,05
	TM/TE	3,7 ± 0,1	5,9 ± 0,08	8,6 ± 0,2
1300	TM	4,3 ± 0,1	6,0 ± 0,1	8,0 ± 0,1
	TE	0,3 ± 0,04	0,4 ± 0,06	0,6 ± 0,04
	TM/TE	4,4 ± 0,1	6,2 ± 0,1	8,4 ± 0,1

Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Wellenlängen zeigt, dass bei einer Wellenlänge von $\lambda = 665$ nm die relativen Signaländerungen am geringsten sind. Mit Zunahme der Wellenlänge des Anregungslichtes werden die relativen Änderungen größer, wobei zwischen den Wellenlängen von 950 und 1300 nm keine signifikanten Unterschiede auftreten. Mit beiden Wellenlängen werden annähernd gleichgroße Signaländerungen erzielt.

Die Sensoren aus BK7 zeigen wie die Sensoren aus SF11 bei einer Wellenlänge von 665 nm die geringsten relativen Signaländerungen.

Im Gegensatz zu den Sensoren aus SF11 zeigen sie für die Wellenlängen 950 nm und 1300 nm unterschiedliche Signaländerungen. Die relativen Signaländerungen des Quotienten TM/TE sind in Abb. 8-5 gegenübergestellt. Die Messung bei 1300 nm zeigt gegenüber der Messung bei 950 für den Quotienten TM/TE eine um ca. 5 % höhere relative Signaländerung für alle gemessenen H₂-Konzentrationen. Die Signalerhöhung zwischen den einzelnen Konzentrationen ist hingegen für beide Wellenlängen annähernd gleich. Der Vorteil einer Anregung von Plasmawellen mit einer Wellenlänge von 1300 liegt somit höchstens in einem höheren Auflösungsvermögen für H₂-Konzentrationen unterhalb von 2,5 Vol.%, welches aber aufgrund der größeren Fehler wieder gemindert wird.

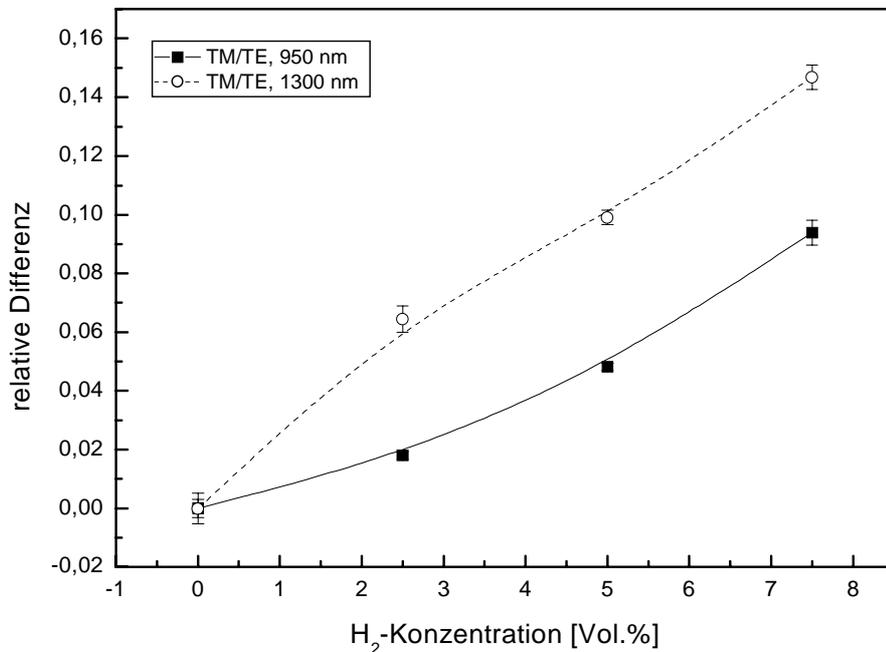


Abb. 8-5. Relative Differenzen des Quotienten TM/TE eines Sensors aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF₂ und 20 nm Pd-Ni für Wellenlängen von 950 und 1300 nm bei einem Einstrahlwinkel von 67°. Die Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Messsignale.

Die prozentualen Signaländerungen der beiden Lichtpolarisationen und des Quotienten TM/TE sind in Tabelle 8-3 gegenübergestellt.

Tabelle 8-3. Wellenlängenabhängigkeit der prozentualen Signaländerungen von TM- und TE-polarisiertem Licht und des Quotienten TM/TE für einen Sensor aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF₂ und 20 nm Pd-Ni bei einem Einstrahlwinkel von 67°. Die angegebenen Fehler entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der gemittelten Messwerte.

Wellenlänge [nm]	Polarisation	Signaländerung [%]		
		2,5 Vol.% H ₂	5,0 Vol.% H ₂	7,5 Vol.% H ₂
950	TM	1,7 ± 0,1	4,7 ± 0,1	9,5 ± 0,5
	TE	-0,07 ± 0,04	-0,1 ± 0,03	0,07 ± 0,1
	TM/TE	1,8 ± 0,1	4,8 ± 0,1	9,4 ± 0,4
1300	TM	6,0 ± 0,4	9,3 ± 0,2	13,8 ± 0,4
	TE	-0,4 ± 0,04	-0,6 ± 0,05	-0,7 ± 0,01
	TM/TE	6,5 ± 0,5	9,9 ± 0,2	14,7 ± 0,4

Da Licht mit einer Wellenlänge von 1300 nm nur bei Sensoren aus BK7 zu einer Verbesserung der Messergebnisse führt, wird im Folgenden auf weitere Messungen bei dieser Wellenlänge verzichtet. Unter Berücksichtigung des anspruchsvolleren optischen Aufbaus für die Detektion gegenüber einer Wellenlänge von 950 nm, insbesondere durch den notwendigen Einsatz hochwertiger und teurer InGaAs-Photodioden (siehe Kapitel 5.1.2), ist die Verwendung von Licht mit einer Wellenlänge von 1300 nm nicht sinnvoll. In diesem Fall liegen die Vorteile in der Nutzung von LEDs mit einer Wellenlänge von 950 nm bzw. 850 nm und einer Detektion mit Si-Photodioden, da diese optischen Bauteile sehr preiswert als Massenwaren hergestellt werden.

8.1.4 Einfluss des Einstrahlwinkels

Zur Untersuchung des Einflusses des Einstrahlwinkels des Anregungslichts werden mit dem Sensor aus BK7 Messungen bei Winkeln von 45°, 65° und 67° bei einer Wellenlänge von 950 nm durchgeführt. Die Winkel sind so gewählt, dass diese kleiner, gleich bzw. größer als der kritische Winkel der Totalreflexion θ_{IT} an der Grenzfläche BK7/Magnesiumfluorid sind. In Tabelle 8-4 sind die Eigenschaften der untersuchten Einstrahlwinkel zusammengefasst.

Tabelle 8-4. Eigenschaften der untersuchten Einstrahlwinkel bei einer Wellenlänge von 950 nm für einen Sensor aus BK7 in der Otto-Konfiguration mit einer Beschichtung aus MgF_2 und Pd bezüglich des Winkels der Totalreflexion $\theta_{\text{IT}} = 65^\circ$ an der Grenzfläche BK7/ MgF_2 und des Resonanzwinkels $\theta_{\text{iRes}} = 70,5^\circ$ für die Anregung der Plasmawellen an der Grenzfläche MgF_2/Pd .

Einstrahlwinkel θ_i [°]	Eigenschaft
45	$\theta_i < \theta_{\text{IT}}$
65	$\theta_i \approx \theta_{\text{IT}}$
67	$\theta_{\text{IT}} < \theta_i < \theta_{\text{iRes}}$

Abb. 8-6 zeigt eine Gegenüberstellung der relativen Differenzen der Quotienten TM/TE für die Messungen unter den verschiedenen Einstrahlwinkeln.

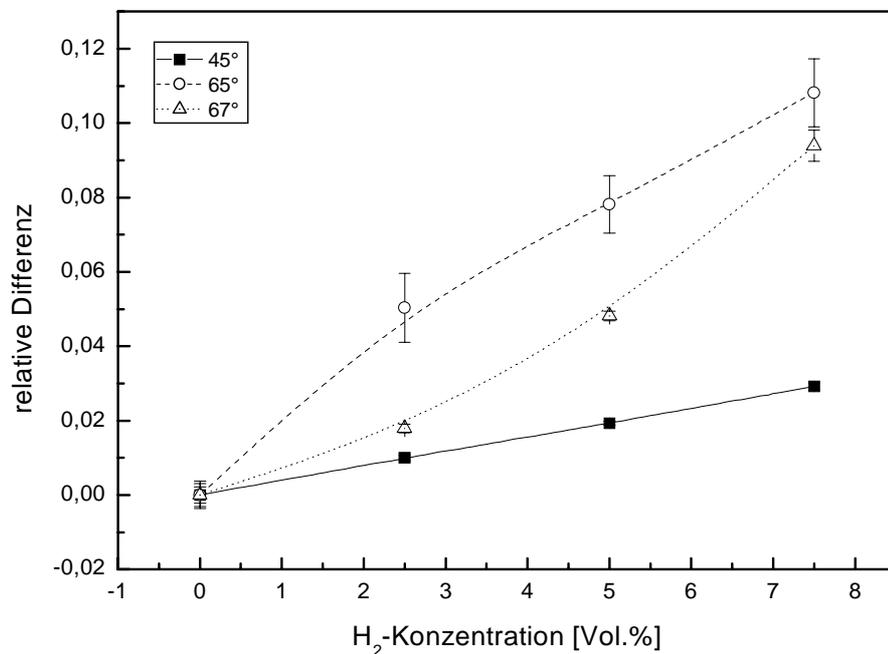


Abb. 8-6. Relative Differenzen des Quotienten TM/TE eines Sensors aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 und 20 nm Pd-Ni für Wellenlängen von 950 nm bei Einstrahlwinkeln von 45°, 65° und 67°. Die Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Messsignale.

Zum Vergleich sind in Tabelle 8-5 die prozentualen Signaländerungen bei unterschiedlichen Einstrahlwinkeln des Anregungslichts für die Polarisierungen TM, TE und des Quotienten TM/TE bei 950 nm zusammengefasst.

Tabelle 8-5. Winkelabhängigkeit der prozentualen Signaländerungen von TM- und TE-polarisiertem Licht und des Quotienten TM/TE bei einer Wellenlänge 950 nm für einen Sensor aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF₂ und 20 nm Pd-Ni. Die angegebenen Fehler entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der gemittelten Messwerte.

Polarisation	Einstrahlwinkel [°]	Signaländerung [%]		
		2,5 Vol.% H ₂	5,0 Vol.% H ₂	7,5 Vol.% H ₂
TM	45	-0,7 ± 0,05	-0,6 ± 0,1	-1,0 ± 0,1
	65	5,0 ± 1	7,3 ± 0,8	10,2 ± 1
	67	1,7 ± 0,1	4,7 ± 0,1	9,5 ± 0,5
TE	45	-1,7 ± 0,1	-2,5 ± 0,1	-3,8 ± 0,05
	65	-0,07 ± 0,1	-0,4 ± 0,07	-0,6 ± 0,07
	67	-0,07 ± 0,04	-0,1 ± 0,03	0,07 ± 0,1
TM/TE	45	1,0 ± 0,07	1,9 ± 0,05	2,9 ± 0,1
	65	5,0 ± 0,9	7,8 ± 0,7	10,8 ± 0,9
	67	1,8 ± 0,1	4,8 ± 0,1	9,4 ± 0,4

Bei einem Einstrahlwinkel von 45°, der 20° unterhalb des Winkels der Totalreflexion liegt, werden die geringsten Signaländerungen beobachtet. Auffallend sind die geringen und negativen Änderungen des TM-polarisierten Anteils des Lichts und die im Vergleich dazu großen Änderungen des TE-polarisierten Anteils. Die Abnahme der Signalintensitäten für TM mit zunehmenden H₂-Konzentrationen zeigt, dass es sich hier nicht um eine Änderung aufgrund der Anregung von Plasmawellen handeln dürfte. Da beide Polarisationen mit einer Signalabnahme auf steigende H₂-Konzentrationen reagieren, werden die Signaländerungen eher durch eine Abnahme der Gesamtreflexion des Schichtaufbaus aufgrund der Wasserstoffeinwirkung hervorgerufen.

Der Einstrahlwinkel von 65° entspricht dem Grenzwinkel der Totalreflexion an der Grenzfläche BK7/MgF₂. In diesem Fall können durch das evaneszente Feld der totalreflektierten Lichtwelle Plasmawellen in der Grenzfläche MgF₂/Pd angeregt werden. Als Folge dessen zeigt der TM-polarisierte Lichtanteil viel größere Signaländerungen bezüglich steigender H₂-Konzentration als bei einem Einstrahlwinkel von 45°. Gleichzeitig nehmen die Signaländerungen des TE-polarisierten Lichts stark ab.

Wird der Einstrahlwinkel auf 67° erhöht, werden die Bedingungen für die Totalreflexion verbessert und für TE ist eine weitere Verringerung der Signaländerungen zu beobachten. Die Größe der Signaländerungen von TM vergrößern sich hingegen nicht weiter, aufgrund der optimaleren Bedingungen für die Anregung von Plasmawellen wird jedoch das Signal-Rausch-Verhältnis stark verbessert. Obwohl die Signaländerungen für H₂-Konzentrationen von 2,5 und 5,0 Vol.% gegenüber einem Winkel von 65° geringer ausfallen, wird insgesamt eine bessere Auflösung der unterschiedlichen Konzentrationen erzielt.

8.1.5 Stabilität der Sensoren

Die Sensoren mit einer Schichtabfolge Substrat/MgF₂/Pd-Ni zeigen keine gute Langzeitstabilität. Bei längerer H₂-Einwirkung löst sich die Pd-Ni-Schicht von der Zwischenschicht aus MgF₂ ab. Um dieses Problem zu beheben, wird zwischen MgF₂ und Pd-Ni eine 2-5 nm dicke Chromschicht als Haftvermittler aufgebracht. Neben einer Verbesserung der Haftung der Palladiumschicht bewirkt die Chromschicht aufgrund verringerter Signaländerung aber auch eine geringere Sensitivität der Sensoren. In Abb. 8-7 sind die Auswirkungen der Haftvermittlerschicht für Sensoren aus BK7 (a) und SF11 (b) bei einer Wellenlänge von 950 nm gegenübergestellt.

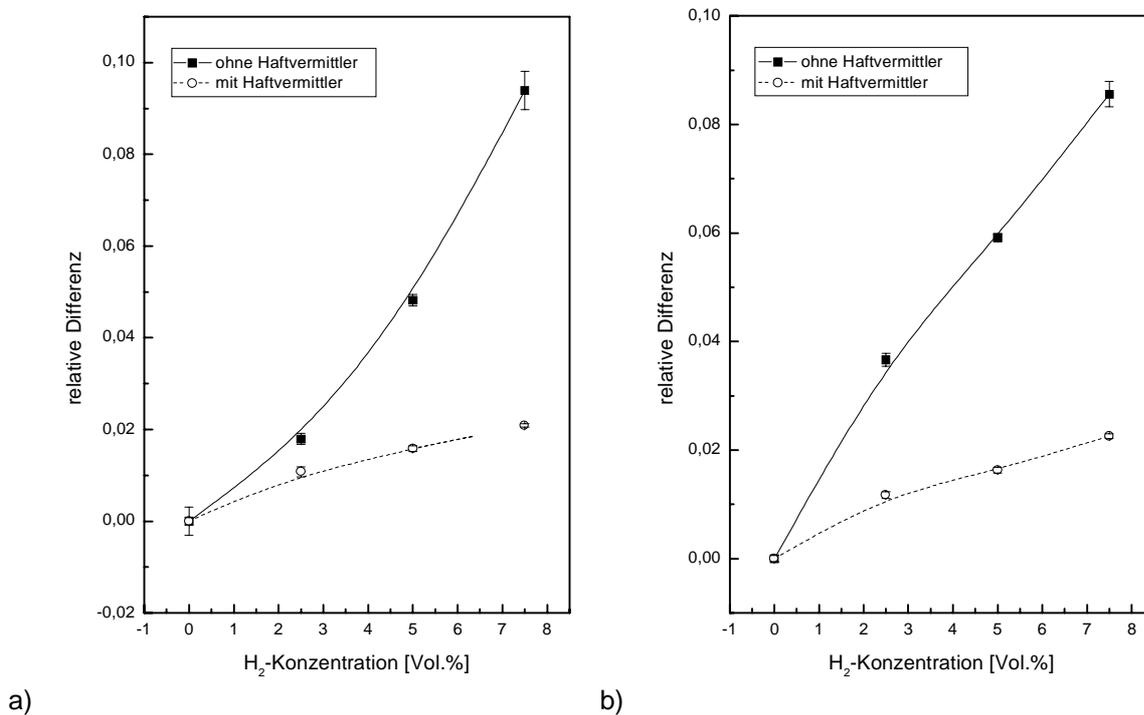


Abb. 8-7 Einfluss einer Haftvermittlerschicht aus 5 nm Cr auf die relativen Signaländerungen des Quotienten TM/TE für Sensoren mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF₂/20 nm Pd bei einer Wellenlänge von 950 nm: a) Sensor aus BK7 bei einem Einstrahlwinkel von 67° und b) Sensor aus SF11 bei einem Einstrahlwinkel von 52°.

Die mit einer Haftvermittlerschicht versehenen Sensoren zeigen gegenüber den Sensoren ohne Haftvermittler viel geringere relative Signaländerungen bezüglich der unterschiedlichen H₂-Konzentrationen. Bei einer Konzentration von 7,5 Vol.% H₂ verringert sich die Signaländerung aufgrund des Haftvermittlers bei Sensoren aus BK7 und SF11 um etwa 75%. Die Signaländerungen reichen aber noch aus, um Konzentrationsabstufungen in Schritten von 2,5 Vol.% aufzulösen.

Zum Vergleich sind in Tabelle 8-6 die prozentualen Signaländerungen für Sensoren aus BK7 und SF11 ohne und mit Haftvermittler gegenübergestellt.

Tabelle 8-6. Vergleich der prozentualen Signaländerungen von Sensoren aus BK7 und SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 /20 nm Pd-Ni und 317 nm MgF_2 /5 nm Cr/20 nm Pd-Ni bei einer Wellenlänge von 950 nm. Die Einstrahlwinkel betragen 67° für BK7 und 52° für SF11. Die angegebenen Fehler entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der gemittelten Messwerte.

H ₂ -Konzentration [Vol.%]	Signaländerung des Quotienten TM/TE [%]			
	BK7		SF11	
	ohne Cr	Mit Cr	ohne Cr	mit Cr
2,5	1,8 ± 0,1	1,1 ± 0,1	3,7 ± 0,1	1,2 ± 0,06
5,0	4,8 ± 0,1	1,6 ± 0,06	5,9 ± 0,1	1,6 ± 0,06
7,5	9,4 ± 0,4	2,1 ± 0,04	8,6 ± 0,1	2,3 ± 0,04

Die Ursache für die geringeren Signaländerungen liegt in den dielektrischen Eigenschaften des Chroms, wonach sich dieses nicht für die Anregung von Plasmawellen eignet (Kapitel 3, Tabelle 3-1). Der Realteil der Dielektrizitätskonstanten ε' fällt mit einem Wert von $\varepsilon' = -0,84$ im Vergleich zum Palladium ($\varepsilon' = -14,4$) sehr gering aus. Gleichzeitig ist der Imaginärteil mit $\varepsilon'' = 21$ sehr hoch. Er ist ein Maß für die optische Dämpfung des Metalls und damit ausschlaggebend für die verminderten Signaländerungen der Sensoren mit einer Haftvermittlerschicht.

Ungeachtet der verminderten Signaländerungen werden aufgrund der stark verbesserten Stabilität im weiteren Verlauf dieser Arbeit Sensoren verwendet, bei denen die Pd-Ni-Schicht auf eine 5 nm dicke Haftvermittlerschicht aus Chrom aufgebracht wird. Bei den Beschreibungen der verwendeten Schichtaufbauten wird im Folgenden auf eine explizite Nennung der Haftvermittlerschicht verzichtet.

8.1.6 Einfluss der Dicke der Zwischenschicht aus Magnesiumfluorid

Zur Untersuchung des Einflusses der Dicke der Zwischenschicht aus Magnesiumfluorid werden die Ergebnisse von Sensoren aus SF11 mit einer Beschichtung aus 285 nm MgF_2 und 317 nm MgF_2 bei einer gleichbleibenden Pd-Ni-Schicht von 20 nm verglichen. Für Schichtdicken des MgF_2 über 317 nm werden die Minima im Reflexionsgrad zwar schmaler, sind aber gleichzeitig weniger tief ausgeprägt. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Betrachtung dickerer MgF_2 -Schichten verzichtet. Die Messungen werden bei einer Wellenlänge von 950 nm unter einem Einstrahlwinkel von 52° vorgenommen.

In Abb. 8-8 sind die Ergebnisse der Messungen gegenübergestellt.

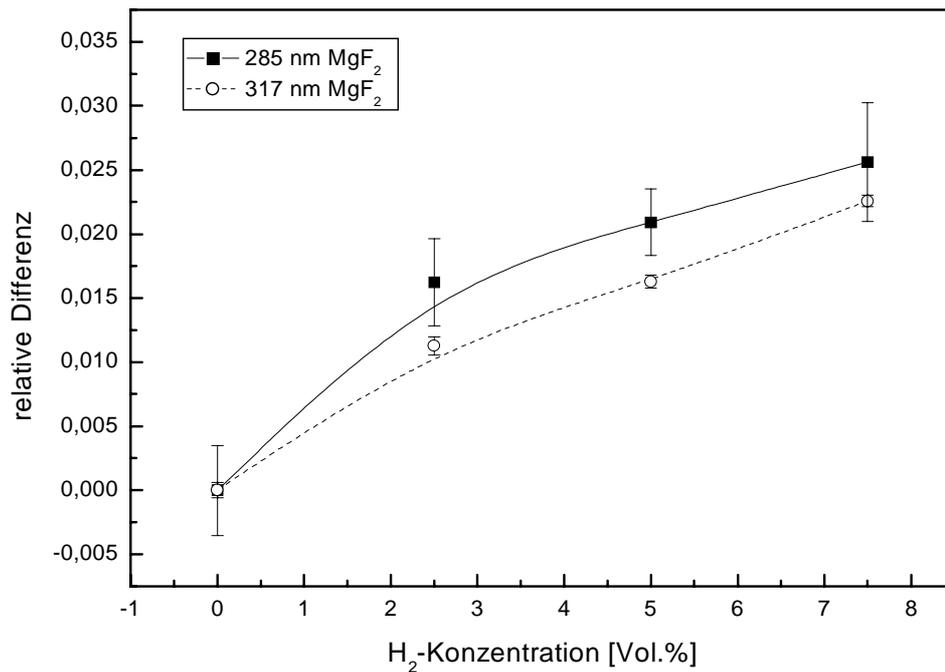


Abb. 8-8. Einfluss der Dicke der Zwischenschicht aus MgF₂ auf das Signal eines Sensors aus SF11. Die Schichtdicken des MgF₂ betragen 285 nm und 317 nm, bei einer einheitlichen Dicke der Pd-Ni-Schicht von 20 nm. Der Einstrahlwinkel des Lichts mit einer Wellenlänge von 950 nm beträgt 52°. Die Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Messsignale.

Der Sensor mit einer 285 nm dicken MgF₂-Schicht zeigt eine etwas größere Signaländerung bezüglich der unterschiedlichen H₂-Konzentrationen. Gleichzeitig liegt das Signalrauschen um ein Vielfaches über dem des Sensors mit einer MgF₂-Schicht von 317 nm.

Das beobachtete Verhalten der Sensoren mit unterschiedlich dicken Zwischenschichten aus Magnesiumfluorid lässt sich anhand der in Abb. 8-9 dargestellten Winkelmessungen erklären. Wie aus den Berechnungen zu erwarten ist, zeigt der Sensor mit einer 285 nm dicken MgF₂-Schicht ein tieferes, dafür aber auch breiteres Minimum als der Sensor mit einer Schicht von 317 nm MgF₂. Bei einem Einstrahlwinkel von 52° (senkrechte Linie in Abb. 8-9) wird bei einer Schichtdicke von 285 nm MgF₂ ein geringeres Signal für das reflektierte Licht erhalten und die durch Wasserstoff hervorgerufenen Signaländerungen wirken sich relativ betrachtet stärker aus. Aufgrund des geringeren Grundsignals wirken sich aber auch Störeinflüsse stärker aus und führen zu einem erhöhten Rauschen.

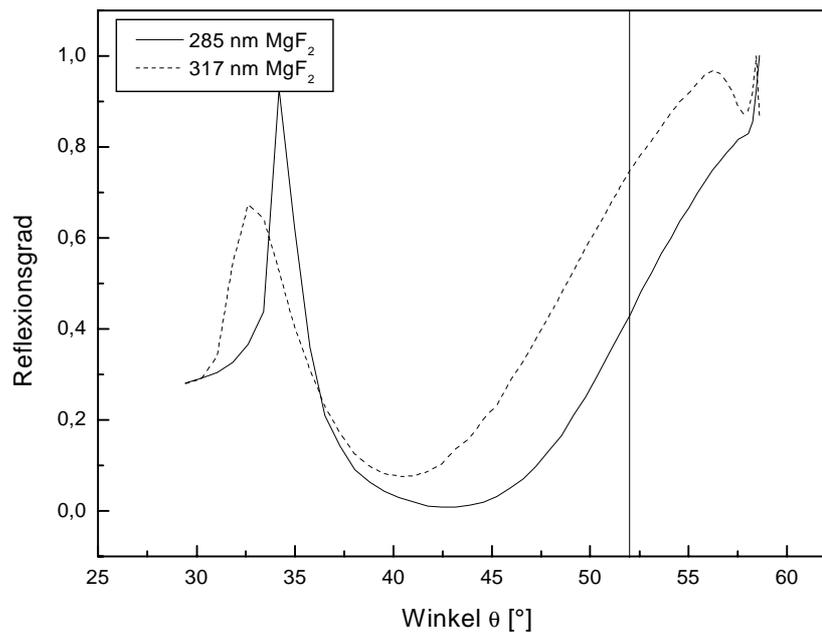


Abb. 8-9. Winkelmessungen der Sensoren aus SF11 mit unterschiedlichen MgF_2 -Schichtdicken von 285 bzw. 317 nm und einer Pd-Ni-Schicht von 20 nm bei einer Wellenlänge von 950 nm. Die senkrechte Linie markiert den Einstrahlwinkel von 52° .

Ein Vergleich der Signal-Rausch-Verhältnisse bezüglich unterschiedlicher H_2 -Konzentrationen zwischen den Sensoren mit unterschiedlich dicken MgF_2 -Schichten ist in Tabelle 8-7 gegeben.

Tabelle 8-7. Vergleich der Signal-Rausch-Verhältnisse von Sensoren aus SF11 mit unterschiedlich dicker Zwischenschicht von 285 bzw. 317 nm MgF_2 . Die Dicke der Pd-Ni-Schicht beträgt 20 nm. Das Licht mit einer Wellenlänge von 950 nm wird unter einem Winkel von 52° eingestrahlt.

H_2 -Konzentration [Vol.%]	Signal-Rausch-Verhältnis	
	285 nm MgF_2	317 nm MgF_2
2,5	5:1	16:1
5,0	8:1	31:1
7,5	6:1	52:1

In Hinblick auf die Signal-Rausch-Verhältnisse weist der Sensor mit einer 317 nm dicken MgF_2 -Schicht das bessere Verhältnis hinsichtlich Tiefe und Breite des Minimums auf und löst die gemessenen H_2 -Konzentrationen in Abstufungen von 2,5 Vol.% gut auf. Der Sensor mit 285 nm MgF_2 ist unter Beachtung der Fehlerbereiche in der Größe der 3-fachen Standardabweichung nicht in der Lage, die unterschiedlichen Konzentrationen klar zu trennen. Eine 285 nm dicke MgF_2 -Schicht

reicht nicht aus, um den gewünschten Effekt der Otto-Konfiguration zu erzielen. Dickere MgF_2 -Schichten werden an dieser Stelle aufgrund der starken Reaktion der Sensoren auf Feuchtigkeit, die in Kapitel 8.1.9.4 aufgezeigt wird, nicht untersucht.

8.1.7 Einfluss der Dicke der Palladiumschicht

Zur Untersuchung des Einflusses der Pd-Ni-Schichtdicke auf das Sensorverhalten werden Sensoren mit 100 nm Pd-Ni untersucht und mit den Ergebnissen der Sensoren mit 20 nm Pd-Ni verglichen. Die Schichtdicke der MgF_2 -Zwischenschicht beträgt, aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 8.1.6, 317 nm. Als Anregungslicht wird Licht mit einer Wellenlänge von 950 nm verwendet. Da die vorangegangenen Untersuchungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Sensoren aus BK7 und SF11 bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Wasserstoff aufzeigen, werden zur Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke des Palladiums nur Sensoren aus SF11 eingesetzt. In der Abb. 8-10 sind die relativen Signaländerungen von Sensoren aus SF11 mit einer 20 und 100 nm dicken Pd-Ni-Schicht gegenübergestellt.

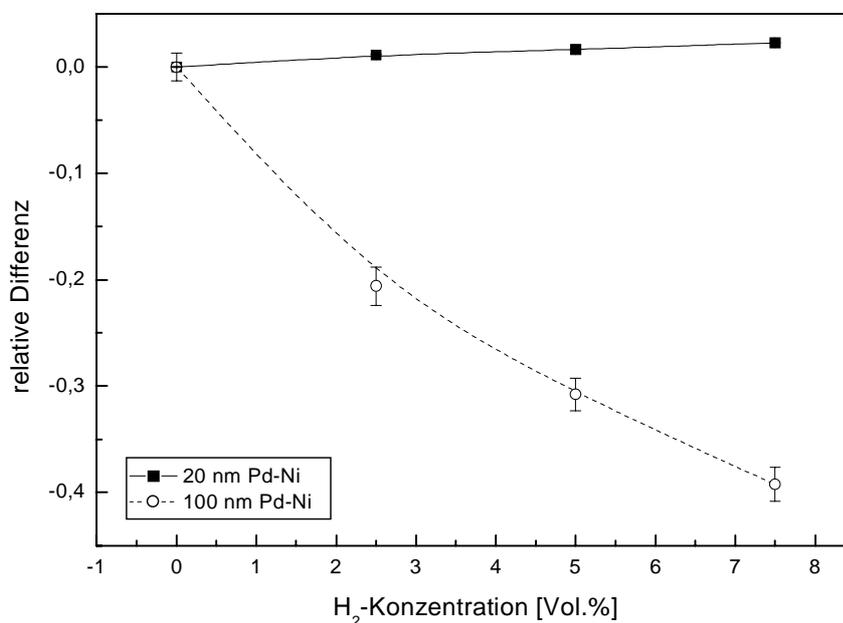


Abb. 8-10. Einfluss der Dicke der Pd-Ni-Schicht auf die relativen Signaldifferenzen von Sensoren aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 bei einer Wellenlänge von 950 nm und einem Einstrahlwinkel von 52° . Die Dicken der Pd-Ni-Schicht betragen 20 und 100 nm. Die Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Messsignale.

Die Sensoren mit unterschiedlichen Pd-Ni-Schichtdicken zeigen bei einem Einstrahlwinkel von 52° gegenläufige Ansprechverhalten auf steigende H_2 -Konzentrationen. Während bei dem Sensor mit einer Beschichtung mit 20 nm Pd-Ni das Signal mit steigender H_2 -Konzentration leicht linear ansteigt, ist bei dem Sensor mit einer Beschichtung von 100 nm Pd-Ni ein Abfall des Signals zu beobachten. Zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Verhaltens der Sensoren sind in der Abb. 8-11 die Winkelmessungen der beiden Sensoren gegenübergestellt. Die senkrechte Linie markiert den Einstrahlwinkel.

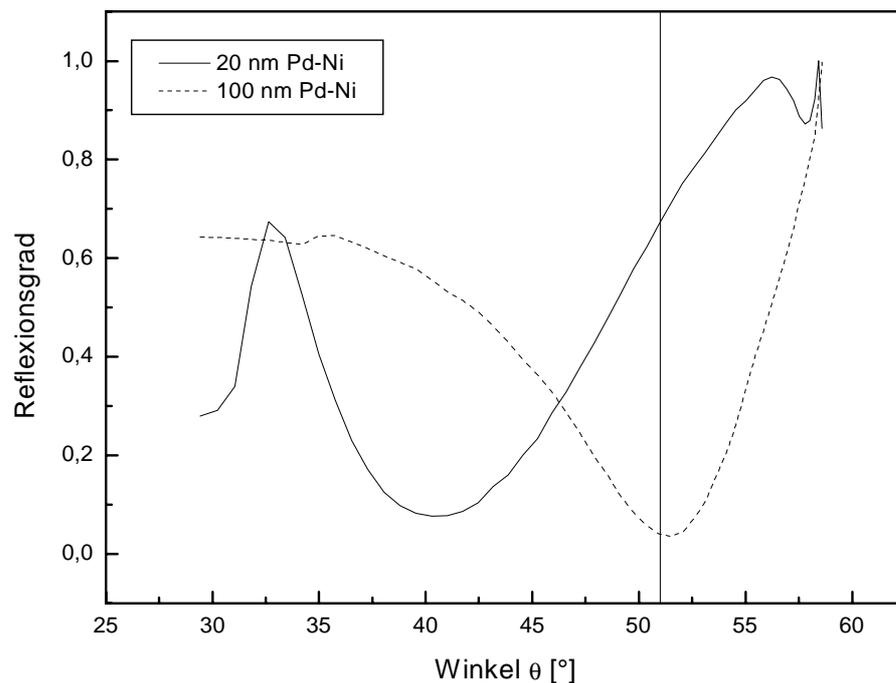


Abb. 8-11. Winkelmessungen der Sensoren aus SF11 mit einer MgF_2 -Schichtdicken. 317 nm und einer Pd-Ni-Schicht von 20 bzw. 100 nm bei einer Wellenlänge von 950 nm. Die senkrechte Linie markiert den Einstrahlwinkel von 52° .

Der Sensor mit einer Beschichtung von 20 nm Pd-Ni zeigt ein breites Minimum bei etwa 40° . Die Position des Minimums liegt damit weit unterhalb der nach der Theorie zu erwartenden Position von 54° , dem Resonanzwinkel für die Anregung von Plasmawellen in der Grenzfläche $MgF_2/Pd-Ni$. Das Minimum des Sensors mit einer Pd-Ni-Schicht von 100 nm ist schärfer ausgebildet und stimmt mit einer Position von 52° sehr gut mit der theoretisch erwarteten Lage überein. Ein Vergleich der Winkelmessungen zeigt weiterhin, dass eine 20 nm dicke Pd-Ni-Schicht nicht ausreicht, um eine 100 %ige Anregung von Plasmawellen zu erzielen. Die Schichtdicke liegt mit 20 nm noch unterhalb der Eindringtiefe des evaneszenten

Feldes der Plasmawelle von etwa 25 nm, wodurch nicht nur Änderungen in der Pd-Ni-Schicht, sondern auch an der Grenzfläche Pd-Ni/Luft detektiert werden können.

Ein Vergleich der Lage des Einstrahlwinkels zu den einzelnen Minima zeigt, dass bei 20 nm Pd-Ni auf der rechten (aufsteigender Reflexionsgrad) und bei 100 nm auf der linken Flanke (abfallender Reflexionsgrad) des entsprechenden Minimums gemessen wird. Verschieben sich die Minima aufgrund einer Abnahme des Brechungsindex der Pd-Ni-Schicht mit zunehmender H₂-Konzentration zu niedrigeren Winkeln, werden für die 20 nm Schicht höhere und für die 100 nm Schicht niedrigere Signale erhalten.

Da im Fall der 100 nm Schicht in unmittelbarer Nähe des Minimums gemessen wird, ist ein exponentieller Abfall des Signals zu beobachten. Mit steigender H₂-Konzentration verschiebt sich das Minimum. Es wird näher an dem Scheitelpunkt des Minimums gemessen und die Signaländerungen werden geringer.

Bei der 20 nm Schicht wird auf einem Bereich der Flanke gemessen, der relativ geradlinig verläuft und das Messsignal steigt mit zunehmender H₂-Konzentration linear an. Die geringeren Signaländerungen können auch auf die zu dünne Pd-Ni-Schicht zurückgeführt werden. Durch die Einlagerung von Wasserstoff quillt die Pd-Ni-Schicht auf. Aufgrund der dünnen Schicht durchdringt das evaneszente Feld der Plasmawelle die Schicht und ermöglicht so die Detektion des Quelleffekts. Eine Schichtdickenvergrößerung bewirkt aber eine Verschiebung des Minimums zu höheren Winkeln [73] und wirkt somit einer Verschiebung aufgrund eines abnehmenden Brechungsindex entgegen. Bei einer Schichtdicke des Pd-Ni von 100 nm kann das evaneszente Feld der Plasmawelle die Schicht nicht mehr durchdringen und Quelleffekte wirken sich nicht auf das Messsignal aus.

Diese Ergebnisse stimmen mit den theoretischen Betrachtungen in Kapitel 4.2.2 überein, das für eine gezielte Detektion des Wasserstoffs ohne eine Überlagerung entgegengerichteter Effekte, die Pd-Ni dicker als die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes der Plasmawelle gewählt werden muss.

8.1.8 Zwischenbilanz

Die Ergebnisse der vorhergehenden Kapitel, in denen die Einflüsse der Trägersubstrate, der Wellenlänge, des Einstrahlwinkels und der Schichtdicken der verwendeten Schichten dargelegt sind, zeigen, dass Sensoren mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 und 100 nm Pd-Ni die besten Ergebnisse bei der Detektion von Wasserstoff liefern. Eine dünnere MgF_2 -Schicht ist nicht ausreichend, um eine effiziente Kopplung zwischen dem evaneszenten Feld der Lichtwelle und der Plasmawelle zu ermöglichen. Die Pd-Ni-Schicht ist mit 100 nm ausreichend dick, um ein Eindringen des evaneszenten Feldes der Plasmawelle in die Grenzfläche Pd-Ni/Luft zu verhindern, so dass Quelleffekte der Palladiumschicht keine Einflüsse auf das Sensorsignal haben und damit insgesamt eine höhere Empfindlichkeit erreicht wird.

Der Einstrahlwinkel θ muss oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion θ_{IT} liegen und wird so gewählt, dass er ober- bzw. unterhalb des Resonanzwinkels liegt, so dass auf einer der beiden Flanken des Minimums gemessen werden kann. Auf Winkel in den Grenzbereichen der Messapparatur wird verzichtet, da hier eine 100 %ige Detektion des reflektierten Lichts nicht gewährleistet werden kann.

Um einen möglichst einfachen optischen Aufbau verwenden zu können, wird mit Licht in einem Bereich von 950 nm gemessen. LEDs in diesem Wellenlängenbereich sind kostengünstige Massenartikel und auf der Detektionsseite können günstige Si-Photodioden eingesetzt werden.

Die Wahl des Trägermaterials spielt eine untergeordnete Rolle, da für BK7 und SF11 bei gleichen Beschichtungen und Messbedingungen annähernd gleiche Resultate erzielt werden.

Der TE-polarisierte Lichtanteil zeigt unter den optimierten Bedingungen für die Anregung von Plasmawellen keine von der H_2 -Konzentration abhängigen Signaländerungen und kann somit als Referenz verwendet werden. Durch die Bildung des Quotienten TM/TE ist es möglich, systembedingte Signalschwankungen zum größten Teil zu eliminieren.

Im Folgenden wird ein Sensor aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 und 100 nm Pd-Ni näher hinsichtlich seiner sensorischen Eigenschaften untersucht.

8.1.9 Sensorcharakteristika

Nach der erfolgreichen Optimierung des Sensoraufbaus wird ein Sensor aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 und 100 nm Pd-Ni aufgebaut und bezüglich der wichtigsten Sensoreigenschaften wie Nachweisgrenze, Auflösungsvermögen, Ansprechzeit und Querempfindlichkeit untersucht.

8.1.9.1 Kalibrierfunktion

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze und des Auflösungsvermögens wird die in Abb. 8-12 dargestellte Ansprechkurve bei unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen aufgenommen. Die einzelnen Konzentrationen werden jeweils für 600 s eingestellt.

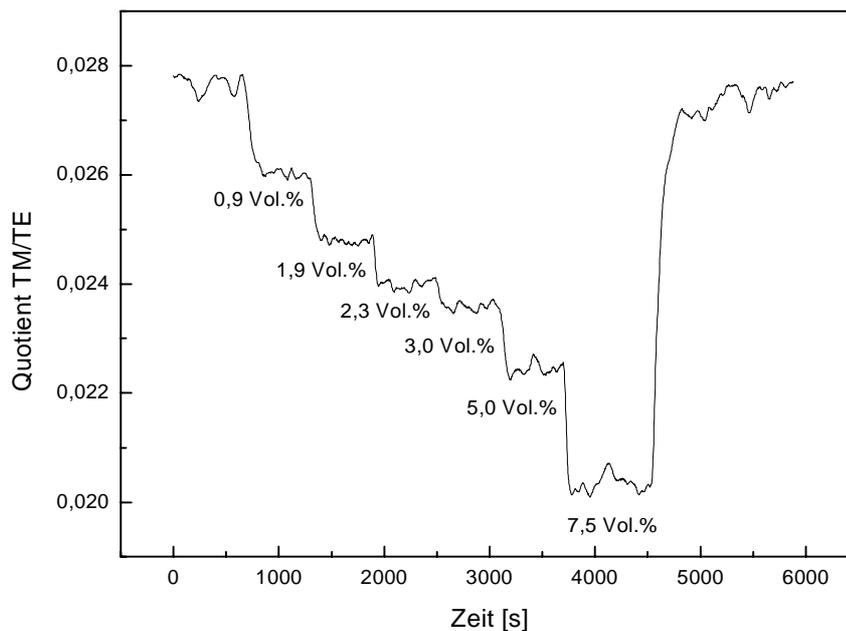


Abb. 8-12. Ansprechkurve eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 und 100 nm Pd-Ni auf unterschiedliche H_2 -Konzentrationen. Dargestellt ist der Quotient T_M/TE . Das Licht mit einer Wellenlänge von 950 nm wird unter einem Winkel von 52° eingestellt.

Durch Bildung der Mittelwerte über die einzelnen Gleichgewichtseinstellungen und der relativen Signaldifferenzen $(I-I_0)/I_0$ wird die in Abb. 8-13 dargestellte Kalibrierkurve erstellt.

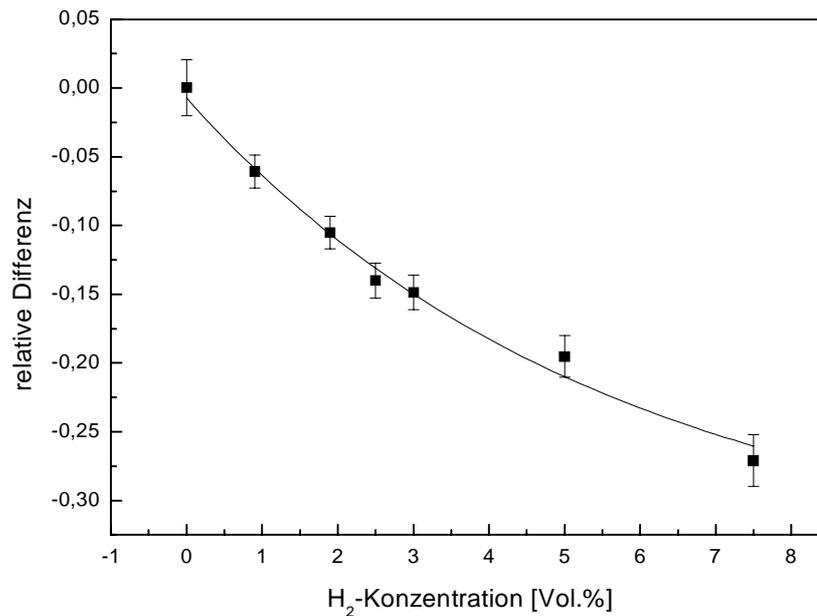


Abb. 8-13. Kalibrierkurve eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF₂ und 100 nm Pd-Ni bei einer Wellenlänge von 950 nm und einem Einstrahlwinkel von 52°. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der 3-fachen Standardabweichung der gebildeten Mittelwerte des Messsignals bei unterschiedlichen H₂-Konzentrationen.

Die Kalibrierkurve wird näherungsweise durch eine Exponentialfunktion ($R = 0,987$) der Form

$$S = A \cdot \exp\{-c(H_2)/t\} + b$$

beschrieben. Diese Funktion wird mit Hilfe eines mathematischen Auswerteprogramms ermittelt. Als Auswahlkriterium wird der Regressionsfaktor herangezogen. Sie gibt den Zusammenhang zwischen dem Sensorsignal S und der H₂-Konzentration $c(H_2)$ wieder und enthält die empirischen Konstanten $A = 0,34 \pm 0,07$ V, $t = 5,56866 \pm 2,19309$ Vol.% und $b = -0,35 \pm 0,08$ V.

8.1.9.2 Nachweisgrenze

Die Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgt graphisch anhand der Kalibrierfunktion aus Abb. 8-14. Als Nachweisgrenze wird die H₂-Konzentration definiert, welche eine Änderung des Messsignals hervorruft, die sich mit der 3-fachen Standardabweichung (Rauschen der Grundlinie) von dem Messsignal für reinen Stickstoff unterscheidet.

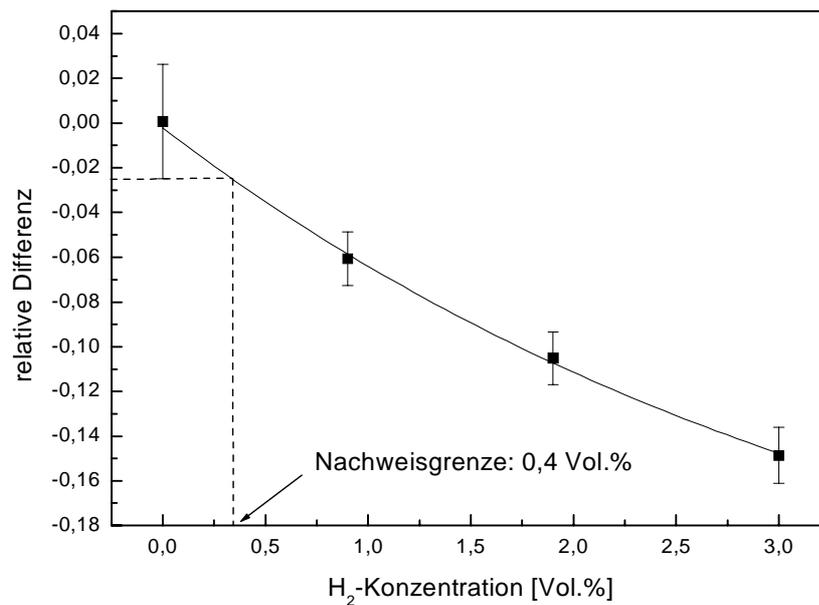


Abb. 8-14. Graphische Methode zur Bestimmung der Nachweisgrenze anhand der Kalibrierfunktion. Als Fehlerbalken wird die 3-fache Standardabweichung der Messwerte angegeben.

Die Nachweisgrenze liegt bei 0,4 Vol.%. Diese Konzentration entspricht 10 % der UEG.

8.1.9.3 Auflösungsvermögen

Mit der Auflösung wird die kleinste Differenz zweier Konzentrationen bezeichnet, die unterschieden werden kann. Sie wird meistens mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % angegeben.

Das Auflösungsvermögen des Sensors wird ebenfalls graphisch aus der Kalibrierfunktion ermittelt. Zur Bildung des 95 %igen Vertrauensbereichs wird die Kalibrierfunktion um das Doppelte der Standardabweichung der Messwerte nach oben und unten verschoben. Die Methode zur graphischen Bestimmung der Auflösung ist in Abb. 8-15 exemplarisch für einige Messwerte dargestellt.

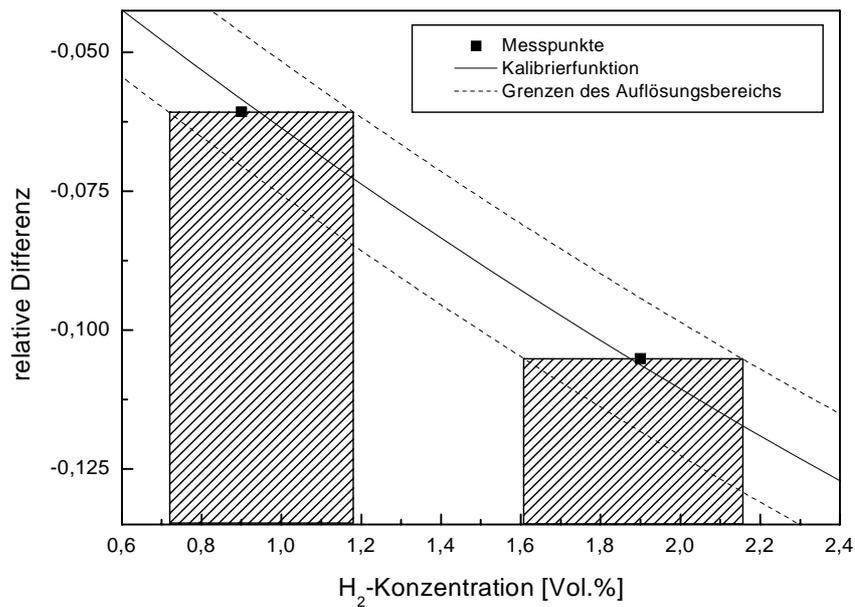


Abb. 8-15. Graphische Methode zur Bestimmung der Auflösung. Der Auflösungsbereich entspricht der 2-fachen Standardabweichung der Messwerte. Die Auflösung ist durch die schraffierten Kästchen dargestellt und kann an der x-Achse abgelesen werden.

Die Auflösungen für die Konzentrationen des gesamten Messbereichs sind in Tabelle 8-8 zusammengefasst.

Tabelle 8-8. Auflösung des Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF₂ und 100 nm Pd-Ni bei unterschiedlichen H₂-Konzentrationen.

H ₂ -Konzentration [Vol.%]	Auflösung [Vol.%]
0,9	± 0,2
1,9	± 0,3
2,5	± 0,3
3,0	± 0,3
5,0	± 0,5
7,5	± 0,7

Aufgrund der exponentiell verlaufenden Kalibrierfunktion nimmt das Auflösungsvermögen des Sensors mit steigender H₂-Konzentration ab. Innerhalb des Konzentrationsbereichs von 0 – 3 Vol.% können Konzentrationsabstufungen von 0,6 Vol.% mit einer 95 %igen Sicherheit unterschieden werden und innerhalb des Bereichs von 3 bis 7,5 % können Abstufungen von 1,4 % mit 95%igen Sicherheit bestimmt werden.

8.1.9.4 Ansprechzeit

Als Ansprechzeit τ_{95} des Sensors wird die Zeit definiert, in der sich das Sensorsignal auf 95 % des Gleichgewichtswertes nach einer Konzentrationsänderung des Analysegas eingestelt hat. Abb. 8-16 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt einer Messkurve zur Bestimmung der Ansprechzeit beim Übergang von 0 Vol.% auf 2,5 Vol.% Wasserstoff.

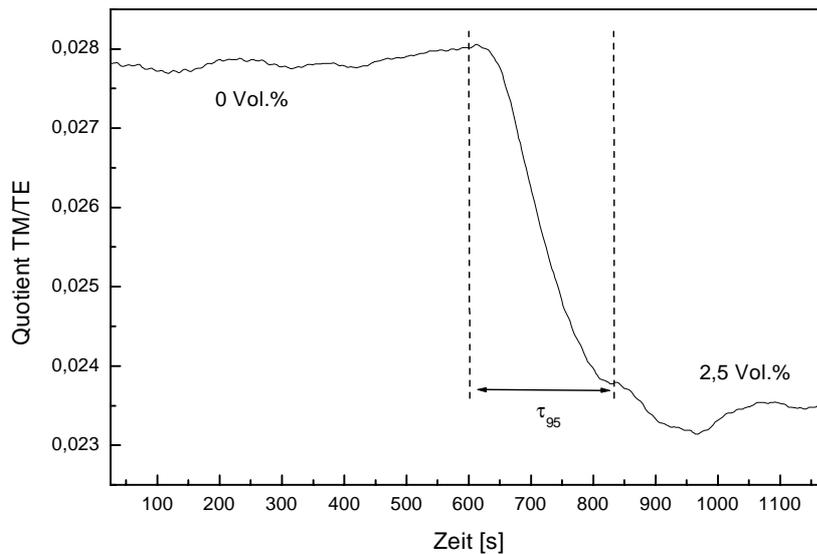


Abb. 8-16. Ansprechzeit eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 und 100 nm Pd-Ni beim Übergang von 0 Vol.% auf 2,5 Vol.% Wasserstoff. Die Ansprechzeit beträgt 240 s.

Die Ansprechzeit für den Übergang für den Konzentrationswechsel von 0 Vol.% auf 2,5 Vol. Wasserstoff beträgt 240 s. In Tabelle 8-9 sind die Ansprechzeiten für Konzentrationswechsel von 0 Vol.% auf 2,5, 5,0 und 7,5 Vol.% zusammengefasst.

Tabelle 8-9. Ansprechzeiten eines Sensors aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 und 100 nm Pd-Ni für Konzentrationswechsel von 0 Vol.% auf 2,5, 5,0 und 7,5 Vol.%.

H_2 -Konzentration [Vol.%]	Ansprechzeit τ_{95} [s]
2,5	240
5,0	200
7,5	150

Mit zunehmender H_2 -Konzentration stellt sich das Gleichgewicht zwischen freiem, und im Palladium gelösten Wasserstoff schneller ein und die Ansprechzeiten nehmen entsprechend ab.

8.1.9.5 Querempfindlichkeiten

Bei den bisherigen Untersuchungen sind zur Generierung der Analysegas nur trockener, reiner Stickstoff und Wasserstoff zum Einsatz gekommen.

In Hinsicht auf eine praktische Anwendung des Sensors, ist es wichtig zu untersuchen, in wieweit das Messsignal durch die Anwesenheit weiterer Komponenten in einer realen Gasprobe, z.B. Luftfeuchtigkeit oder anderer gasförmiger Bestandteile, beeinflusst wird. Die Mitanzeige von Störkomponenten einer Probe würde zu einer Verfälschung des Messergebnisses führen.

Zunächst soll der Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf das Sensorsignal untersucht werden. Hierzu wird zunächst trockener, reiner Stickstoff über den Sensor geleitet. Anschließend wird der Stickstoff zur Sättigung mit Feuchtigkeit durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche zum Sensor geleitet.

In Abb. 8-17 ist das Verhalten des Sensors auf mit Feuchtigkeit gesättigten Stickstoff dargestellt.

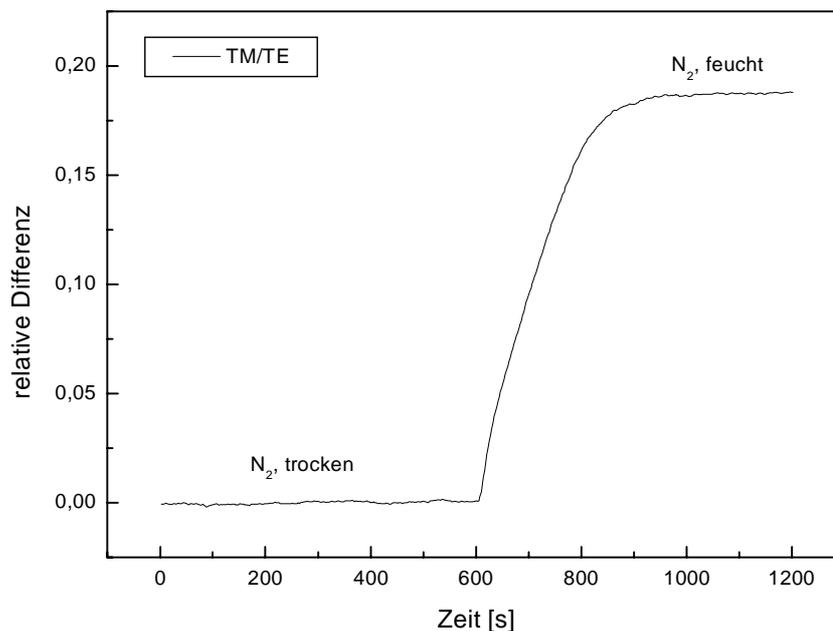


Abb. 8-17. Ansprechverhalten eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 317 nm MgF_2 und 100 nm Pd-Ni auf mit Feuchtigkeit gesättigten Stickstoff. Dargestellt ist der Quotient TM/TE.

Nach dem Wechsel von trockenem auf feuchten Stickstoff ist ein Anstieg des Quotienten TM/TE um fast 20 % zu beobachten. Ein Vergleich mit Abb. 8-10 zeigt, dass diese Änderung ausreicht, um die durch eine H_2 -Konzentration von 2,5 Vol.%

hervorgerufene Signaländerung aufzuheben. Im Bereich der Detektion explosiver Gase kann dies zu folgenschweren Fehlergebnissen führen, da die Explosionsgrenze überschritten werden kann, ohne dass dies vom Sensor angezeigt wird.

Da das evaneszente Feld der Plasmawelle die Pd-Ni-Schicht nicht zu durchdringen vermag, kann diese Signaländerung nicht durch an der Grenzfläche PD-Ni/Luft kondensierte Feuchtigkeit hervorgerufen werden. Vielmehr scheint es sich um eine feuchtigkeitsabhängige Reaktion des Magnesiumfluorids zu handeln.

Um die extreme Empfindlichkeit der Sensoren gegenüber Feuchtigkeit zu beheben, soll im Weiteren Siliziumdioxid als niederbrechende Zwischenschicht untersucht werden.

8.1.10 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass in der Otto-Konfiguration mit einer Zwischenschicht aus Magnesiumfluorid die Anregung von Oberflächenplasmawellen in Palladium möglich ist und diese zum Aufbau eines Wasserstoffsensors genutzt werden kann. Die Optimierung der Schichtdicken, der Wellenlänge und des Einstrahlwinkels führt zu einer starken Verbesserung von Nachweisgrenze und Auflösungsvermögen. Des Weiteren kann durch die getrennte Detektion von TM und TE der TE-polarisierte Anteil, der keine H_2 -abhängigen Änderungen zeigt, als Referenz genutzt werden und systembedingte Signaländerungen damit auf einfache Weise korrigiert werden. Als großer Nachteil erweist sich die starke Reaktion des Sensors auf Feuchtigkeit. Im Folgenden wird als Zwischenschicht das Magnesiumfluorid durch Siliziumdioxid ersetzt.

8.2 Sensoren mit Zwischenschichten aus Siliziumdioxid

Die Zwischenschicht aus Siliziumdioxid wird mit Hilfe zweier unterschiedlicher Beschichtungsverfahren aufgebracht, der plasmaunterstützten Gasphasenabscheidung (PE-CVD) und der thermischen Verdampfung von SiO_2 -Granulat mittels Elektronenstrahlkanone (E-Gun). Aufgrund der Reaktivität der Gase ist der PE-CVD-Prozess nur für Sensoren mit BK7 als Trägersubstrat geeignet (siehe dazu Kapitel 6).

8.2.1 Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Daten

Der erste Vergleich zwischen den unterschiedlichen Beschichtungsprozessen erfolgt durch eine Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Winkelabhängigkeiten der Reflexionsgrade für Sensoren aus BK7 in Abb. 8-18.

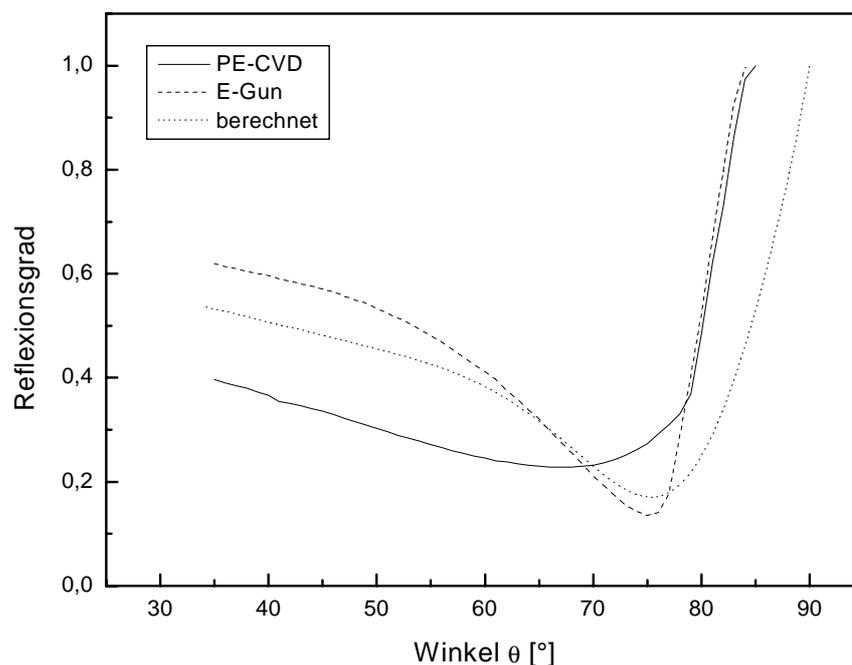


Abb. 8-18. Vergleich der gemessenen und berechneten Winkelabhängigkeit der Reflexionsgrade für Sensoren aus BK7 mit einer Beschichtung aus 300 nm SiO_2 und 100 nm Pd-Ni bei einer Wellenlänge von 850 nm.

Der Sensor mit einer PE-CVD prozessierten SiO_2 -Schicht zeigt eine deutliche Abweichung von den berechneten Reflexionsgraden. Im Vergleich zu der Messung

des Sensors mit thermisch aufgetragenen SiO_2 und den berechneten Werten zeigt die Kurve der Reflexionsgrade kein ausgeprägtes Minimum bei ca. 75° . Dies legt die Vermutung nahe, dass bei dem Sensor mit SiO_2 aus der Gasphasenabscheidung keine Plasmawellen angeregt werden. Einen genaueren Aufschluss werden die Messungen bei unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen geben.

Für thermisch aufgetragenes SiO_2 stimmen die gemessenen und berechneten Werte qualitativ gut überein. Es ist, wie aus der Berechnung erwartet, bei 75° ein deutliches Minimum zu erkennen, welches auf die Anregung von Plasmawellen zurückzuführen ist.

Die Sensoren aus SF11 mit thermisch aufgetragenen SiO_2 zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte. Analog zu den Sensoren mit einer Zwischenschicht aus MgF_2 liegt das Minimum aufgrund des höheren Brechungsindex von SF11 bei niedrigeren Winkeln. Auf eine graphische Darstellung der Winkelabhängigkeit der Reflexionsgrade wird an dieser Stelle aufgrund der Analogie zu Kap. 8.1.1 verzichtet.

8.2.2 Verhalten der Sensoren gegenüber Wasserstoff

Im Folgenden wird das Verhalten der Sensoren gegenüber unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen untersucht. Hierbei wird zwischen den beiden Beschichtungsprozessen für die SiO_2 -Schicht unterschieden.

8.2.2.1 Plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung

Wie bereits gezeigt, stimmen die gemessenen winkelabhängigen Reflexionsgrade nicht mit den berechneten Werten überein. Die Messungen weisen kein für die Anregung von Plasmawellen typisches Minimum auf. Die Vermutung, dass es sich hier nicht um eine Anregung von Plasmawellen handelt, soll durch die Messung von unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen überprüft werden. Im Fall der Plasmawellenanregung dürfte nur der TM-polarisierte Lichtanteil eine H_2 -abhängige Signaländerung zeigen, während sich der TE-polarisierte Lichtanteil nicht ändern dürfte. Mit Rückblick auf die Ergebnisse für MgF_2 wird hierbei ein Sensor aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 nm SiO_2 und 100 nm Pd-Ni verwendet. In Abb. 8-19 sind die Ansprechkurven für TM- und TE-polarisiertes Licht sowie des daraus gebildeten Quotienten TM/TE gegenüber 2,5, 5 und 7,5 Vol.% Wasserstoff in Stickstoff wiedergegeben. Das Anregungslicht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 850$ nm wird

unter einem Winkel $\theta = 80^\circ$ eingestrahlt. Der Einstrahlwinkel ist so gewählt, dass er auf der steil aufsteigenden Flanke der Kurve der winkelabhängigen Reflexionsgrade (Abb. 8-18) liegt.

Zum Vergleich der einzelnen Polarisierungen und des Quotienten sind zusätzlich die relativen Differenzen $(I-I_0)/I_0$ dargestellt. Als Messunsicherheit wird die 3-fache Standardabweichung angegeben.

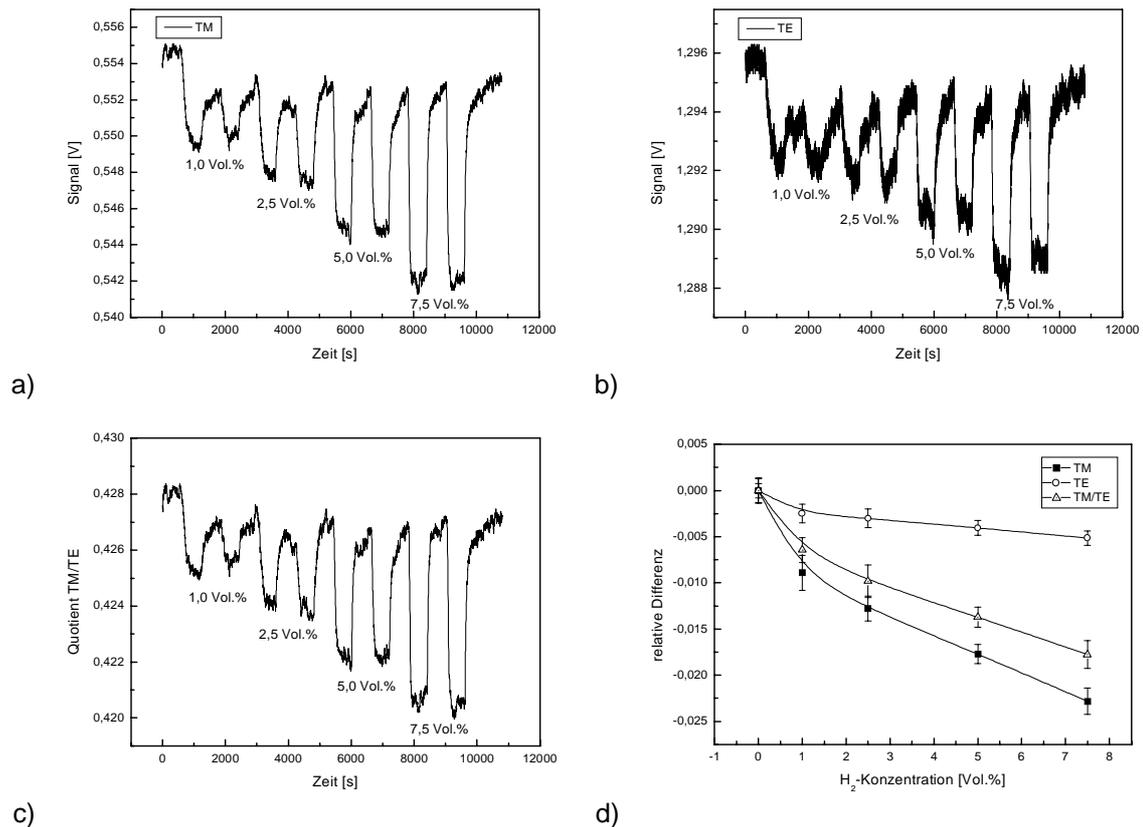


Abb. 8-19. Originalansprechkurven eines Sensors aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 nm SiO₂ (PE-CVD) und 100 nm Pd-Ni gegenüber unterschiedlichen H₂-Konzentrationen in Stickstoff: a) TM-, b) TE-polarisiertes Licht und c) gebildeter Quotienten TM/TE. Zum Vergleich sind in d) die aus den Ansprechkurven resultierenden relativen Signaldifferenzen $(I-I_0)/I_0$ dargestellt. Die angegebenen Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Mittelwerte der Messsignale.

Neben dem TM-polarisiertem Lichtanteil zeigt auch der TE-polarisierte Anteil eine deutliche H₂-abhängige Abnahme des Signals. Bei einer Konzentration von 7,5 Vol.% fällt die relative Signalabnahme mit 0,5% zwar deutlich geringer aus als für TM mit 2,3%, die Änderungen reichen jedoch aus, um Konzentrationsänderungen von 2,5 Vol.% erkennen zu können. Dies bestätigt die Vermutung, dass bei Sensoren mit SiO₂, welches aus der Gasphase abgeschieden wird, keine Plasmawellen angeregt werden. In diesem Fall dürfte der TE-polarisierte Lichtanteil keine H₂-abhängige Signaländerung zeigen. Vielmehr wird es sich hierbei um Signaländerungen

aufgrund der Änderung des Reflexionsverhaltens der Pd-Ni-Schicht handeln, die sich in gleicher Weise auf beide Polarisierungen auswirkt.

Eine mögliche Ursache für dieses Ergebnis ist in der Prozessführung bei der Abscheidung des SiO_2 zu finden. Je nach Temperatur und Flussraten der Gase können Oxidschichten mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen und Brechungsindizes abgeschieden werden [82]. Hierdurch können die abgeschiedenen Schichten einen höheren Brechungsindex als reines SiO_2 aufweisen. Liegt dieser oberhalb des Brechungsindex von BK7, kommt es an der Grenzfläche BK7/ SiO_2 nicht zur Totalreflexion des eingestrahlt Lichts und es können keine Plasmawellen angeregt werden. Der damit erreichte Sensoraufbau entspricht der Kretschmann Konfiguration wie diese in Kapitel 7 dargestellt ist. Da eine Optimierung der Prozessparameter im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, wird im Weiteren nur auf Sensoren zurückgegriffen, die mit Hilfe des thermischen Verdampfens hergestellt wurden.

8.2.2.2 Thermisches Verdampfen

Die Kurve der winkelabhängigen Reflexionsgrade zeigt für thermisch aufgedampftes SiO_2 ein deutliches Minimum bei ca. 75° und die gemessenen und berechneten Werte stimmen qualitativ gut überein. Zur ersten Charakterisierung des Verhaltens auf unterschiedliche H_2 -Konzentrationen wird in Analogie zu den Sensoren mit SiO_2 aus der Gasphasenabscheidung das Ansprechverhalten eines Sensors aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 thermisch aufgedampftem SiO_2 und 100 nm Pd-Ni auf unterschiedliche H_2 -Konzentrationen untersucht. Abb. 8-20 sind die Ansprechkurven für TM- und TE-polarisiertes Licht sowie des daraus gebildeten Quotienten TM/TE gegenüber 2,5, 5 und 7,5 Vol.% Wasserstoff in Stickstoff wiedergegeben. Das Anregungslicht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 850 \text{ nm}$ wird ebenfalls unter einem Winkel $\theta = 80^\circ$ eingestrahlt, so dass er wiederum auf der aufsteigenden Flanke der Kurve der winkelabhängigen Reflexionsgrade (Abb. 8-18) liegt.

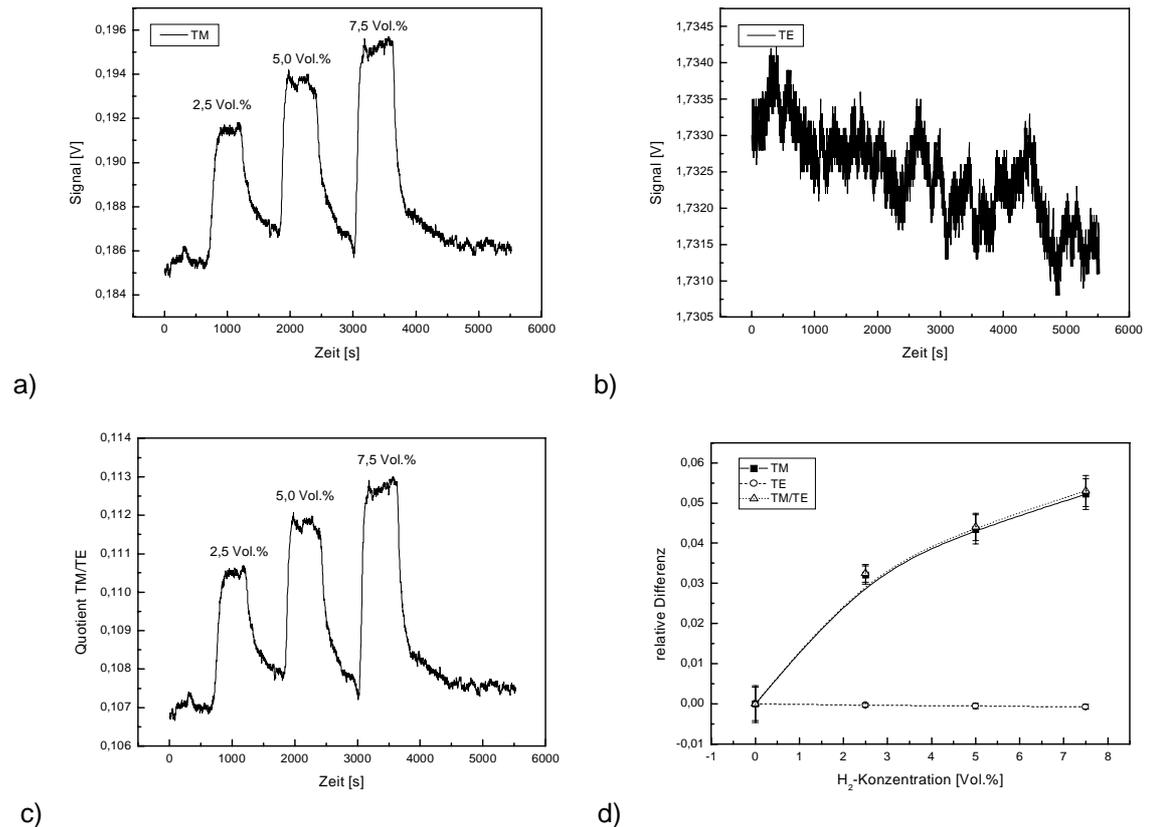


Abb. 8-20. Originalansprechkurven eines Sensors aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 nm SiO₂ (E-Gun) und 100 nm Pd-Ni gegenüber unterschiedlichen H₂-Konzentration in Stickstoff: a) TM-, b) TE-polarisiertes Licht und c) gebildeter Quotienten TM/TE. Zum Vergleich sind in d) die aus den Ansprechkurven resultierenden relativen Signaldifferenzen $(I-I_0)/I_0$ dargestellt. Die angegebenen Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Mittelwerte der Messsignale.

Wie zuvor gezeigt, reagieren bei dem Sensor mit SiO₂ aus dem PE-CVD-Prozess beide Polarisierungen auf Wasserstoff. Im Vergleich dazu zeigt der Sensor mit thermisch aufgetragenen SiO₂ nahezu keine H₂-abhängigen Signaländerungen des TE-polarisierten Lichtanteils. Gleichzeitig zeigt der TM-polarisierte Anteil bei einer H₂-Konzentration mit einer relativen Änderung von 5,2 % eine doppelt so große Signaländerung.

Durch die Anregung von Plasmawellen steigt das Sensorsignal mit zunehmender H₂-Konzentration an. Die Absorption von Wasserstoff bewirkt eine Verringerung des Brechungsindex der Pd-Ni-Schicht, welches die Schlussfolgerung einer Verschiebung des Resonanzminimum zu niedrigeren Winkeln nahe legt. Der Einstrahlwinkel liegt mit 80° oberhalb des Resonanzwinkels und es wird mit steigender H₂-Konzentration absolut ein höheres Messsignal erhalten.

8.2.3 Einfluss der Dicke der Palladiumschicht

Bei den bisherigen Messungen wurden ausschließlich Sensoren mit einer 100 nm dicken Pd-Ni-Schicht verwendet. Die berechnete Eindringtiefe der Plasmawelle in die Pd-Ni-Schicht beträgt ca. 25 nm. Somit sollte eine 50 nm dicke Schicht ausreichen, damit der Sensor nicht auf Änderungen des äußeren Mediums reagiert. In der Abb. 8-21 sind die relativen Differenzen von Sensoren aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 nm SiO₂ und 50 nm bzw. 100 nm Pd-Ni dargestellt. Das Licht mit einer Wellenlänge von 850 nm wird unter einem Winkel von 80° eingestrahlt.

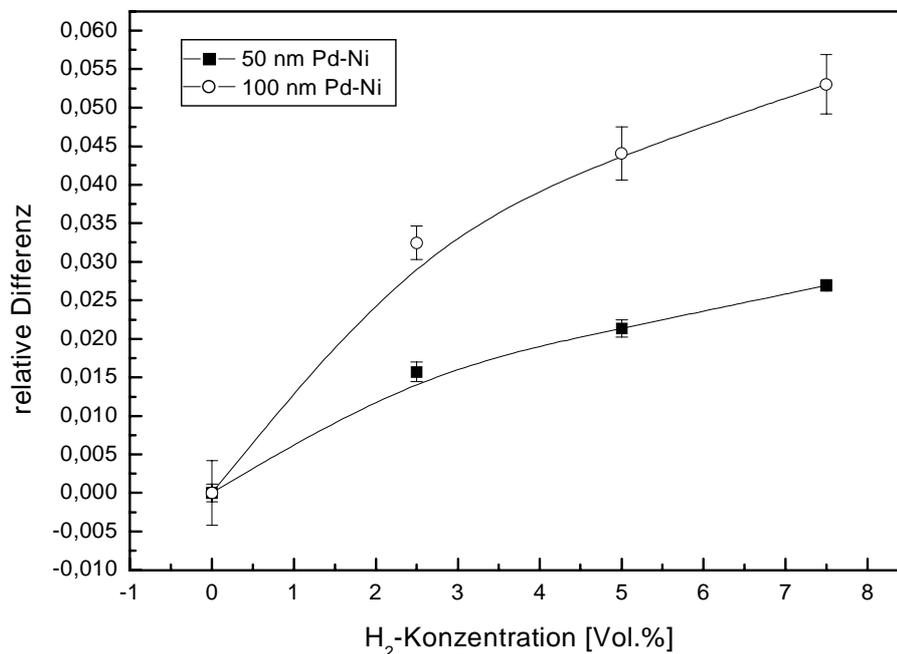


Abb. 8-21. Einfluss der Dicke der Pd-Ni-Schicht auf die relativen Signaldifferenzen von Sensoren aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 nm SiO₂ bei einer Wellenlänge von 850 nm und einem Einstrahlwinkel von 80°. Die Dicken der Pd-Ni-Schicht betragen 50 und 100 nm. Dargestellt ist der Quotient TM/TE. Die Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Messsignale.

Der Sensor mit einer Beschichtung aus 100 nm Pd-Ni zeigt beinahe doppelt so große relative Signaländerungen wie der Sensor mit 50 nm Pd-Ni. Gleichzeitig steigt aber auch die Messunsicherheit der Signale für die einzelnen Konzentrationen stark an. Zum besseren Vergleich sind in Tabelle 8-10 die Auflösungen für die einzelnen H₂-Konzentrationen gegenübergestellt.

Tabelle 8-10. Vergleich der Auflösungen von Sensoren aus BK7 mit einer Beschichtung aus 317 nm SiO₂ und 50 nm bzw. 100 nm Pd-Ni. Die Wellenlänge beträgt 850 nm, der Einstrahlwinkel 80°.

H ₂ -Konzentration [Vol.%]	Auflösung [Vol.%]	
	50 nm Pd-Ni	100 nm Pd-Ni
2,5	± 0,4	± 0,5
5,0	± 0,6	± 0,7
7,5	± 0,9	± 0,9

Trotz der geringeren Signaländerungen weist der Sensor mit einer Beschichtung aus nur 50 nm Pd-Ni aufgrund der geringeren Fehlerbereiche das gleiche Auflösungsvermögen wie der Sensor mit einer 100 nm Pd-Ni-Schicht auf. Daher werden im Weiteren Sensoren mit einer 50 nm dicken Pd-Ni-Schicht verwendet, wodurch Kosten bei der Herstellung eingespart werden können.

Palladiumschichtdicken von unter 50 nm führen in Analogie zu den Ergebnissen in Kapitel 8.1.7 zu einer Verschlechterung der Messergebnisse.

8.2.4 Einfluss der Dicke der Zwischenschicht aus Siliziumdioxid

Der Einfluss der Dicke der Zwischenschicht aus SiO₂ wird an Sensoren aus BK7 mit einer einheitlichen Pd-Ni-Schicht von 50 nm untersucht, die SiO₂-Schichten von 285, 317 und 425 nm Dicke aufweisen. Bei der Aufnahme der Ansprechkurven wird das Licht mit einer Wellenlänge von 850 nm unter einem Winkel von 75° eingestrahlt. Wie in Kapitel 8.2.5 gezeigt wird, erfolgt unter einem Winkel von 75° eine bessere Auflösung der einzelnen H₂-Konzentrationen. In Abb. 8-22 sind die relativen Signaländerungen der Quotienten TM/TE für die unterschiedlichen SiO₂-Schichten gegenübergestellt.

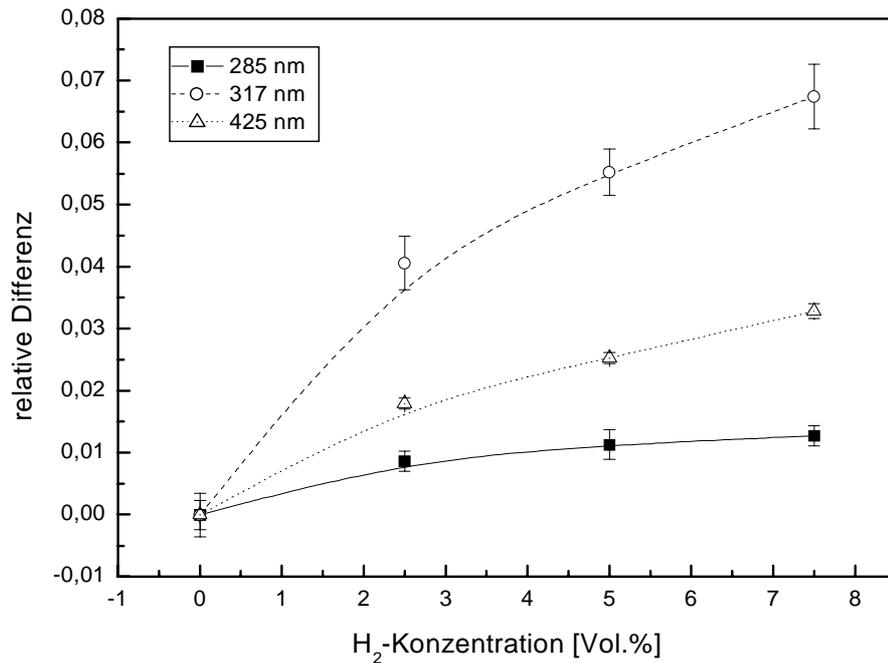


Abb. 8-22. Einfluss der Dicke der Zwischenschicht aus SiO₂ auf das Signal eines Sensors aus BK7. Die Schichtdicken des SiO₂ betragen 285, 317 und 425 nm, bei einer einheitlichen Dicke der Pd-Ni-Schicht von 50 nm. Dargestellt sind die Quotienten TM/TE. Der Einstrahlwinkel des Lichts mit einer Wellenlänge von 850 nm beträgt 75°. Die Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Messsignale der Messsignale.

Der Sensor mit einer SiO₂-Schicht von 285 nm erzielt die geringsten Signaländerungen. In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die unterschiedlichen Konzentrationen innerhalb der Messunsicherheit nicht aufgelöst werden können und es wird auf eine weitere Betrachtung der Ergebnisse verzichtet.

Die größten Signaländerungen zeigt der Sensor mit einer 317 nm dicken SiO₂-Schicht, der aber gleichzeitig auch die größten Messunsicherheiten der Signale aufweist. Mit 425 nm SiO₂ fallen die Signaländerungen nur halb so groß aus, wobei aber die Messunsicherheiten deutlich kleiner sind.

Für einen genauen Vergleich der 317 und 425 nm dicken Schichten sind in Tabelle 8-11 die jeweiligen Auflösungen und Signal-Rausch-Verhältnisse gegenübergestellt. Aufgrund der geringen Signaländerungen und der großen Messunsicherheit der Signale wird auf eine Darstellung der Ergebnisse der 285 nm dicken Schicht verzichtet.

Tabelle 8-11. Vergleich der Auflösungen und der Signal-Rausch-Verhältnisse der Quotienten TM/TE für Sensoren aus BK7 mit unterschiedlichen SiO₂-Schichten von 317 nm und 425 nm. Die Pd-Ni-Schicht beträgt für alle Sensoren 50 nm. Der Einstrahlwinkel beträgt 75° und die Wellenlänge 850 nm.

H ₂ -Konzentration [Vol.%]	317 nm SiO ₂		425 nm SiO ₂	
	Auflösung [Vol.%]	Signal-Rausch- Verhältnis	Auflösung [Vol.%]	Signal-Rausch- Verhältnis
2,5	± 0,4	9:1	± 0,3	20:1
5,0	± 0,6	15:1	± 0,6	28:1
7,5	± 0,7	13:1	± 0,7	27:1

Bei 425 nm SiO₂ werden die geringen Signaländerungen durch ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis ausgeglichen, so dass mit beiden Schichtdicken gleiche Auflösungen erzielt werden. Aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses zeigt der Sensor mit 425 nm SiO₂ für eine H₂-Konzentrationen von 2,5 Vol.% sogar eine um 0,1 Vol.% bessere Auflösung. Bei niedrigeren Konzentrationen wird sich das bessere Signal-Rausch-Verhältnis noch stärker auf die Auflösung auswirken. Mit einer Schichtdicke von 425 nm SiO₂ wird der bessere Kompromiss zwischen Signaländerung und Rauschen des Sensors erhalten.

Für dickere MgF₂-Schichten übersteigt diese die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes der Lichtwelle und das Licht kann nicht mehr mit der Plasmawelle in Resonanz treten.

8.2.5 Einfluss des Einstrahlwinkels

Der Einfluss des Einstrahlwinkels wird an Sensoren aus BK7 und SF11 untersucht, die jeweils mit 425 nm SiO₂ und 50 nm Pd-Ni beschichtet sind. Die Wellenlänge des Lichts beträgt 850 nm. Die Einstrahlwinkel sind so gewählt, dass sie kleiner, gleich bzw. größer als der kritische Winkel der Totalreflexion θ_{T} an der Grenzfläche BK7/SiO₂ bzw. SF11/SiO₂ sind.

In Tabelle 8-12 sind die Eigenschaften der untersuchten Einstrahlwinkel für BK7 zusammengefasst.

Tabelle 8-12. Eigenschaften der untersuchten Einstrahlwinkel bei einer Wellenlänge von 850 nm für einen Sensor aus BK7 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO₂ und 50 nm Pd bezüglich des Winkels der Totalreflexion $\theta_{\text{T}} = 74,1^\circ$ an der Grenzfläche BK7/SiO₂ und des Resonanzwinkels $\theta_{\text{iRes}} = 79,5^\circ$ für die Anregung der Plasmawellen an der Grenzfläche SiO₂/Pd.

Einstrahlwinkel θ_i [°]	Eigenschaft
70	$\theta_i < \theta_{\text{T}}$
75	$\theta_i \cong \theta_{\text{T}}$
80	$\theta_{\text{T}} < \theta_i \cong \theta_{\text{iRes}}$

In Abb. 8-23 sind die relativen Signaldifferenzen für Einstrahlwinkel von 70°, 75° und 80° bezüglich verschiedener H₂-Konzentrationen gegenübergestellt.

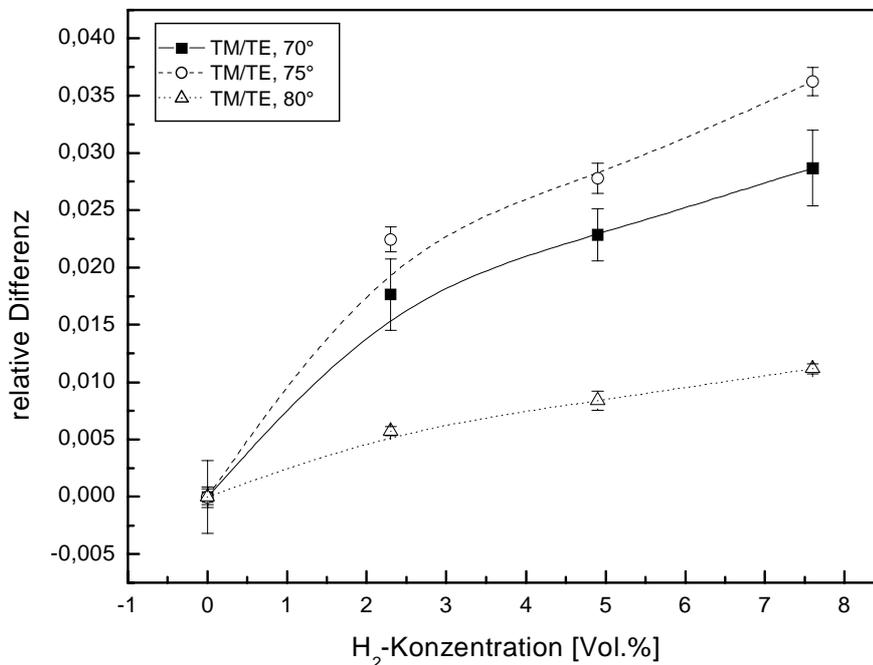


Abb. 8-23. Relative Differenzen des Quotienten TM/TE eines Sensors aus BK7 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO₂ und 50 nm Pd-Ni für eine Wellenlänge von 850 nm bei Einstrahlwinkeln von 70°, 75° und 80°. Die Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Messsignale der Messsignale.

Die Messung unter einem Winkel von 70° weist zwar deutliche Signaländerungen bezüglich der unterschiedlichen H₂-Konzentrationen auf, jedoch wird aufgrund der stark verrauschten Signale keine gute Auflösung erzielt. Innerhalb der Messunsicherheiten können die einzelnen Konzentrationen nicht eindeutig unterschieden werden und es wird auf eine weitere Betrachtung verzichtet.

Unter einem Einstrahlwinkel von 75° werden die größten relativen Signaländerungen erzielt. Die Messwerte weisen jedoch im Vergleich zu den geringeren

Signaländerungen bei 80° eine größere Messunsicherheit auf. Einen genauen Vergleich zeigt Tabelle 8-13, in der die relativen Signaländerungen der Quotienten TM/TE und die daraus resultierenden Auflösungen für die Einstrahlwinkel von 75° und 80° gegenübergestellt sind.

Tabelle 8-13. Relative Signaländerungen und die daraus resultierenden Auflösungen für einen Sensor aus BK7 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO₂ und 50 nm Pd-Ni bei Winkeln von 75° und 80°. Die Wellenlänge beträgt 850 nm.

H ₂ - Konzentration [Vol.%]	Einstrahlwinkel 75°		Einstrahlwinkel 80°	
	Signaländerung [%]	Auflösung [Vol.%]	Signaländerung [%]	Auflösung [Vol.%]
2,5	2,2 ± 0,1	± 0,3	0,6 ± 0,05	± 0,5
5,0	2,8 ± 0,1	± 0,6	0,8 ± 0,1	± 0,8
7,5	3,6 ± 0,1	± 0,7	1,1 ± 0,05	± 1,2

Die Messung bei einem Einstrahlwinkel von 75° zeigt zwischen den einzelnen H₂-Konzentrationen eine deutlich größere Signaländerung als die Messung bei 80°. Obwohl parallel auch die Messunsicherheiten, ermittelt aus den Standardabweichungen der Messsignale, größer werden, wird insgesamt eine bessere Auflösung erzielt. Dies wirkt sich besonders bei der Detektion höherer Konzentrationen positiv aus.

Analog zu den Sensoren aus BK7 wird für Sensoren aus SF11 der Einfluss des Einstrahlwinkels untersucht. Die Eigenschaften der untersuchten Einstrahlwinkel für SF11 sind in Tabelle 8-14 zusammengefasst.

Tabelle 8-14. Eigenschaften der untersuchten Einstrahlwinkel bei einer Wellenlänge von 850 nm für einen Sensor aus SF11 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO₂ und 50 nm Pd bezüglich des Winkels der Totalreflexion $\theta_{\text{T}} = 55,5^\circ$ an der Grenzfläche SF11/SiO₂ und des Resonanzwinkels $\theta_{\text{Res}} = 57,5^\circ$ für die Anregung der Plasmawellen an der Grenzfläche SiO₂/Pd.

Einstrahlwinkel θ_i [°]	Eigenschaft
50	$\theta_i < \theta_{\text{T}}$
53	$\theta_i < \theta_{\text{T}}$
56	$\theta_i = \theta_{\text{T}}$
58	$\theta_{\text{T}} < \theta_i \cong \theta_{\text{Res}}$

Der Einfluss des Einstrahlwinkels auf das Verhalten des Sensors wird wiederum über das Ansprechverhalten auf unterschiedliche H₂-Konzentrationen ermittelt. Abb. 8-24

zeigt die relativen Signaldifferenzen des Quotienten TM/TE für Einstrahlwinkel von 48° bis 58°.

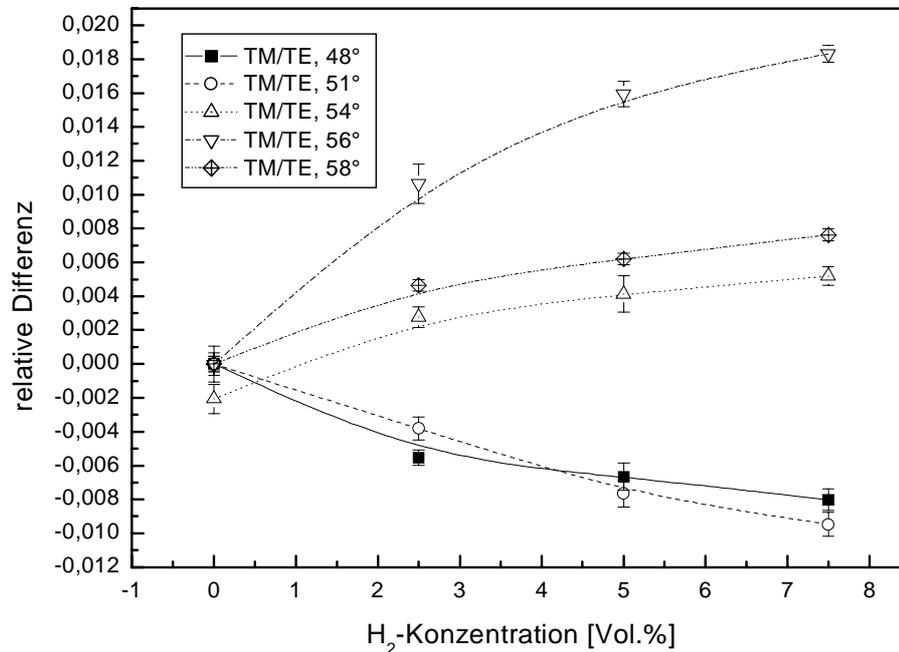


Abb. 8-24. Relativen Differenzen des Quotienten TM/TE eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO₂ und 50 nm Pd-Ni für eine Wellenlänge von 850 nm bei Einstrahlwinkeln von 48° bis 58°. Die Fehlerbalken entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Messsignale der Messsignale.

Bei dem Sensor aus SF11 wird die größte Signaländerung unter einem Winkel von 56° erzielt. In Tabelle 8-15 sind die relativen Signaländerungen für die unterschiedlichen Einstrahlwinkel zusammengestellt.

Tabelle 8-15. Relative Differenzen des Quotienten TM/TE eines Sensors aus SF11 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO₂ und 50 nm Pd-Ni für eine Wellenlänge von 850 nm bei Einstrahlwinkeln von 48° bis 58°. Die Fehler entsprechen der 3-fachen Standardabweichung der Messsignale der Messsignale.

Einstrahlwinkel [°]	Signaländerung [%]		
	2,5 Vol.% H ₂	5,0 Vol.% H ₂	7,5 Vol.% H ₂
48	-0,6 ± 0,1	-0,7 ± 0,1	-0,8 ± 0,1
50	-0,4 ± 0,1	-0,7 ± 0,1	-0,9 ± 0,1
53	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
56	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,05
58	0,5 ± 0,05	0,6 ± 0,05	0,7 ± 0,05

Deutlich ist ein Durchlaufen des Minimums mit zunehmenden Winkeln zu erkennen. Führt eine Zunahme der H_2 -Konzentration bei Winkeln von 48° und 51° zu einer Abnahme des Sensorsignals, ist für die Winkel von 54° , 56° und 58° ein Anstieg des Sensorsignals zu beobachten. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 8-25 die unterschiedlichen Einstrahlwinkel in einer idealisierten Kurve der winkelabhängigen Reflexionsgrade markiert. Die Verschiebung der Kurve unter H_2 -Einwirkung ist vergrößert dargestellt und entspricht nicht den realen Verhältnissen.

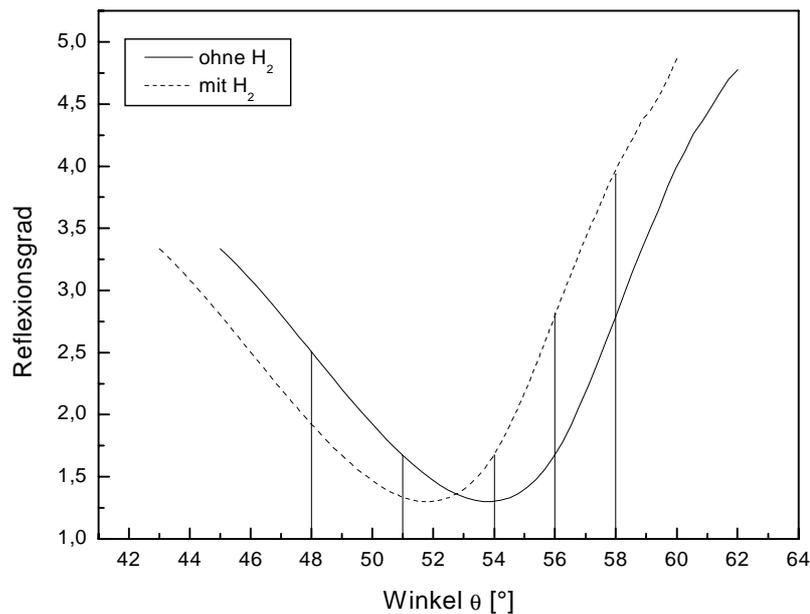


Abb. 8-25. Idealisierte Darstellung der Verschiebung der Kurven der winkelabhängigen Reflexionsgrade durch Wasserstoff. Die senkrechten Linien entsprechen den unterschiedlichen Einstrahlwinkeln. Die Verschiebung der Kurve bei H_2 -Einwirkung ist vergrößert dargestellt und gibt nicht die realen Verhältnisse wieder.

Mit zunehmender H_2 -Konzentration verringert sich der Brechungsindex der Pd-Ni-Schicht (Kapitel 3.4) und das Resonanzminimum wird zu niedrigeren Winkeln verschoben. Hierdurch nehmen die Signale für 48° und 51° , die auf der linken Flanke des Minimums liegen, ab. Die Winkel 56° und 58° liegen auf der rechten Flanke des Minimums und eine Erhöhung der H_2 -Konzentration führt zu einem Signalanstieg. Der Einstrahlwinkel von 54° liegt im Bereich des Tiefpunkts des Minimums und zeigt die geringste Signaländerung.

Insgesamt wird die beste Auflösung bei einem Winkel von 56° erzielt.

8.2.6 Zwischenbilanz

Die Untersuchungen der Einflüsse der Schichtdicken des SiO₂ und Pd-Ni mit einem Sensor aus BK7 haben gezeigt, dass die besten Ergebnisse mit einer Zwischenschicht aus 425 SiO₂ erzielt werden. Das Trägersubstrat hat hierauf keinen Einfluss und die Ergebnisse werden auf Sensoren aus SF11 übertragen.

Zwischen einer 50 und 100 nm dicken Pd-Ni-Schicht bestehen zwar keine signifikanten Unterschiede, aus Gründen der Materialersparnis erweist sich eine Schicht von 50 nm als vorteilhafter.

Auf die Optimierung des Einstrahlwinkels hat das Trägersubstrat einen großen Einfluss und die Untersuchungen müssen für BK7 und SF 11 getrennt durchgeführt werden. Für BK7 werden unter einem Einstrahlwinkel von 75°, für SF11 hingegen bei 56°, die besten Ergebnisse erzielt.

8.2.7 Sensorcharakteristika

Die optimierten Sensoren aus BK7 und SF11 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO₂ und 50 nm Pd-Ni werden analog zu den Sensoren mit einer Zwischenschicht aus Magnesiumfluorid bezüglich der wichtigsten Sensoreigenschaften wie Nachweisgrenze, Auflösungsvermögen, Ansprechzeit und Querempfindlichkeit untersucht.

8.2.7.1 Kalibrierfunktion

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen und des Auflösungsvermögen erfolgt graphisch anhand der in Abb. 8-26 dargestellten Kalibrierkurven, die wie in Kapitel 8.1.9 beschrieben aus den Ansprechkurven auf unterschiedliche H₂-Konzentrationen erstellt werden.

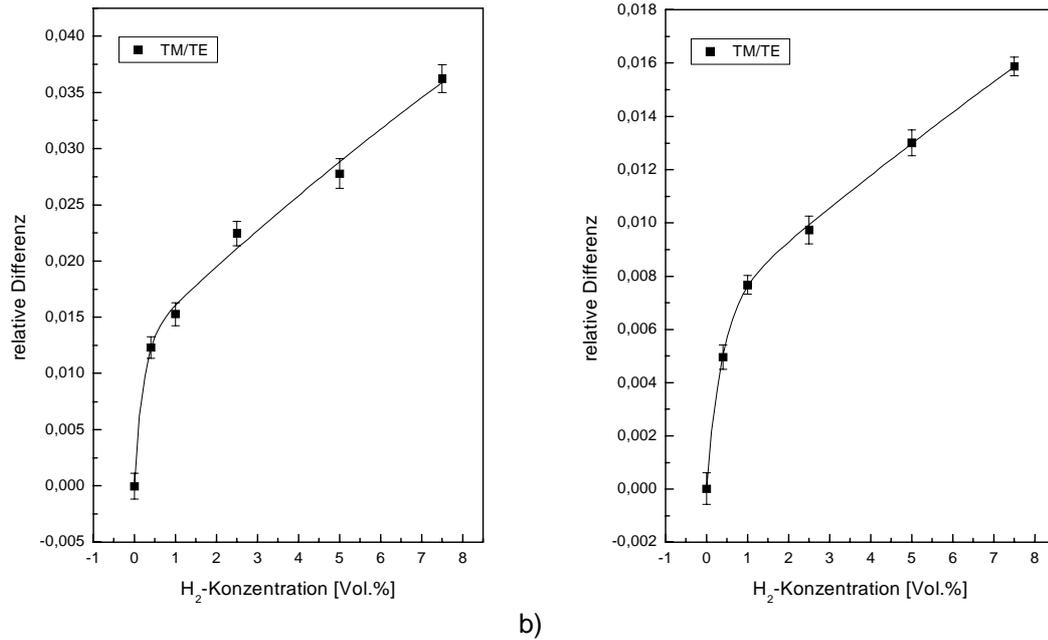


Abb. 8-26. Kalibrierkurven der Sensoren aus a) BK7 und b) SF11 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO₂ und 50 nm Pd-Ni auf unterschiedliche H₂-Konzentrationen bei einer Wellenlänge von 850 nm. Die Einstrahlwinkel betragen für BK7 75° und für SF11 56°. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der 3-fachen Standardabweichung der gebildeten Mittelwerte der Messsignale.

Die Kalibrierkurven werden für beide Substrate in guter Näherung durch eine Funktion der Form

$$S = S_0 + A_1 \left(1 - e^{-c(H_2)/t_1} \right) + A_2 \left(1 - e^{-c(H_2)/t_2} \right)$$

beschrieben. Die Ermittlung der Funktion erfolgt wie in Kapitel Die Regressionsfaktoren betragen für BK7 $R = 0,9955$ und für SF11 $R = 0,9997$.

Diese Funktion gibt den Zusammenhang zwischen dem Sensorsignal S und der H₂-Konzentration $c(H_2)$ wieder und enthält die empirischen Konstanten S_0 , A_1 , A_2 , t_1 und t_2 . In Tabelle 8-16 sind die Werte dieser Konstanten Für die Kalibrierfunktionen der Sensoren aus BK7 und SF11 zusammengefasst.

Tabelle 8-16. Konstanten der Kalibrierfunktionen für Sensoren aus BK7 ($R = 0,9955$) und SF11 ($R = 0,9997$) mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO_2 und 50 nm Pd-Ni. Die Wellenlänge beträgt 850 nm, der Einstrahlwinkel für BK7 75° und für SF11 56° .

	BK7	SF11
S_0	$-1 \times 10^{-5} \pm 0,002$	$4,076 \times 10^{-6} \pm 2,2 \times 10^{-7}$
A_1	$0,101 \pm 0,38$	$6,13 \times 10^{-2} \pm 0,14$
t_1 [Vol.%]	$28,87 \pm 126,8$	$46,43 \pm 118,1$
A_2	$0,013 \pm 0,004$	$6,72 \times 10^{-3} \pm 6,9 \times 10^{-4}$
t_2 [Vol.%]	$0,21 \pm 0,19$	$0,361 \pm 0,066$

8.2.7.2 Nachweisgrenze

Die Bestimmung der unteren Nachweisgrenzen erfolgt graphisch aus Abb. 8-27 unter Berücksichtigung der 3-fachen Standardabweichung des Mittelwertes für das Signal bei 0 Vol.% Wasserstoff.

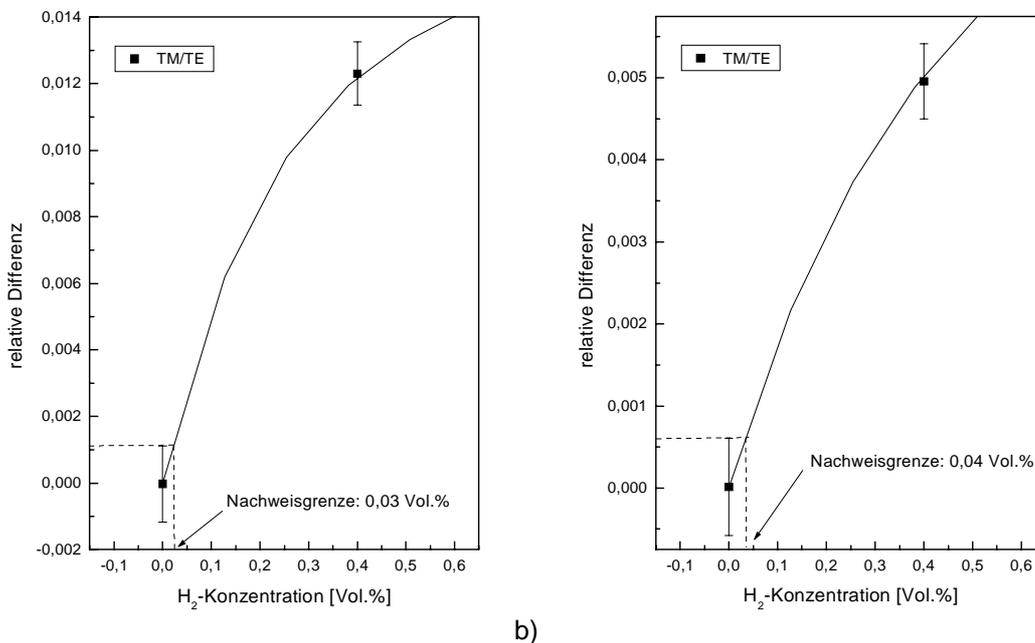
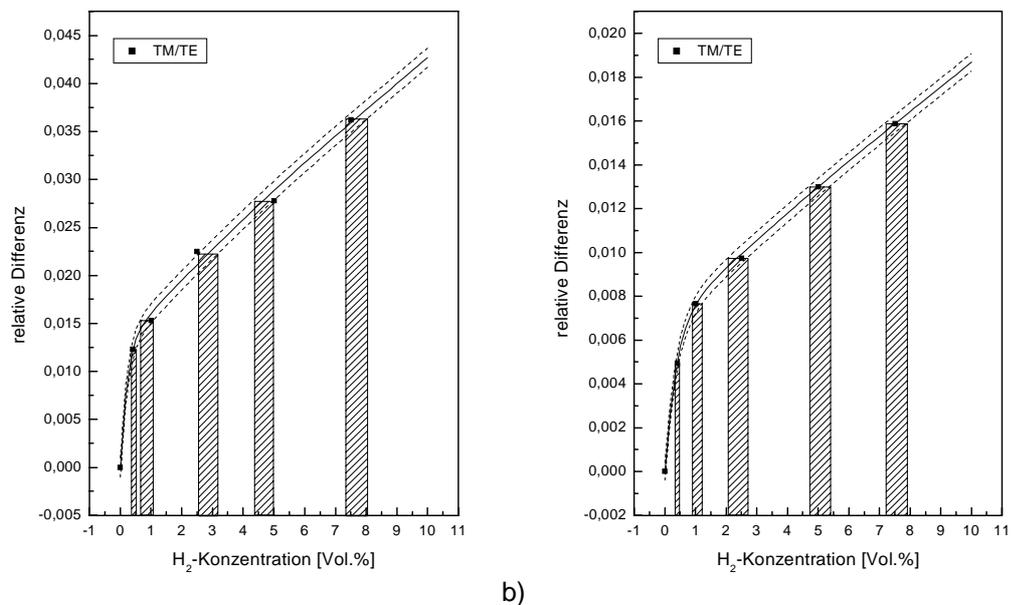


Abb. 8-27. Graphische Methode zur Bestimmung der Nachweisgrenze anhand der Kalibrierfunktion.

Die graphisch ermittelten Nachweisgrenzen betragen für BK7 0,03 Vol.% und für SF11 0,04 Vol.%.

8.2.7.3 Auflösungsvermögen

Die Auflösungsvermögen der Sensoren werden nach der in Kapitel 8.1.9.2 beschriebenen Methode graphisch aus den Kalibrierfunktionen bestimmt und sind in Tabelle 8-17 zusammengefasst.



Die Auflösungen zeigen für BK7 und SF11 eine, aufgrund der nicht linearen Kalibrierfunktion besonders im unteren Konzentrationsbereich, Abhängigkeit von der H₂-Konzentration.

Tabelle 8-17. Auflösung der Sensoren aus BK7 und SF11 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO₂ und 50 nm Pd-Ni bei einer Wellenlänge von 850 nm. Die Einstrahlwinkel betragen für BK7 75° und für SF11 56°.

H ₂ -Konzentration [Vol.%]	Auflösung [Vol.%]	
	BK7	SF11
0,4	± 0,1	± 0,1
1,0	± 0,2	± 0,2
2,5	± 0,3	± 0,3
5,0	± 0,3	± 0,3
7,5	± 0,3	± 0,4

Beide Sensoraufbauten sind in der Lage die eingestellten H₂-Konzentrationen deutlich voneinander zu trennen. Die minimale Auflösung liegt für beide Sensoren bei einer Wasserstoffkonzentration von 0,4 Vol.% bei ± 0,1 Vol.%. Da mit steigenden H₂-Konzentrationen die Kalibrierfunktion flacher verläuft, nimmt das

Auflösungsvermögen ab. Bei einer Konzentration von 7,5 Vol.% zeigt der Sensor aus BK7 mit $\pm 0,3$ Vol.% eine etwas bessere Auflösung gegenüber dem Sensor aus SF11 mit $\pm 0,4$ Vol.%.

8.2.7.4 Ansprechzeiten

Die Ansprechzeiten τ_{95} werden wie in Kapitel 8.1.9.3 beschrieben bestimmt. Da bei gleicher Beschichtung die Ansprechzeit nur von der Gleichgewichtseinstellung in der Pd-Ni-Schicht abhängig ist und nicht von dem Trägersubstrat, erfolgt die Bestimmung exemplarisch für einen Sensor aus BK7. In Tabelle 8-18 sind die Ansprechzeiten für Konzentrationswechsel von 0 Vol.% auf 2,5, 5,0 und 7,5 Vol.% Wasserstoff zusammengestellt. Die Ansprechzeiten wurden bei einer Temperatur von 25 °C bestimmt.

Tabelle 8-18. Ansprechzeiten eines Sensors aus BK7 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO₂ und 50 nm Pd-Ni für Konzentrationswechsel von 0 Vol.% auf 2,5, 5,0 und 7,5 Vol.%.

H ₂ -Konzentration [Vol.%]	Ansprechzeit τ_{95} [s]
2,5	160
5,0	125
7,5	121

Mit zunehmender H₂-Konzentration verkürzen sich die Ansprechzeiten, da hier eine bessere Durchmischung der Analysegas auftritt und sich somit die gewünschte Gaskonzentration schneller in der Messzelle einstellt. Aus diesem Grund sind bei höheren Flussraten eine Abnahme der Ansprechzeit zu beobachten. Aus Sicht des Sensoraufbaus sollte die Strömungsgeschwindigkeit keinen Einfluss auf die Ansprechzeit haben. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hier die Diffusion des Wasserstoffs in das Palladium. Solange sich der Druck in der Messzelle nicht zu stark ändert, sollte die Diffusionsgeschwindigkeit annähernd konstant bleiben.

Da die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden, ist mit temperaturbedingten Änderungen der Ansprechzeit nicht zu rechnen. Soll jedoch über einen weitaus größeren Temperaturbereich gemessen werden, müssen temperaturbedingte Änderungen im Verhalten des Palladium-Wasserstoff Systems berücksichtigt werden.

8.2.7.5 Querempfindlichkeiten

Für die Generierung der Analysephase wurde, wie bei den Sensoren mit einer Zwischenschicht aus MgF_2 , bisher nur reiner, trockener Stickstoff als Trägergas verwendet. Mit Blick auf die Anwendung des Sensors werden auch die Sensoren mit einer Zwischenschicht aus SiO_2 dahingehend untersucht, inwieweit das Messsignal durch die Anwesenheit weiterer Komponenten in einer realen Gasprobe, z.B. Luftfeuchtigkeit oder anderer gasförmiger Bestandteile, beeinflusst wird. In realen Proben könnte vorhandener Sauerstoff zu einer Beeinflussung des Messsignals führen, da dieser an der Palladiumoberfläche mit dem Wasserstoff unter Bildung von Wasser reagieren kann.

Feuchtigkeit

Die Sensoren mit einer Zwischenschicht aus MgF_2 reagieren, wie in Kapitel 8.1.9.4 gezeigt, mit großen Signaländerungen auf Feuchtigkeit. Abb. 8-28 zeigt zum Vergleich das Verhalten eines Sensors aus BK7 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO_2 und 50 nm Pd-Ni beim Wechsel von trockenem Stickstoff auf Stickstoff mit einer relativen Feuchtigkeit von nahezu 100% bei einer Temperatur von 25 °C.

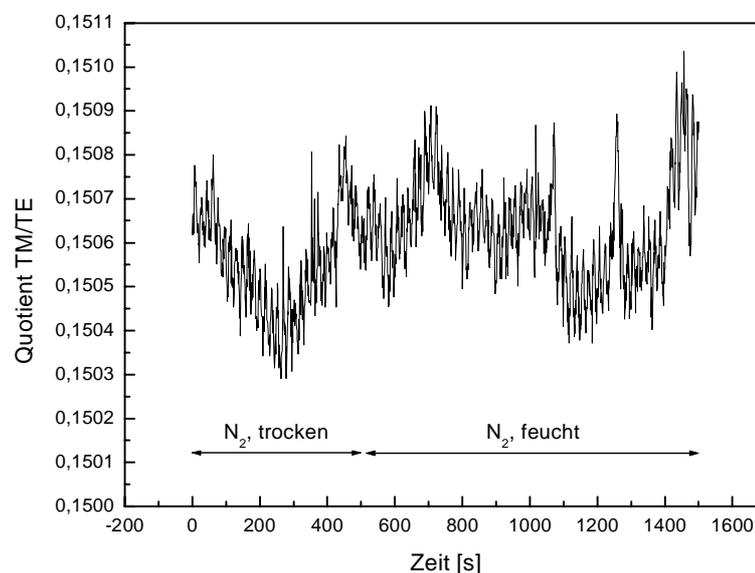


Abb. 8-28. Verhalten eines Sensors aus BK7 mit einer Beschichtung aus 425 nm SiO_2 und 50 nm Pd-Ni beim Wechsel von trockenem Stickstoff auf Stickstoff mit einer relativen Feuchtigkeit von nahezu 100% bei einer Temperatur von 25 °C.

Der Sensor mit einer Zwischenschicht aus SiO_2 zeigt im Vergleich zum MgF_2 keine Signaländerung im Rahmen der Messgenauigkeit beim Wechsel von trockenem auf

mit Feuchtigkeit gesättigten Stickstoff. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Zwischenschicht aus MgF_2 für die Signaländerung aufgrund von Feuchtigkeit verantwortlich ist.

Des Weiteren zeigt dieses Ergebnis, dass eine Pd-Ni-Schicht von 50nm ausreichend ist, um nicht von dem evaneszenten Feld der Plasmawelle durchdrungen zu werden und der Sensor somit nicht auf Änderungen des äußeren Mediums und auf Ablagerungen reagiert. Weiterhin zeigt dieses Ergebnis, dass die optischen Eigenschaften der Pd-Ni-Schicht nicht durch Wasser beeinflusst werden.

Ferner wird untersucht, ob die Anwesenheit von Wasser einen Einfluss auf die Detektion von Wasserstoff hat. Hierzu sind in Abb. 8-29 die relativen Signaländerungen für trockene und feuchte Analysegease (relative Feuchtigkeit nahezu 100 % bei 25 °C) auf unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen gegenübergestellt.

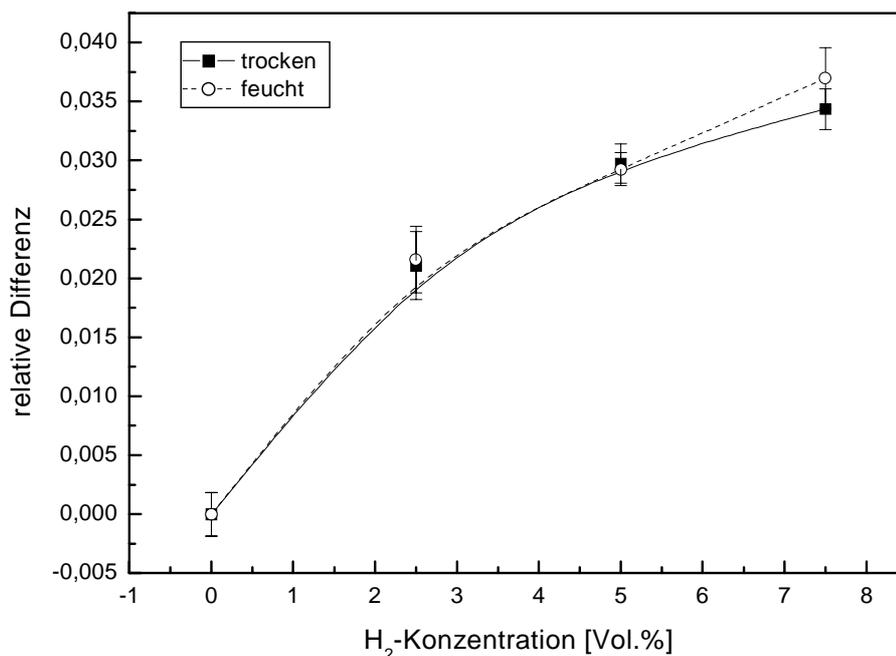


Abb. 8-29. Vergleich der relativen Signaländerungen des Quotienten TM/TE eines Sensors aus BK7 mit einer Beschichtung aus 425 SiO_2 und 50 nm Pd-Ni für trockene und feuchte Analysegease (relative Feuchtigkeit ca. 100% bei 25°C) auf unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen.

Tabelle 8-19 zeigt eine Gegenüberstellung der prozentualen Signaländerungen für trockene und bei 25 °C mit Feuchtigkeit gesättigte Gase.

Tabelle 8-19. Gegenüberstellung der prozentualen Signaländerungen für trockene und bei 25 °C mit Feuchtigkeit gesättigten Gase.

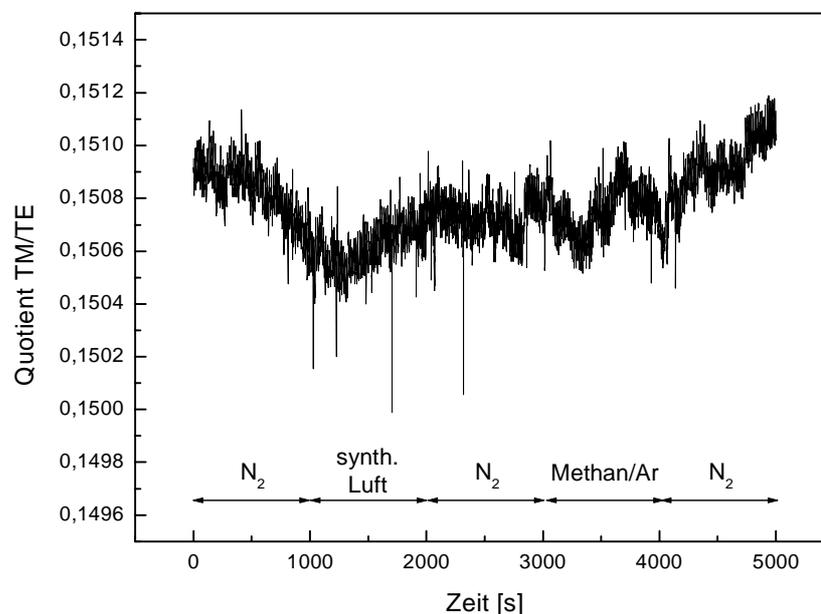
H ₂ -Konzentration [Vol.-%]	Signaländerung [%]	
	trocken	feucht
2,5	2,1 ± 0,3	2,1 ± 0,3
5	3,0 ± 0,2	2,9 ± 0,1
7,5	3,5 ± 0,2	3,7 ± 0,3

Die Anwesenheit von Feuchtigkeit hat keinen Einfluss auf das Detektionsvermögen von Wasserstoff. Die relativen Änderungen sind für trockene und feuchte Gase im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.

Einfluss unterschiedlicher Gase

Reale Proben bestehen in den meisten Fällen aus einem Gemisch unterschiedlicher Gase. Um eine genaue Messung der H₂-Konzentration gewährleisten zu können, muss sichergestellt werden, dass diese Gase keinen Einfluss auf das Messsignal haben und so zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen.

In Abb. 8-30 ist die Ansprechkurve des Sensors aus BK7 gegenüber Stickstoff, synthetischer Luft und 10 % Methan in Argon dargestellt.

**Abb. 8-30.** Ansprechkurve eines Sensors aus BK7 auf Stickstoff, synthetische Luft und 10 % Methan in Argon.

Ein Wechsel von Stickstoff auf synthetische Luft bzw. 10 % Methan in Argon führen im Rahmen der Messgenauigkeit zu keiner Veränderung des Sensorsignals. Für

praktische Anwendungen ist gerade die Unabhängigkeit gegenüber des in synthetischer Luft vorhandenen Sauerstoffs und des H₂-haltigen Methans von Bedeutung und konnte hiermit sehr einfach und eindrucksvoll dargestellt werden.

8.2.7.6 Temperaturverhalten

Ein weiterer Faktor, der zu Veränderungen bzw. zu Verfälschung der Messergebnisse führt, ist die Temperaturabhängigkeit des Messsignals. Durch die Bestimmung des Temperaturverhaltens der Sensoren soll die Temperaturabhängigkeit des Messsignals rechnerisch kompensiert werden, so dass auf eine Temperierung des Sensors verzichtet werden kann. Zur Aufnahme der Temperatur ist in der Messzelle ein Temperatursensor integriert.

Abb. 8-31 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Quotienten T_M/TE über einen Temperaturbereich von 20 °C bis 28 °C (a). Die Ermittlung der Temperaturfunktion erfolgt aus der Auftragung des Messsignals gegen die Temperatur (b).

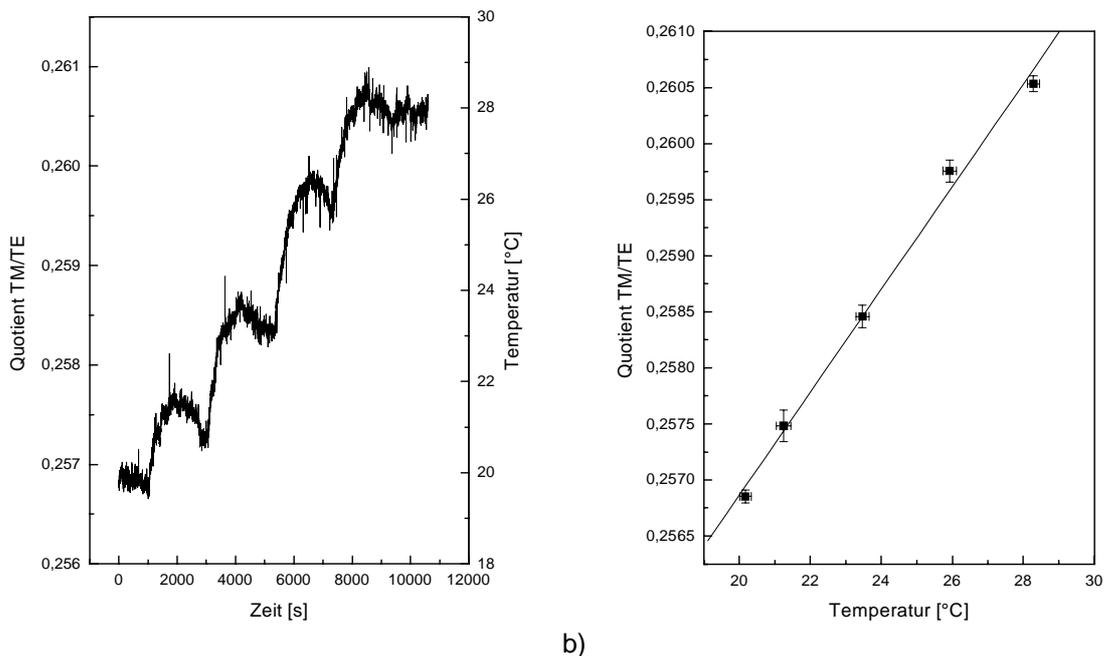


Abb. 8-31. a) Temperaturverhalten des Quotienten T_M/TE über einen Temperaturbereich von 20 °C bis 28 °C. b) Auftragung des Messsignals gegen die Temperatur zur Ermittlung der Temperaturfunktion.

Die Temperaturabhängigkeit des Messsignals kann durch eine lineare Funktion beschrieben werden. Die Kompensation des Temperatureinflusses erfolgt durch eine Normierung des Messsignals S auf eine Temperatur von 25 °C nach Gl. 8-1.

$$S_{25^{\circ}\text{C}} = S - (B \cdot (T - 298,15)) \quad \text{Gl. 8-1}$$

In dieser Gleichung beschreibt T [K] die aktuelle Temperatur in der Messzelle. Die Konstante B beträgt $4,5 \cdot 10^{-4} \pm 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und entspricht der Steigung der linearen Temperaturabhängigkeit des Messsignals.

In Abb. 8-32 sind der Originalquotient des Messsignals und der temperaturkompensierte Quotient gegen die Temperatur aufgetragen.

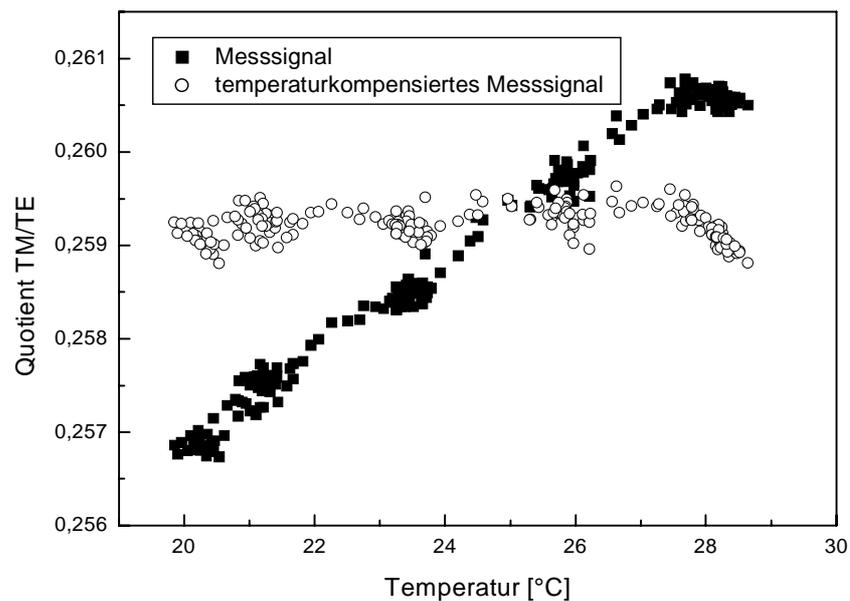


Abb. 8-32. Vergleich zwischen gemessenen und temperaturkompensiertem Quotienten TM/TE .

Eine Temperaturerhöhung von 8 °C bewirkt einen Anstieg des Quotienten um 0,004 Einheiten. Bezogen auf eine H_2 -bedingte Signaländerung würde diese Änderung einer Konzentration von ca. 5,0 Vol.% entsprechen.

Durch die Normierung des Signals auf 25 °C kann die temperaturbedingte Änderung des Quotienten TM/TE auf 0,001 Einheiten reduziert werden. Dies entspricht nur noch einer H_2 -Konzentration von 0,2 Vol.%.

Die mathematische Kompensation bietet somit eine einfache Methode zur Unterdrückung temperaturbedingter Signaländerungen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erfolgreich die Grundlagen für einen neuartigen, optischen, explosionsgeschützten Wasserstoffsensoren für Konzentrationen im Bereich der unteren Explosionsgrenze von 4 Vol.% auf Basis der Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie entwickelt. Hierbei wurde der Einfluss von Wasserstoff auf die Anregung von Plasmawellen in Palladium gezielt ausgenutzt.

Die Entwicklung der Grundlagen erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurden durch theoretische Berechnungen mögliche Sensordesigns erarbeitet und hergestellt. Anschließend erfolgte eine experimentelle Charakterisierung der Sensoren. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der einzelnen Teilbereiche vorgestellt.

- *Theoretische Betrachtung möglicher Sensordesigns*

Zielsetzung der Arbeit war zunächst die theoretische Betrachtung der Anregung von Plasmawellen in Palladium. Die Optimierung möglicher Sensoraufbauten erfolgte anhand von Berechnungen mit Hilfe eines Simulationsprogramms.

Es konnte aufgezeigt werden, dass unter Berücksichtigung der optischen Eigenschaften des Palladiums und der physikalischen Randbedingungen für die Anregung von Plasmawellen (z.B. Totalreflexion) prinzipiell eine Anregung von Plasmawellen in Palladium möglich ist.

In weiterführenden Berechnungen wurden die zwei möglichen Konfigurationen des ATR-Kopplers von Kretschmann und Otto genauer betrachtet. Hierbei wurde nachgewiesen, dass die Kretschmann-Konfiguration nicht für die Anregung von Plasmawellen in Palladium geeignet ist, da es an der Grenzfläche Prisma/Palladium zu keiner Totalreflexion des Anregungslichtes kommt. Für die Schichtfolge Gold/Palladium konnte berechnet werden, dass die Anregung immerhin theoretisch möglich ist. In der Praxis bringt diese Schichtfolge aber Probleme mit sich, da der Einfluss intermetallischer Wechselwirkungen auf die Plasmawellen nicht vorhergesagt werden kann.

Das wichtigste Ergebnis der Berechnungen war, dass die Verwendung der Otto-Konfiguration eine Anregung von Plasmawellen in Palladium erlaubt. Mit Hilfe des Simulationsprogramms konnten die Reflexionsgrade der mehrschichtigen Sensoraufbauten berechnet und bezüglich Material, Abfolge und Dicke der einzelnen Schichten sowie Wellenlänge und Einstrahlwinkel des Anregungslichts optimiert werden. Durch den Einsatz der niederbrechenden, dielektrischen Feststoffe Magnesiumfluorid und Siliziumdioxid konnte der Luftspalte in der Otto-Konfiguration ersetzt werden, wodurch die Herstellung der Sensoren stark vereinfacht wurde.

- *Experimentelle Charakterisierung der Sensoren*

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Sensoren hergestellt und charakterisiert. Es erfolgte ein Vergleich der experimentellen Daten mit den berechneten Ergebnissen.

Die experimentellen Ergebnisse für Sensoren in der Kretschmann-Konfiguration mit einer Beschichtung aus Palladium bestätigten die Ergebnisse der Berechnungen, dass in dieser Konfiguration eine Anregung von Plasmawellen nicht möglich ist. Beide Polarisierungen zeigten annähernd die gleichen wasserstoffabhängigen Signaländerungen. Daraus konnte gefolgert werden, dass sie nicht auf eine Anregung von Plasmawellen, sondern vielmehr auf eine wasserstoffabhängige Veränderung des Reflexionsverhaltens des Palladiums zurückzuführen sind. In Sensoren mit der Schichtfolge Gold/Palladium konnten, wie anhand der Berechnungen vorhergesagt, Plasmawellen angeregt werden. Die Signaländerungen reichten jedoch nicht aus, um Konzentrationsänderungen von 2,5 Vol.% Wasserstoff unterscheiden zu können.

Wie nach den Ergebnissen der Simulationen zu erwarten war, konnte die Anregung von Plasmawellen unter Verwendung der Otto-Konfiguration ermöglicht werden. Die mit Hilfe des Simulationsprogramms berechneten Reflexionsgrade stimmten gut mit den experimentellen Daten der Sensoren überein.

Es konnte demonstriert werden, dass durch die getrennte Detektion von TM und TE der TE-polarisierte Anteil als Referenz genutzt werden kann. Da mit TE-polarisiertem Licht keine Plasmawellen angeregt werden können und es somit keine H₂-abhängigen Änderungen zeigte, konnten systembedingte Signaländerungen auf einfache Weise durch Bildung des Quotienten TM/TE korrigiert werden.

Die Sensoren mit einer Zwischenschicht aus Magnesiumfluorid zeigten eine gute Reaktion auf unterschiedliche Wasserstoffkonzentrationen. Durch die Optimierung der Schichtdicken, der Wellenlänge und des Einstrahlwinkels wurde eine Nachweisgrenze von 0,4 Vol.% erzielt. Die Auflösung lag für den

Konzentrationsbereich von 0-3 Vol.% bei $\pm 0,3$ Vol.% und für den Konzentrationsbereich von 3-7,5 Vol.% bei $\pm 0,7$ Vol.%.

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Sensoren stark auf Feuchtigkeit reagieren. Die durch mit Feuchtigkeit gesättigtem Stickstoff hervorgerufene Signaländerung reicht aus, um ein von 2,5 Vol.% Wasserstoff erzeugtes Signal aufzuheben. Ursache für die Empfindlichkeit auf Feuchtigkeit ist das hydrophile Verhalten des Magnesiumfluorids.

Der Feuchtigkeitseinfluss konnte erfolgreich durch den Einsatz von Siliziumdioxid als Zwischenschicht eliminiert werden. Des Weiteren konnte gegenüber den Sensoren mit einer Magnesiumfluoridschicht die Nachweisgrenze auf 0,04 Vol.% und die minimale Auflösung auf $\pm 0,4$ Vol.% weiter verbessert werden.

Die Untersuchung der Querempfindlichkeiten ergab außerdem keine Abhängigkeiten zu andern Gasen wie z.B. Sauerstoff oder Methan, die zu Reaktionen auf der Palladiumoberfläche führen können.

Darüber hinaus konnte demonstriert werden, dass temperaturbedingte Signaländerungen mathematisch kompensiert werden können. Eine Temperaturerhöhung von 8°C verursachte eine Signaländerung, die einer Wasserstoffkonzentration von 5 Vol.% entspricht. Durch die Normierung des Signals auf 25 °C konnte diese Signaländerung soweit reduziert werden, dass sie unterhalb der Auflösung des Sensors liegt.

Insgesamt zeigen die Sensoren mit einer Beschichtung aus Siliziumdioxid und Palladium ein sehr gutes Verhalten bei der Messung von Wasserstoff, das für eine Überwachung der unteren Explosionsgrenze von 4 Vol.% ausreichend ist. Durch die Nutzung des TE-polarisierten Lichtanteils als interne Referenz und der Möglichkeit der mathematischen Kompensation von Temperatureffekten ist ein Potential für einen Wasserstoffsensoren geschaffen worden, auf das aufgebaut werden kann und Wasserstoffsensoren auf Basis der Oberflächen-Plasmawellen-Resonanz-Spektroskopie bis zur Marktreife entwickelt werden können.

Ausblick

Aufbauend auf die gezeigten Ergebnisse wird sich die zukünftige Forschung auf diesem Gebiet auf die Suche nach Alternativmaterialien, sowohl für die Zwischenschicht als auch für die Metallschicht konzentrieren. Im Bereich der Metallschicht sollten weitere Metall-Wasserstoff Systeme wie z.B. Wolframoxid oder Yttriumhydrid bezüglich eines möglichen Einsatzes untersucht werden. Eventuell kann sogar unter Verwendung eines anderen Metalls auf die Zwischenschicht

verzichtet werden. Für die Zwischenschicht sollten sehr niederbrechende Materialien gesucht werden, da diese zu schärferen Resonanzminima führen. Diese Entwicklungen können, wie gezeigt, sehr gut durch das Simulationsprogramm unterstützt werden.

Ein Ansatzpunkt für die Verbesserung der in dieser Arbeit vorgestellten Sensoren ist eine weitere Feinoptimierung der Sensorparameter wie Schichtdicken, Wellenlängen und Einstrahlwinkel. Des Weiteren sollten die mit dem planaren Aufbau gewonnen Erkenntnisse auf einen faseroptischen Aufbau übertragen werden.

Ferner sollte untersucht werden, ob durch die Wahl geeigneter Metalle der Einsatzbereich des Sensor auf weiterer Gase ausgeweitet werden könnte.

Ein abschließender Punkt nachfolgender Arbeiten ist die Optimierung und Miniaturisierung von Optik und Elektronik auf eine kompakte, markttaugliche Form.

10 Anhang

10.1 Abkürzungsverzeichnis

ε	Dielektrizitätskonstante
ε''	Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten
ω	Kreisfrequenz/Winkelgeschwindigkeit
μ	magnetische Permeabilität
ε'	Realteil der Dielektrizitätskonstanten
λ	Wellenlänge
μ_0	magnetische Permeabilität des Vakuums
τ_{95}	95%-Ansprechzeit
λ_P	Wellenlänge der Plasmawelle
$\theta_{\text{Res},i}$	Resonanzwinkel des eingestrahnten Lichts
θ_{Ti}	kritischer Winkel des eingestrahnten Lichts für Totalreflexion
Å	Angström
Abb.	Abbildung
Atm.	Atmosphären
ATR	Attenuated Total Reflection
bzw.	beziehungsweise
c	Licht-/ Phasengeschwindigkeit
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
cm	Zentimeter
CMOS	complementary metaloxid semiconductor
d	Dicke
d.h.	das heißt
D_0	Systemdeterminante
DR	Dispersionsrelation
E	Feldstärke des elektrischen Feldes
f	Brennweite
Fa.	Firma
FET	Feld Effekt Transistor
FTA	Flammentemperaturanalyse
H	Feldstärke des magnetischen Feldes
h	Stunde
H_2	Wasserstoff (molekular)
Im	Imaginärteil
k''	Imaginärteil der Vektorkomponenten
K	Kelvin

k'	Realteil der Vektorkomponenten
k_x	x-Komponente des Wellenvektors \vec{k}
k_z	z-Komponente des Wellenvektors \vec{k}
L	Ausbreitungslänge der Plasmawelle in x-Richtung
LED	Licht-emittierende Diode (Leuchtdiode)
M Ω	Megaohm
MgF ₂	Magnesiumfluorid
mm	Millimeter
n	Brechungsindex
Ni	Nickel
nm	Nanometer
p	Druck
Pd	Palladium
r	Amplitudenreflexionskoeffizient
R	Reflexionsgrad
R	Regressionsfaktor
Re	Realteil
s	Sekunde
S	Sensorsignal
sccm	Standard Kubikzentimeter
SiO ₂	Siliziumdioxid
t	Amplitudentransmissionskoeffizient
T	Transmissionsgrad
t	Zeit
TE	transversal elektrisch
TM	transversal magnetisch
UEG	untere Explosionsgrenze
Vol.-%	Volumenprozent
z	Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in z-Richtung
z.B.	zum Beispiel
W	Verhältnis $ e' / e'' $

10.2 Geräte

Geräte	Typ/Hersteller
3-Wege-Hähne	Whity
A/D-Wandlerkarte	DAS1800HR-DA, Keithley
Aufdampfanlage	Univex 300, Leybold-Heraeus
Auswerteelektronik	M. Schmitz, ICB
BK7-Glasprisma	Hellma Optik
BK7-Wafer	Plan Optik
Blende	Linos/Spindler & Hoyer
Elektronische Bauteile	RS Components, Conrad Elektronik, Farnell Elektronik, Reichelt Elektronik
Gehäuse	RS Components
Heizmatte	RS Components
InGaAs-Photodioden	C30641, EG&G
Langpassfilter	RG715, Schott
LED 665 nm	Laser Components
LED 950nm	Hamamatsu
LED, 1300 nm	EQ6-1300, OECA
LED, 850 nm	RS Components
LED-Steuerung	M. Schmitz, ICB
Linsen	Linos/Spindler & Hoyer
Messapparatur	Ulrich Kunz in Zusammenarbeit mit der Werkstatt des Anorganisch-Chemischen Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
Messzelle	Werkstatt des Anorganisch-Chemischen Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
Molybdän-Tiegel	Balzers
Oberflächenprofilometer	Tencor P2, Tencor Instruments (USA)
Optische Bank	OWIS
PE-CVD-Anlage	STS (England)
Plasmaverascher	TePla 300E, TePla
Schwebekörper-Durchflussmesser	Alborg, Analyt GmbH
Schwingquarz-Messgerät	Inficon XTC, , Leybold-Heraeus
SF11-Wafer	Guinchard, Optical Glas Switzerland
Si-Photodioden	S1227-66BR, Hamamatsu
Sputter-Anlage	Alcatel
Temperaturregelung	CAL 9400, CAL Controls, Hitching (England)
Temperatursensor	Typ K, RS Elektronik
Ultraschallbad	Sonor

Geräte	Typ/Hersteller
Wafersäge	DAD 320, Disco (Japan)
Wolfram-Schiffchen	Balzers
Wollaston-Prisma	Linos/Spindler & Hoyer

Software	
Programme zur Datenerfassung unter Testpoint	M. Schmitz, ICB
Simulationsprogramm unter MathCad	P. Bolsmann, ICB erweitert auf Palladium: M. Schmitz

10.3 Chemikalien

Chemikalien	Typ/Hersteller
Argon 4.6	Linde
Argon/Methan 90/10	Linde
Chrom-Tabletten 99,6%	Balzers
DeContam	Heraeus
Distickstoffoxid	PraxAir
Helium 5.0	Lind
Immersionsöl, n = 1,518	Leica
Kapton Klebeband	RS Comonents
Magnesiumfluorid-Granulat 3n 99,95 % (2,5-4 mm)	Leibold
Nickel-Pulver 4n	Balzers
Palladium-Draht 3n (1mm)	Balzers
Quarz-Granulat 3n 99.95 % (2-3 mm)	Leibold
Silan	Messer-Griesheim
Stickstoff 5.0	Linde
synthetische Luft 5.0	Linde
Wasserstoff 5.0	Linde

10.4 Volumenströme der Durchflussmesser

Messrohr für Stickstoff: 012-10 mit Saphir-Schwebekörper

Messrohr für Wasserstoff: 042-07 mit Glas-Schwebekörper

Skala [mm]	N ₂ [ml/min]	H ₂ [ml/min]	Skala [mm]	N ₂ [ml/min]	H ₂ [ml/min]	Skala [mm]	N ₂ [ml/min]	H ₂ [ml/min]
0,5	15,6	-	22,5	73,0	2,87	44,5	181,1	6,13
1	16,3	-	23	75,0	2,95	45	184,1	6,21
1,5	16,9	-	23,5	77,0	3,02	45,5	187,0	6,29
2	17,6	-	24	79,0	3,09	46	189,9	6,37
2,5	18,3	0,10	24,5	81,0	3,16	46,5	192,9	6,45
3	19,1	0,16	25	83,1	3,23	47	195,9	6,53
3,5	19,9	0,23	25,5	85,2	3,30	47,5	198,9	6,61
4	20,7	0,30	26	87,3	3,37	48	201,9	6,69
4,5	21,6	0,37	26,5	89,4	3,45	48,5	205,0	6,76
5	22,5	0,44	27	91,6	3,52	49	208,0	6,84
5,5	23,4	0,51	27,5	93,7	3,59	49,5	211,1	6,93
6	24,3	0,58	28	95,9	3,66	50	214,2	7,01
6,5	25,3	0,65	28,5	98,2	3,73	50,5	217,3	7,09
7	26,3	0,72	29	100,4	3,81	51	220,4	7,17
7,5	27,4	0,78	29,5	102,7	3,88	51,5	223,5	7,25
8	28,5	0,85	30	105,0	3,95	52	226,6	7,33
8,5	29,6	0,92	30,5	107,3	4,02	52,5	229,8	7,41
9	30,8	0,99	31	109,7	4,10	53	233,0	7,49
9,5	31,9	1,06	31,5	112,1	4,17	53,5	236,2	7,58
10	33,1	1,13	32	114,5	4,24	54	239,4	7,66
10,5	34,4	1,20	32,5	116,9	4,32	54,5	242,6	7,74
11	35,7	1,27	33	119,3	4,39	55	245,8	7,83
11,5	37,0	1,34	33,5	121,8	4,46	55,5	249,1	7,91
12	38,3	1,41	34	124,3	4,54	56	252,3	7,99
12,5	39,7	1,47	34,5	126,8	4,61	56,5	255,6	8,08
13	41,1	1,54	35	129,3	4,69	57	258,9	8,16
13,5	42,5	1,61	35,5	131,8	4,76	57,5	262,2	8,25
14	43,9	1,68	36	134,4	4,84	58	265,5	8,33
14,5	45,4	1,75	36,5	137,0	4,91	58,5	268,8	8,42
15	46,9	1,82	37	139,6	4,99	59	272,1	8,50
15,5	48,5	1,89	37,5	142,2	5,06	59,5	275,5	8,59
16	50,1	1,96	38	144,9	5,14	60	278,8	8,67
16,5	51,7	2,03	38,5	147,6	5,21	60,5	282,2	8,76
17	53,3	2,10	39	150,3	5,29	61	285,6	8,85
17,5	54,9	2,17	39,5	153,0	5,36	61,5	289,0	8,93
18	56,6	2,24	40	155,7	5,44	62	292,4	9,02
18,5	58,3	2,31	40,5	158,5	5,52	62,5	295,8	9,11
19	60,1	2,38	41	161,2	5,59	63	299,2	9,19
19,5	61,8	2,45	41,5	164,0	5,67	63,5	302,6	9,28
20	63,6	2,52	42	166,8	5,75	64	306,1	9,37
20,5	65,5	2,59	42,5	169,6	5,82	64,5	309,5	9,46
21	67,3	2,66	43	172,5	5,90	65	313,0	9,55
21,5	69,2	2,73	43,5	175,4	5,98			
22	71,1	2,80	44	178,2	6,05			

10.5 Winkelkorrektur für die SF11-Sensoren auf einem BK7-Prisma

Die Berechnung der Winkel im SF11-Chip werden nach dem Brechungsgesetz [45]

$$n_{\text{SF11}} \cdot \sin \theta_{\text{SF11}} = n_{\text{BK7}} \cdot \theta_{\text{BK7}}$$

berechnet.

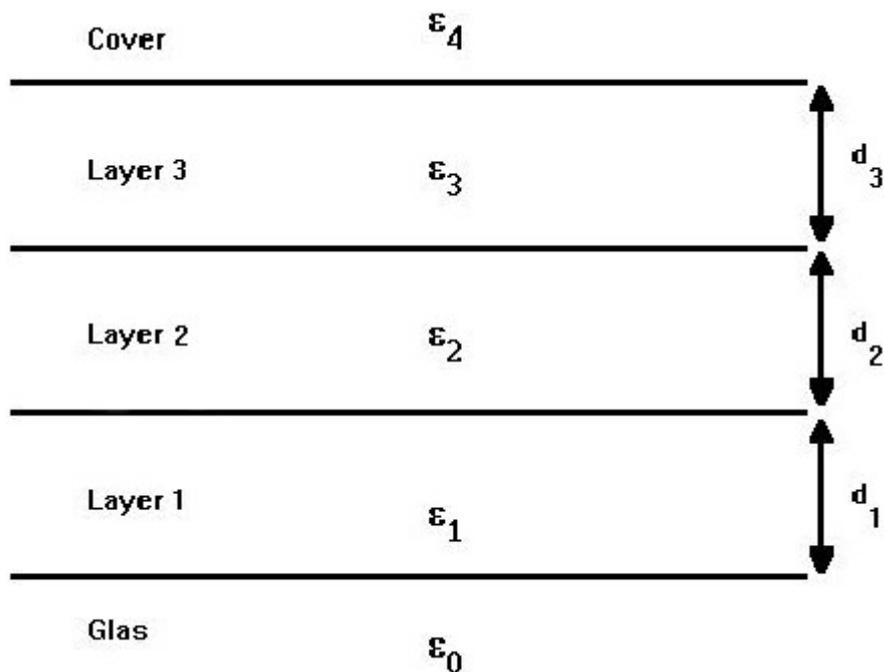
Einstrahlwinkel in BK7-Prisma	Winkel im SF 11-Chip	Einstrahlwinkel in BK7-Prisma	Winkel im SF 11-Chip
35	29,4	61	48,5
36	30,2	62	49,1
37	31,0	63	49,8
38	31,8	64	50,4
39	32,6	65	50,9
40	33,4	66	51,5
41	34,2	67	52,1
42	35,0	68	52,6
43	35,8	69	53,1
44	36,5	70	53,6
45	37,3	71	54,1
46	38,0	72	54,6
47	38,8	73	55,0
48	39,5	74	55,4
49	40,3	75	55,8
50	41,0	76	56,2
51	41,7	77	56,6
52	42,5	78	56,9
53	43,2	79	57,2
54	43,9	80	57,5
55	44,6	81	57,8
56	45,3	82	58,0
57	45,9	83	58,2
58	46,6	84	58,4
59	47,3	85	58,6
60	47,9		

10.6 Simulationsprogramm

Mathcad-Programm zur Berechnung der Reflexionsgleichung an einem planaren 5-schichtigen Aufbau:

Layer 0 (Glas) / Layer1 / Layer2 / Layer3 / Cover

Aufbau und Anordnung der Schichten:



Die Layer 1 und 3 können ein und aus geschaltet werden. So ist es möglich von der einfachen dreischichtigen Anordnung bis hin zum komplexeren fünfschichtigen Aufbau umzuschalten.

Wellenlänge des Lichts: $\lambda := 950 \text{ nm}$

Dielektrikfunktion von Glas:

Die Dielektrikfunktion des verwendeten Prismas wird wie folgt beschrieben:

$$n_{\text{Quarz}}(\lambda) := \sqrt{\frac{0.6961663\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0684043 \cdot 1000^2} + \frac{0.4079426\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1162414 \cdot 1000^2} + \frac{0.8974794\lambda^2}{\lambda^2 - 9.896161 \cdot 1000^2} + 1}$$

Quarz

(für $\lambda=400-1600\text{nm}$)

$$n_{\text{BK7}}(\lambda) := 4.44 \cdot 10^{-20} \cdot \lambda^6 - 3.66 \cdot 10^{-16} \cdot \lambda^5 + 1.21 \cdot 10^{-12} \cdot \lambda^4 - 2.05 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda^3 + 1.89 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^2 - 9.20 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda + 1.70 \quad \dots \text{BK7}$$

(für $\lambda=400-1600\text{nm}$)

$$n_{\text{LiNbO}_3}(\lambda) := \sqrt{4.9048 + \frac{0.11768}{\lambda^2 \cdot 10^{-6}} - 0.027169 \lambda^2 \cdot 10^{-6}} \quad \text{LiNbO}_3$$

(für $\lambda=400-1600\text{nm}$)

$$n_{\text{SF11}}(\lambda) := 1.73461 + 0.05625e^{\left(\frac{\lambda - 404.25463}{153.43052}\right)} + 0.04098e^{\left(\frac{\lambda - 404.25463}{856.13405}\right)} + 0.01058e^{\left(\frac{\lambda - 404.25463}{39.15335}\right)} \quad \text{SF11}$$

(für $\lambda=400-1600\text{nm}$)

$$n_{\text{Si}}(\lambda) := 3.42884 + 0.06148e^{\left(\frac{\lambda - 1186.50095}{364.19894}\right)} + 0.03157e^{\left(\frac{\lambda - 1186.50095}{1210.07224}\right)} + 0.00213e^{\left(\frac{\lambda - 1186.50095}{237.68903}\right)} \quad \text{Si}$$

(für $\lambda=1200-1600\text{nm}$)

$$n_{\text{MgF}_2}(\lambda) := -2.14633 \cdot 10^{-17} \cdot \lambda^5 + 1.26595 \cdot 10^{-13} \cdot \lambda^4 - 2.97095 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^3 + 3.48413 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda^2 - 2.1093 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda + 1.42808 \quad \text{MgF}_2$$

(für $\lambda=400-1600\text{nm}$)

Dielektrikfunktion für Palladium:

Funktion ermittelt aus Kurvenfit über diskrete Werte aus D.W. Lynch / W.R. Hunter für den

Wellenlängenbereich von 460-1600nm

Realteil Palladium:

$$\varepsilon_{\text{Rpd}}(\lambda) := -5.77764 \cdot 10^{-12} \cdot \lambda^4 + 1.54838 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^3 + -2.49545 \cdot 10^{-5} \cdot \lambda^2 + -0.01826 \lambda + 3.42667$$

Imaginärteil Palladium:

$$\varepsilon_{\text{Ipd}}(\lambda) := 8.7302246 \cdot 10^{-17} \cdot \lambda^6 + (-4.6531652) \cdot 10^{-13} \cdot \lambda^5 + 9.7970271 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^4 + (-1.0432933) \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^3 + 6.0070832 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^2 + (-0.1476959) \cdot \lambda + 16.865648$$

$$\varepsilon_{2\text{pd}}(\lambda) := \varepsilon_{\text{Rpd}}(\lambda) + j \cdot \varepsilon_{\text{Ipd}}(\lambda)$$

Dielektrikfunktion für Nickel:

Funktion ermittelt aus Kurvenfit über diskrete Werte aus D.W. Lynch / W.R. Hunter für den

Wellenlängenbereich von 250-1650nm

Realteil Nickel:

$$\varepsilon_{\text{Rni}}(\lambda) := 1.13267 \cdot 10^{-13} \cdot \lambda^5 + (-5.42341) \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^4 + 9.54993 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda^3 + (-7.67885) \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^2 + 0.25588 \lambda + (-30.73473)$$

Imaginärteil Nickel:

$$\varepsilon_{\text{Ini}}(\lambda) := (-3.44795) \cdot 10^{-14} \cdot \lambda^5 + 2.00822 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^4 + (-4.34499) \cdot 10^{-7} \cdot \lambda^3 + 4.35103 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^2 + (-0.16631) \cdot \lambda + 27.43009$$

$$\varepsilon_{2\text{ni}}(\lambda) := \varepsilon_{\text{Rni}}(\lambda) + j \cdot \varepsilon_{\text{Ini}}(\lambda)$$

Dielektrikfunktion für Gold:(für $\lambda=400\text{--}1600\text{nm}$)**Realteil Gold:**

$$\varepsilon_{\text{Rau}}(\lambda) := -3.7766510^{-11} \cdot \lambda^4 + 1.8819410^{-7} \cdot \lambda^3 + -3.6018810^{-4} \cdot \lambda^2 + 0.193757\lambda + -31.486\text{e}$$

Imaginärteil Gold:

$$g_{\text{au}}(\lambda) := -7.9901710^{-13} \cdot \lambda^6 + 2.1068610^{-9} \cdot \lambda^5 + -2.2817710^{-6} \cdot \lambda^4 + 1.2988210^{-3} \cdot \lambda^3 + -0.409857\lambda^2 \dots$$

$$+ 67.9959\lambda + -4627$$

$$f_{\text{au}}(\lambda) := 8.1850810^{-17} \cdot \lambda^6 + -5.89868710^{-13} \cdot \lambda^5 + 1.7311\cdot 10^{-9} \cdot \lambda^4 + -2.6471\cdot 10^{-6} \cdot \lambda^3 + 2.2304510^{-3} \cdot \lambda^2 \dots$$

$$+ -0.977162\lambda + 174.121$$

$$\varepsilon_{\text{Iau}}(\lambda) := \text{wenn}(\lambda \leq 500, g_{\text{au}}(\lambda), f_{\text{au}}(\lambda))$$

(<= 500 nm)

$$\varepsilon_{2\text{au}}(\lambda) := \varepsilon_{\text{Rau}}(\lambda) + j \cdot \varepsilon_{\text{Iau}}(\lambda)$$

Dielektrikfunktion für Silber:**Realteil Silber:**

$$\varepsilon_{\text{Rag}}(\lambda) := -2.2181510^{-11} \cdot \lambda^4 + 1.0315410^{-7} \cdot \lambda^3 + -1.9924410^{-4} \cdot \lambda^2 + 0.0821965\lambda + -10.729\text{e}$$

Imaginärteil Silber:

$$\varepsilon_{\text{Iag}}(\lambda) := -6.0689910^{-18} \cdot \lambda^6 + 4.7569110^{-14} \cdot \lambda^5 + -1.4644510^{-10} \cdot \lambda^4 + 2.2363210^{-7} \cdot \lambda^3 \dots$$

$$+ -1.701810^{-4} \cdot \lambda^2 + 0.062603\lambda + -8.12804$$

$$\varepsilon_{2\text{ag}}(\lambda) := \varepsilon_{\text{Rag}}(\lambda) + j \cdot \varepsilon_{\text{Iag}}(\lambda)$$

Dielektrikfunktion für Platin:(für $\lambda=250\text{--}1400\text{nm}$)**Realteil Platin:**

$$\varepsilon_{\text{Rpt}}(\lambda) := -1.5830210^{-11} \cdot \lambda^4 + (-2.87593) \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^3 + 1.3810210^{-5} \cdot \lambda^2 + (-0.02782) \cdot \lambda + 5.1786\text{e}$$

Imaginärteil Platin:

$$\varepsilon_{\text{Ipt}}(\lambda) := (-5.18216) \cdot 10^{-17} \cdot \lambda^6 + 2.3987410^{-13} \cdot \lambda^5 + (-4.43012) \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^4 + 4.1248110^{-7} \cdot \lambda^3 \dots$$

$$+ (-1.78558) \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^2 + 0.06647\lambda + (-5.56374)$$

$$\varepsilon_{2\text{pt}}(\lambda) := \varepsilon_{\text{Rpt}}(\lambda) + j \cdot \varepsilon_{\text{Ipt}}(\lambda)$$

Dielektrikfunktion für Aluminium:(für $\lambda=250\text{--}1600\text{nm}$)**Realteil Aluminium:**

$$\varepsilon_{\text{Ral}}(\lambda) := 3.9216610^{-13} \cdot \lambda^5 + (-1.61642) \cdot 10^{-9} \cdot \lambda^4 + 2.2856510^{-6} \cdot \lambda^3 \dots$$

$$+ (-0.00137) \cdot \lambda^2 + 0.22832\lambda + (-6.59276)$$

Imaginärteil Aluminium:

$$\varepsilon_{\text{Ial}}(\lambda) := 9.3131310^{-22} \cdot \lambda^8 + (-3.10504) \cdot 10^{-18} \cdot \lambda^7 + (-3.81909) \cdot 10^{-15} \cdot \lambda^6 + 3.2048810^{-11} \cdot \lambda^5 + (-6.0063) \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^4 + 5.381410^{-5} \cdot \lambda^3 \dots$$

$$+ (-0.02505) \cdot \lambda^2 + 5.7980\lambda + 521.79697$$

$$\varepsilon_{2\text{al}}(\lambda) := \varepsilon_{\text{Ral}}(\lambda) + j \cdot \varepsilon_{\text{Ial}}(\lambda)$$

Dielektrikfunktion für Chrom:(für $\lambda=250-1600\text{nm}$)

Realteil Chrom:

$$\varepsilon_{\text{Rcr}}(\lambda) := -6.5821610^{-14} \cdot \lambda^5 + 3.99210^{-10} \cdot \lambda^4 + (-9.31607) \cdot 10^{-7} \cdot \lambda^3 \dots \\ + 9.9966210^{-4} \cdot \lambda^2 + (-0.46394) \cdot \lambda + 64.57054$$

Imaginärteil Chrom:

$$\varepsilon_{\text{Icr}}(\lambda) := -1.5876910^{-13} \cdot \lambda^5 + 7.7726410^{-10} \cdot \lambda^4 + (-1.38799) \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^3 \dots \\ + 0.00106\lambda^2 + (-0.27993) \cdot \lambda + 25.09636$$

$$\varepsilon_{2\text{cr}}(\lambda) := \varepsilon_{\text{Rcr}}(\lambda) + j \cdot \varepsilon_{\text{Icr}}(\lambda)$$

Auswahl des SPR-Metalls:

für Gold: $\varepsilon_2(\lambda) := \varepsilon_{2\text{au}}(\lambda) \square$

für Silber: $\varepsilon_2(\lambda) := \varepsilon_{2\text{ag}}(\lambda) \square$

für Palladium: $\varepsilon_2(\lambda) := \varepsilon_{2\text{pd}}(\lambda) \square$

für Platin: $\varepsilon_2(\lambda) := \varepsilon_{2\text{pt}}(\lambda) \square$

für Nickel: $\varepsilon_2(\lambda) := \varepsilon_{2\text{ni}}(\lambda) \square$

für Aluminium: $\varepsilon_2(\lambda) := \varepsilon_{2\text{al}}(\lambda) \square$

für Chrom: $\varepsilon_2(\lambda) := \varepsilon_{2\text{cr}}(\lambda) \square$

für Legierungen: $\varepsilon_2(\lambda) := 0.5 \cdot \varepsilon_{2\text{au}}(\lambda) + 0.5 \cdot \varepsilon_{2\text{pd}}(\lambda) \square$

$$n_2(\lambda) := \sqrt{\varepsilon_2(\lambda)}$$

Beschreibung der Layer**Klassifizierung der Parameter einzelner Schichten (Layer)**

Hier werden die einzelnen Schichten klassifiziert. In der Funktionsabfrage auf den folgenden Seiten ist es jedoch möglich einzelne Parameter zu ändern.

Brechzahl n_j Dicke d_j

Layer 0:

$$\varepsilon_0(\lambda) := n_{\text{Quarz}}(\lambda)^2 \square \quad n_0(\lambda) := 1.59 \square$$

$$\varepsilon_0(\lambda) := n_{\text{BK7}}(\lambda)^2 \square \quad \varepsilon_0(\lambda) := n_{\text{SF11}}(\lambda)^2 \square$$

$$\varepsilon_0(\lambda) := n_0(\lambda)^2 \square \quad \varepsilon_0(\lambda) := n_{\text{LiNbO3}}(\lambda)^2 \square$$

$$\varepsilon_0(\lambda) := n_{\text{Si}}(\lambda)^2 \square$$

Layer 1: $d_1 := 317 \text{ nm}$

$$n_1(\lambda) := n_{\text{Quarz}}(\lambda) \square \quad \varepsilon_1(\lambda) := n_{\text{Si}}(\lambda)^2 \square$$

$$n_1(\lambda) := n_{\text{MgF2}}(\lambda) \square \quad \varepsilon_1(\lambda) := n_{\text{SF11}}(\lambda)^2 \square$$

$$n_1(\lambda) := n_2(\lambda) \square \quad n_1(\lambda) := n_{\text{BK7}}(\lambda) \square$$

$$n_1(\lambda) := 1.5231 \quad \varepsilon_1(\lambda) := n_1(\lambda)^2$$

(Zum Ausblenden von Layer 1 ist $n_1=n_2$ zu setzen und $d = 0$!)

Layer 2:

Dicke der Metallschicht: $d_2 := 100 \text{ nm}$

$$n_2(\lambda) = \quad \quad \quad \varepsilon_2(\lambda) = \quad \quad \quad$$

Wenn Layer 2 nicht Metallschicht:

$$n_2(\lambda) := n_{\text{MgF}_2}(\lambda) \quad \varepsilon_2(\lambda) := \varepsilon_1(\lambda)$$

$$\varepsilon_2(\lambda) := n_{\text{Quarz}}(\lambda)^2 \quad \varepsilon_2(\lambda) := n_2(\lambda)^2$$

$$n_2(\lambda) := \sqrt{\varepsilon_2(\lambda)}$$

Layer3: $d_3 := 0 \text{ nm}$

$$\varepsilon_3(\lambda) := \varepsilon_{2\text{pd}}(\lambda) \quad n_3(\lambda) := \sqrt{\varepsilon_{2\text{pd}}(\lambda)}$$

$$\varepsilon_3(\lambda) := \varepsilon_{2\text{pt}}(\lambda) \quad n_3(\lambda) := \sqrt{\varepsilon_{2\text{pt}}(\lambda)}$$

$$n_3(\lambda) := n_2(\lambda) \quad \varepsilon_3(\lambda) := n_3(\lambda)^2$$

(Zum Ausblenden von Layer 3 ist $n_3=n_2$ zu setzen und $d_3 = 0$!)

Cover:

$$d_4 = \rightarrow \infty$$

$$n_4 := \sqrt{\varepsilon_{2\text{pd}}(\lambda)}$$

$$n_4 := 1$$

$$\varepsilon_4 := n_4^2$$

Bestimmung der Wellenvektoren (k - Vektoren)

Winkel, Moden: $\theta := 0, 0.05.. 90 \text{ Grad}$

$$k_x(\theta, \lambda) := \sqrt{\varepsilon_0(\lambda)} \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \right) \cdot \sin(\theta \cdot \text{Grad})$$

$$k_{z0}(\theta, \lambda) := \left[\varepsilon_0(\lambda) \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \right)^2 - (k_x(\theta, \lambda))^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$k_{z1}(\theta, \lambda) := \left[\varepsilon_1(\lambda) \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \right)^2 - (k_x(\theta, \lambda))^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$k_{z2}(\theta, \lambda) := \left[\varepsilon_2(\lambda) \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \right)^2 - (k_x(\theta, \lambda))^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$k_{z3}(\theta, \lambda) := \left[\varepsilon_3(\lambda) \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 - (k_x(\theta, \lambda))^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$k_{z4}(\theta, \lambda, n_4) := \left[n_4^2 \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 - (k_x(\theta, \lambda))^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Bestimmung der Reflexionskoeffizienten $r_{i,j}$ an den Grenzflächen $i \rightarrow j$ für TM Polarisation !

$$r_{\text{TM } 01}^{\text{TM}}(\theta, \lambda) := \frac{\frac{k_{z0}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_0(\lambda)} - \frac{k_{z1}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_1(\lambda)}}{\frac{k_{z0}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_0(\lambda)} + \frac{k_{z1}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_1(\lambda)}}$$

$$r_{\text{TM } 12}^{\text{TM}}(\theta, \lambda) := \frac{\frac{k_{z1}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_1(\lambda)} - \frac{k_{z2}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}}{\frac{k_{z1}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_1(\lambda)} + \frac{k_{z2}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}}$$

$$r_{\text{TM } 34}^{\text{TM}}(\theta, \lambda, n_4) := \frac{\frac{k_{z3}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_3(\lambda)} - \frac{k_{z4}(\theta, \lambda, n_4)}{n_4^2}}{\frac{k_{z3}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_3(\lambda)} + \frac{k_{z4}(\theta, \lambda, n_4)}{n_4^2}}$$

$$r_{\text{TM } 23}^{\text{TM}}(\theta, \lambda) := \frac{\frac{k_{z2}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)} - \frac{k_{z3}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_3(\lambda)}}{\frac{k_{z2}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)} + \frac{k_{z3}(\theta, \lambda)}{\varepsilon_3(\lambda)}}$$

Berechnung des Reflexionsgrades mit der Matrixmethode für TM Polarisation:

$$\text{MTM}_0(\theta, \lambda) := \begin{pmatrix} 1 & r_{\text{TM } 01}^{\text{TM}}(\theta, \lambda) \\ r_{\text{TM } 01}^{\text{TM}}(\theta, \lambda) & 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{MTM}_1(\theta, \lambda, d_1) := \begin{pmatrix} 1 & r_{\text{TM } 12}^{\text{TM}}(\theta, \lambda) \\ r_{\text{TM } 12}^{\text{TM}}(\theta, \lambda) \cdot \exp(2j \cdot k_{z1}(\theta, \lambda) \cdot d_1) & \exp(2j \cdot k_{z1}(\theta, \lambda) \cdot d_1) \end{pmatrix}$$

$$\text{MTM}_2(\theta, \lambda, d_2) := \begin{pmatrix} 1 & r_{\text{TM } 23}^{\text{TM}}(\theta, \lambda) \\ r_{\text{TM } 23}^{\text{TM}}(\theta, \lambda) \cdot \exp(2j \cdot k_{z2}(\theta, \lambda) \cdot d_2) & \exp(2j \cdot k_{z2}(\theta, \lambda) \cdot d_2) \end{pmatrix}$$

$$\text{MTM}_3(\theta, \lambda, d_3, n_4) := \begin{pmatrix} 1 & r_{\text{TM } 34}^{\text{TM}}(\theta, \lambda, n_4) \\ r_{\text{TM } 34}^{\text{TM}}(\theta, \lambda, n_4) \cdot \exp(2j \cdot k_{z3}(\theta, \lambda) \cdot d_3) & \exp(2j \cdot k_{z3}(\theta, \lambda) \cdot d_3) \end{pmatrix}$$

Jede Matrix beschreibt einen Übergang von einer Schicht zur anderen.

Die Multiplikation aller einzelnen Teilsystemmatrizen liefert die Beschreibung des gesamten Systems.

$$\text{MTM}_{\text{sys}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4) := \text{MTM}_0(\theta, \lambda) \cdot \text{MTM}_1(\theta, \lambda, d_1) \cdot \text{MTM}_2(\theta, \lambda, d_2) \cdot \text{MTM}_3(\theta, \lambda, d_3, n_4)$$

Die Division der Matrixelemente (2,1) durch (1,1) liefert den Reflexionskoeffizienten der Schichtanordnung,

$$r_{\text{TM}_{\text{sys}}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4) := \frac{\text{MTM}_{\text{sys}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4)_{2,1}}{\text{MTM}_{\text{sys}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4)_{1,1}}$$

und daraus berechnet sich der Reflexionsgrad:

$$\text{RTM}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4) := \left(|r_{\text{TM}_{\text{sys}}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4)| \right)^2$$

Bestimmung der Reflexionskoeffizienten $r_{i,j}$ an den Grenzflächen $i \rightarrow j$ für TE Polarisation !

$$r_{\text{TE}_{01}}(\theta, \lambda) := \frac{k_{z0}(\theta, \lambda) - k_{z1}(\theta, \lambda)}{k_{z0}(\theta, \lambda) + k_{z1}(\theta, \lambda)}$$

$$r_{\text{TE}_{12}}(\theta, \lambda) := \frac{k_{z1}(\theta, \lambda) - k_{z2}(\theta, \lambda)}{k_{z1}(\theta, \lambda) + k_{z2}(\theta, \lambda)}$$

$$r_{\text{TE}_{23}}(\theta, \lambda) := \frac{k_{z2}(\theta, \lambda) - k_{z3}(\theta, \lambda)}{k_{z2}(\theta, \lambda) + k_{z3}(\theta, \lambda)}$$

$$r_{\text{TE}_{34}}(\theta, \lambda, n_4) := \frac{k_{z3}(\theta, \lambda) - k_{z4}(\theta, \lambda, n_4)}{k_{z3}(\theta, \lambda) + k_{z4}(\theta, \lambda, n_4)}$$

Berechnung des Reflexionsgrades mit der Matrixmethode für TE Polarisation:

$$\text{MTE}_0(\theta, \lambda) := \begin{pmatrix} 1 & r_{\text{TE}_{01}}(\theta, \lambda) \\ r_{\text{TE}_{01}}(\theta, \lambda) & 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{MTE}_1(\theta, \lambda, d_1) := \begin{pmatrix} 1 & r_{\text{TE}_{12}}(\theta, \lambda) \\ r_{\text{TE}_{12}}(\theta, \lambda) \cdot \exp(2 \cdot j \cdot k_{z1}(\theta, \lambda) \cdot d_1) & \exp(2 \cdot j \cdot k_{z1}(\theta, \lambda) \cdot d_1) \end{pmatrix}$$

$$\text{MTE}_2(\theta, \lambda, d_2) := \begin{pmatrix} 1 & r\text{TE}_{23}(\theta, \lambda) \\ r\text{TE}_{23}(\theta, \lambda) \cdot \exp(2j \cdot k_{z2}(\theta, \lambda) \cdot d_2) & \exp(2j \cdot k_{z2}(\theta, \lambda) \cdot d_2) \end{pmatrix}$$

$$\text{MTE}_3(\theta, \lambda, d_3, n_4) := \begin{pmatrix} 1 & r\text{TE}_{34}(\theta, \lambda, n_4) \\ r\text{TE}_{34}(\theta, \lambda, n_4) \cdot \exp(2j \cdot k_{z3}(\theta, \lambda) \cdot d_3) & \exp(2j \cdot k_{z3}(\theta, \lambda) \cdot d_3) \end{pmatrix}$$

$$\text{MTE}_{\text{sys}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4) := \text{MTE}_0(\theta, \lambda) \cdot \text{MTE}_1(\theta, \lambda, d_1) \cdot \text{MTE}_2(\theta, \lambda, d_2) \cdot \text{MTE}_3(\theta, \lambda, d_3, n_4)$$

Die Division der Matrixelemente (2,1) durch (1,1) liefert den Reflexionskoeffizienten der Schichtanordnung,

$$r\text{TE}_{\text{sys}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4) := \frac{\text{MTE}_{\text{sys}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4)_{2,1}}{\text{MTE}_{\text{sys}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4)_{1,1}}$$

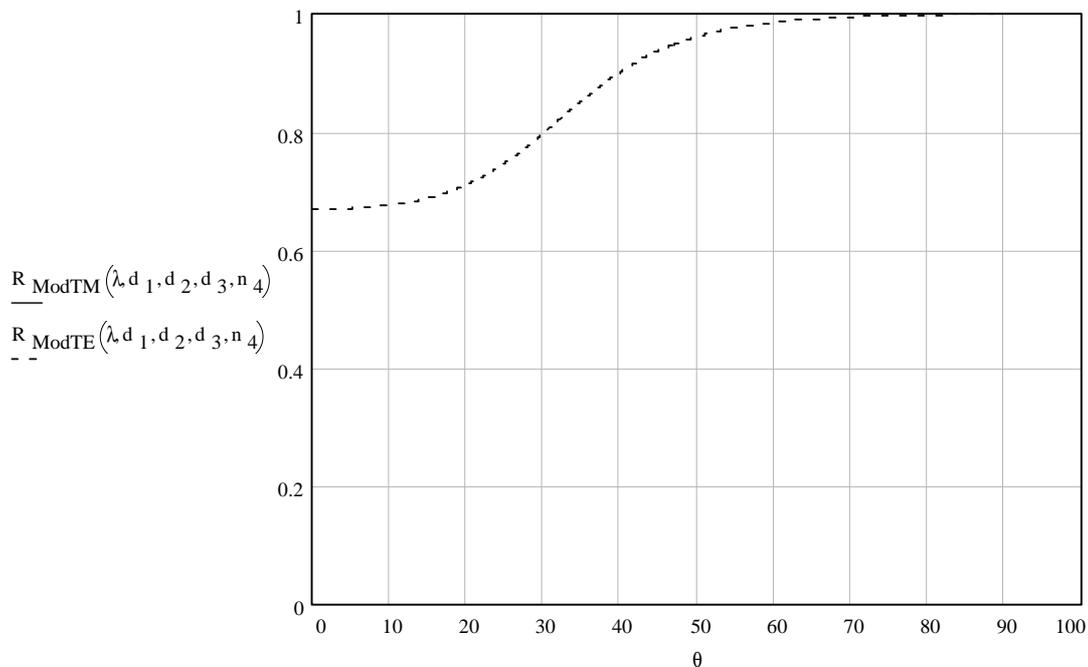
und daraus berechnet sich der Reflexionsgrad:

$$\text{RTE}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4) := \left(|r\text{TE}_{\text{sys}}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4)| \right)^2$$

Das Integral des Reflexionsgrades über alle relevanten auftretenden Moden liefert die Resonanzfunktion über die Wellenlänge λ .

$$\text{R}_{\text{ModTM}}(\lambda, d_1, d_2, d_3, n_4) := \text{RTM}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4)$$

$$\text{R}_{\text{ModTE}}(\lambda, d_1, d_2, d_3, n_4) := \text{RTE}(\theta, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4)$$



Abspeichern der Grafik:

$\theta := 1$ $i := 1..215$ $\theta := 34$ $i := 1..224$

$$\theta_i := \overrightarrow{\left(\theta + \frac{i}{2.5}\right)} \quad \theta_i := \overrightarrow{\left(\theta + \frac{i}{4}\right)}$$

$$R_{\text{ModTM}_i} := \overrightarrow{\text{RTM}(\theta_i, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4)}$$

$$R_{\text{ModTE}_i} := \overrightarrow{\text{RTE}(\theta_i, \lambda, d_1, d_2, d_3, n_4)}$$

$R := \text{erweitern}(\text{erweitern}(\theta, R_{\text{ModTM}}), R_{\text{ModTE}})$

$\text{PRNSCHREIBEN}(\text{daten}) := R$

11 Literaturverzeichnis

- [1] Zittel, W.; Wurster, R.; Weindorf, W.;
Wasserstoff in der Energiewirtschaft, Kapitel 1, <http://www.hyweb.de>.
- [2] *Das Wasserstoff-Wörterbuch*
<http://www.dww-info.de/glostxt.html>.
- [3] <http://www.rhein-zeitung.de/on/99/05/05/news/htank.html>.
- [4] Bünger, U.;
Passiv-Haus 2001: 5. Passivhaustagung und Ausstellung für energieeffizientes Bauen, CCB Böblingen, 17.02..2001.
- [5] <http://www.hyweb.de>.
- [6] ISO/TC 197 Hydrogen Energy
<http://www.iso.ch>.
- [7] Dräger Sensor H₂-68 09 685
Datenblatt, <http://www.draeger.com>.
- [8] Haberman, D.P.;
National Hydrogen Association (1996).
- [9] Hydrogen Gas Detector for Fuel Cells, Models SD-70 & SD-70-T1
fuelcellsensor.com.
- [10] UST Umweltsensortechnik GmbH
http://www.thueringen-online.de/Firmen/UST/f_start.html.
- [11] Fiber Optic Sensor System
nesb.larc.nasa.gov/index.html.
- [12] Fiber optic hydrogen sensor,
DCH Technology, dcht.com.
- [13] Nylander, C.; Liedberg, B.; Lind.T.;
Sens Actuators **3** (1982/83) 79.
- [14] Lloyd, J.P.; Pearson, C.; Petty, M.C.;
Thin solid Films **160** (1988) 431.
- [15] Katerkamp, A.; Bolsmann, P.; Niggemann, M.; Pellmann, M.; Cammann, K.;
Microchim. Acta **119** (1995) 63.
- [16] Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F.;
IUPAC Discussion Paper Comission Vol. I, (1989).

- [17] Lewis, F.A.;
The Palladium Hydrogen System, Academic Press, London, 1967.
- [18] Mueller, M.; Blackledge, J.P.; Libowitz, G.G.;
Metal Hydrides, Elsevier, New York, 1968.
- [19] van Vucht, J.H.N.; Kuijpers, F.A.; Bruning, H.C.A.M.;
Philips Res. Rep. **25** (1970) 133
- [20] Reilly, J.J.; Wiswall, R.H.;
Inorg. Chem. **13** (1974) 218.
- [21] Lundström, I.;
Sens. Actuators **1** (1981) 403.
- [22] Rehidua, W.; Fortunato, G.; D'Amico, A.;
Sens. Actuators **7** (1985) 253.
- [23] Morita, Y.; Nakamura, K.-I.; Kim, C.;
Sens. Actuators B **33** (1996) 96.
- [24] D'Amico, A.; Zemel, J.N.;
J. Appl. Phys. **57** (1985) 2460.
- [25] D'Amico, A.; Palma, A.; Verona, E.;
Appl. Phys. Lett. **41** (1982) 300.
- [26] D'Amico, A.; Palma, A.; Verona, E.;
Sens Actuators **3** (1982) 31.
- [27] Alder-Golden, M.S.; Goldstein, N.; Bien, F.; Matthew, M.W.; Gersh, M.E.;
Cheng, W.K.; Adams, W.;
Appl. Opt. **31** (1992) 831.
- [28] de Groot, W.A.;
31st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, San Diego, CA, 10-12 July, 1995
- [29] Davis, C.M.; Carome, E.F.; Weik, M.H.; Ezekiel, S.; Einzig, E.;
Fiberoptic Sensor Technology Handbook, Optical Technologies, 1986.
- [30] Wyrzykowski, K.; Rodzik, A.; Baranowski, B.;
J. Condensed Matter **1** (1989) 2269.
- [31] Notten, P.H.L.; Kremers, M.; Griessen, R.;
J. Electrochem. Soc. **143** (1996) 3348.
- [32] Griessen, R.; Huiberts, J.N.; Kremers, M.; von Gogh, A.T.M.; Koeman, N.J.;
Decker, J.P.; Notten, P.H.L.;
J. Alloys Comp. **253-254** (1997) 44.

- [33] Bearzotti, A.; Caliendo, C.; Verona, E.; D'Amico, A.;
Sens. Actuators B **7** (1992) 685.
- [34] Bensen, D.K.; Tracy, C.E.; Hishmeh, G.; Ciszek, P.; Lee, S.-H.
Proceedings of the 1998 U.S. DOE Hydrogen Program Review
- [35] Chadwick, B.; Gal, M.;
Appl. Surface Science **68** (1993) 135.
- [36] Chadwick, B.; Tann, J.; Brungs, M.; Gal, M.;
Sens. Actuators B **17** (1994) 215.
- [37] Hopfield, J.J.;
Phys. Rev. **112**(5) (1958) 1555.
- [38] Otto, A.;
Z. Physik **216** (1968) 398.
- [39] Kovacs, G.;
in Boardman, A.D., *Electromagnetic surface modes*, Wiley, 1982, Auflage 4,
143.
- [40] Raether, H.;
Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings,
Springer Tracts in *Modern Physics*, Springer Verlag, Vol. **111** (1988) 118.
- [41] Ritchie, R.H.;
Phys. Rev. **106**(5) (1957) 874.
- [42] Turbadar, T.;
Proc. Phys. Soc. (London) **73** (1959) 40.
- [43] Turbadar, T.;
Opt. Acta **11** (1964) 207.
- [44] Kretschmann, E.; Raether, H.;
Z. Naturforsch. **23a** (1968) 2135.
- [45] Hecht, E.;
Optik; Addison-Wesley GmbH (1994); ISBN 3-925118-86-1
- [46] Cullen, D.C.; Brown, R.G.W.; Lowe, C.R.;
Biosensors **3**(4) (1988) 211.
- [47] Lindberg, B; Nylander, C.; Lundström, I.;
Sens. Actuators **4** (1983) 299.
- [48] Katerkamp, A.; Bolsmann, P.; Niggemann, M.; Pellmann, M.; Cammann, K.;
Mikrochim. Acta **119** (1995) 63.
- [49] Yang, F; Bradberry, G.W.; Sambles, J.R.;
J. Mod. Opt. **36**(11) (1989) 1405.

- [50] Yang, F.; Bradberry, G.W.; Jarvis, D.J.; Sambles, J.R.;
J. Mod. Opt. **37**(5) (1990) 977.
- [51] Sarid, D.;
Phys. Rev. Lett. **47**(26) (1981) 1927.
- [52] Kou, F.Y.; Tamir, T.;
Optical Letters **12**(5) (1987) 367.
- [53] Matsubara, K.; Kawata, S.; Minami, S.;
Optical Letters **15** (1990) 75.
- [54] Sadowski, J.W.; Lekkala, J.; Vikholm, I.;
Biosensors & Bioelectronics **6** (1991) 439.
- [55] Olney, R.D.; Romagnoli, R.J.;
Appl. Opt. **26** (1987) 2279.
- [56] Weber, W.H.; McCarthy;
Phys. Rev. B **12** (1975) 5643.
- [57] Kitajima, H.; Hieda, K.; Suematsu, Y.;
Appl. Opt. **20** (1981) 1005.
- [58] Ordal, M.A.; Long, L.L.; Bell, R.J.; Bell, S.E.; Bell, R.R.; Alexander Jr., R.W.;
Ward, C.A.;
Appl. Opt. **22** (1983) 1099.
- [59] Johnson, P.B.; Christy, R.W.
Phys. Rev. B. **9** (1974) 5056.
- [60] Handbook of optical constants of solids.
- [61] Graham, T.;
Phil. Trans. R. Soc. London **156** (1866) 399.
- [62] Wicke, E.; Nernst, G.H.;
Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**(3) (1964) 225.
- [63] Brodowsky, H.; Husemann, H.;
Ber. Bunsenges. physik. Chem. **70**(6) (1966) 626.
- [64] Krüger, F.; Gehm, G.;
Ann. Phys. **16**(5) (1933) 178.
- [65] Levine, P.L.; Weale, K.E.;
Trans. Faraday Soc. **56** (1960) 357.
- [66] Wicke, E.; Brodowsky, H.; Züchner, H.; in Alefeld, G.; Völkl, J.; (eds.)
Hydrogen in Metals II; Springer; Berlin (1978).
- [67] Hughes, R.C.; Schubert, K.W.; Buss, R.J.;
J. Electrochem. Soc. **142**(1) (1995) 249.

- [68] Fortunato, G.; Bearzotti, A.; Caliendo, C.; D'Amico, A.;
Sens. Actuators **16** (1989) 43.
- [69] Bolsmann, P.;
Diplomarbeit, Fachhochschule Münster, 1994.
- [70] Lavers, C.R.; Wilkinson, J.S.;
Sens. Actuators B **22** (1994) 75.
- [71] Palik, E.D. (ed.);
Handbook of optikal constants of solids; Academic Press London (1985);
ISBN 0-12-544420-6
- [72] Palik, E.D. (ed.);
Handbook of optikal constants of solids II; Academic Press London (1991);
ISBN 0-12-544422-2
- [73] Kunz, U.;
Dissertation, Universität Münster (1995).
- [74] Butler, M.A.; Bus, R.J.;
Sens. Actuators B **11** (1993) 161.
- [75] Butler, M.A.;
Sens. Actuators B **22** (1994) 155.
- [76] Kooyman, R.P.H.; Kolkman, H.; Van Gent, J.; Greve, J.;
Anal. Chem. Acta **213** (1988) 35.
- [77] Schott Glas Mainz
FILTER '99; Elektronischer Katalog Optische Glasfilter (1999) Version 1.1D.
www.schott.de
- [78] Schmitz, M.;
Diplomarbeit, Fachhochschule Münster (1999).
- [79] Analyt-MTC Messtechnik GmbH & CO KG, Müllheim
Handbuch und SKC-Führer (2000).
- [80] www.aurion.de/gppvc/index.htm.
- [81] Stevenson, I.C.;
Denton Vacuum, LLC, Moorestown, NJ.
- [82] Dominguez, C.; Rodriguez, J.A.; Munoz, F.J.; Zine, N.;
Vakuum **52** (1999) 395.

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Karl Cammann für die interessante Themenstellung und die sehr guten Arbeitsbedingungen.

Für die kompetente und freundschaftliche Betreuung sowie die zahlreichen anregenden Diskussionen sei meinem Gruppenleiter Andreas Katerkamp gedankt.

Ganz besonderer Dank gebührt den Mitgliedern der Gruppe "Mikrooptische Sensorik and Friends" für die große Hilfsbereitschaft und die ausgezeichnete Kameradschaft. Hier sind zu nennen: Andreas Katerkamp, Frank Grawe, Maria Hiegemann, Marco Schmitz, Jochen Uckelmann, Volker Haas, Silke Weber, Inka Wolf, Uwe Brinkmann, Sabine Schreiber, Göran Key, Michaela Niemöller, Carsten Lütty, Detlef Südmersen, Wilfried Münstermann, Helmut Veelker, und Ralf Westendarp. Insbesondere die Vielzahl aufschlussreicher und heiterer Diskussionen und die vielen fröhlichen Abende haben über so manchen Rückschlag hinweggeholfen und werden mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Speziell gedankt sei meinen Laborkollegen Maria und Frank für das sehr gute Arbeitsklima und die ständige Gesprächsbereitschaft.

Mein Dank gilt auch Christian Kötter vom ICB, Abteilung Steinfurt für seine Unterstützung bei der Durchführung der Beschichtungsprozesse und die anregenden Diskussionen, die sehr zur Verbesserung der Sensoren beigetragen haben. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Elisabeth Bahr und Christian Sundermeier für ihre ständige Hilfsbereitschaft bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei Georg Burichter für die feinmechanischen Arbeiten und den fachlichen Rat bei dem Umbau der Messapparatur. In diesem Zusammenhang sei auch Herrn Krause, dem Meister der Werkstatt des Anorganisch-Chemischen Institutes der Westfälischen Wilhelms Universität, und seinen Mitarbeitern zu danken.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei meinem guten Freund und ehemaligen Mitbewohner Holger Müller für die unvergesslichen Jahre in der Hubertistrasse 11.

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei den Korrektoren dieser Arbeit bedanken: Andreas, Holger, Sandra, Heike und Stetze.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kollegen des Instituts für Chemo- und Biosensorik sowie den Mitarbeitern der Arbeitskreise von Prof. Dr. K. Cammann, Prof. Dr. M. Knoll und Prof. Dr. J.T. Andersson für das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Frau Heike für ihr Verständnis und ihre Unterstützung im Verlauf dieser Arbeit. Ohne ihre Liebe und Hilfe wäre die Fertigstellung nicht möglich gewesen.

Abschließend gilt mein ganz besonderer Dank meinen Eltern, die mich während meines gesamten Studiums in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Publikationen und Tagungsbeiträge

M. Morjan, A. Katerkamp, D. Südmersen, K. Cammann, Poster "A New Detection Unit of a Fiber Optical SPR Sensor", *Europt(r)ode IV*, 29.03-01.04, Münster, Germany (1998)

M. Morjan, A. Katerkamp, M. Schmitz, C. Kötter, *Vorrichtung und Verfahren zur optischen Detektion von Wasserstoff*, Deutsche Patentanmeldung durch das Institut für Chemo- und Biosensorik e.V., Münster