

Signalgebungsmechanismus an nanostrukturierten Halbleitergassensoren

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Diplomphysiker
Georg Kobiela
aus
Beilstein

Tag der mündlichen Prüfung: 15.05.2014

Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bürgi
apl. Prof. Dr. Hans-Robert Volpp

„Im Unwissen tummeln sich Hoffnungen.“
(Markus Widenmeyer)

„Wir müssen uns Sisyphos als einen glücklichen Menschen vorstellen.“
(Albert Camus)

„Wovon man nicht sprechen kann, darüber muss man schweigen.“
(Ludwig Wittgenstein)

Kurzfassung

Um Verbrennungsmotoren emissionsreduziert zu betreiben, wird eine umfangreiche Abgassensorik benötigt, mit der neben Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen auch Stickoxide erfasst werden können.

Ein vergleichsweise neuer Ansatz ist hierbei der Einsatz von chemisch funktionalisierten Feldeffekttransistoren (kurz ChemFETs) im heißen Abgas. Bei diesen sind für die Messung von wasserstoffhaltigen Gasen die grundlegenden Mechanismen hinlänglich verstanden. Mittlerweile ist es gelungen, auch NO_x -sensitive Feldeffekttransistoren herzustellen, allerdings existiert bislang noch kein belastbares Modell dafür, wodurch hierbei das elektrische ChemFET-Signal hervorgebracht wird.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden mögliche signalgebende Mechanismen für die Verwendung eines ChemFETs als Stickoxidsensor untersucht. Die Ergebnisse dienen der Entwicklung eines umfassenden Modells für den Signalbildungsmechanismus.

So sollte ein tieferes Verständnis für die auf der nanoporösen, katalytischen Gateelektrode ablaufenden Oberflächenprozesse erlangt und die für die Signalgebung besonders ausschlaggebenden Bereiche identifiziert werden. Zu diesem Zweck wurden neben mit einer finite-Elemente-Methode durchgeführten Simulationen umfangreiche spektroskopische in situ-Oberflächenanalysen durchgeführt. Als Hauptmethode diente die polarisationsmodulierte Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (PM-IRRAS). Hierfür wurden ein spezieller Messaufbau konzipiert und geeignete Proben hergestellt, die mit zusätzlichen Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) analysiert wurden. Mittels PM-IRRAS ließen sich einzelne Adsorbatzustände von CO und NO auf verschiedenen Platin- und Rhodium-haltigen Oberflächen identifizieren und deren zeitliche Entwicklung beobachten. Die Analyse der Adsorbatzustände und der gasförmigen Reaktionsprodukte zwischen Raumtemperatur und 350°C lieferten Einblicke in die von der Gasumgebung abhängig wechselnden Oberflächenregime.

Zudem wurde der nichtresonante Schwingungsuntergrund ausgewertet. Es wurde dabei gezeigt, dass dieser Rückschlüsse auf den Oxidationsgrad einer Probenoberfläche ermöglicht. Diese hier phänomenologisch als PM-IRRAS-Offset bezeichnete Messgröße zeigte eine starke Korrelation mit der Gatespannung von zeitgleich in derselben Messapparatur gemessenen, identisch beschichteten ChemFETs.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurde das Schema eines Signalbildungsmodells abgeleitet, das neben atomarem Wasserstoff auch atomarem Sauerstoff als signalgebende Spezies beinhaltet. Die wesentliche Signalbildung findet durch Anlagerung dieser Spezies an bzw. in der Oberfläche des Gatedielektrikums und besonders im Bereich der Dreiphasengrenzen zwischen Dielektrikum, Katalysator und Gasphase statt. Stickoxide wirken hierbei im Wesentlichen auf dem indirekten Weg der Bereitstellung bzw. des Verbrauchs von atomarem Sauerstoff bzw. Wasserstoff.

Somit konnte gezeigt werden, dass die NO_x -Sensitivität der betrachteten ChemFETs ein mehrstufiger Prozess mit atomarem Sauerstoff als Signalgeber ist.

Bürokratie gebiert Mediokratie.

Summary

Precise exhaust gas sensing is a key technology for low-emission combustion engines. In addition to oxygen and hydrocarbons, it is necessary to accurately measure the concentration of nitrogen oxides.

A rather new approach is the usage of a chemically functionalized field effect transistor (ChemFET). For this concept, its sensitivity for hydrogen-containing gas molecules is well researched and understood. However, even though ChemFET samples with sensitivity for nitrogen oxides were successfully constructed, little is known about the actual mechanisms for NO_x that generate the electrical signal.

In the course of this thesis, possible signal-generating mechanisms were investigated. The results support the development of a more complete model for the signal generation of a NO_x -sensitive ChemFET.

With a wide range of experimental methods, a deeper understanding of the surface processes on the nanoporous, catalytic gate electrode was provided. Theoretical investigations via finite-element-simulations helped identify those areas on the nanoporous gate that have the strongest influence on the electrical signal of the field effect transistor. The in-situ surface analysis method PM-IRRAS (polarization-modulated infrared reflection-absorption spectroscopy) was used to identify various different adsorption states of nitrogen oxide and of the additional testing gas carbon monoxide. Depending on the gas surrounding, different surface regimes on platinum and mixed platinum-rhodium surfaces were identified in a temperature range from room temperature up to 350°C .

Additional to the resonant adsorbate signals from the gas phase and the surface adsorbates, the non-resonant oscillation background of the surface was investigated. This property, which represented itself as an offset signal in the PM-IRRAS spectra showed strong correlation to the electrical ChemFET signal and provided information about the oxidative state of the surface. For these measurements, an experimental setup was constructed that enabled parallel in-situ PM-IRRAS and electrical measurements. Further methods such as mass spectroscopy, scanning electron microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy were employed for additional insights and process control.

A schematic model of the signal generation process was derived. The effect of nitrogen oxides on the ChemFET behaviour is an indirect one. Besides atomic hydrogen, atomic oxygen can also function as a signal generating species. The signal generation occurs mostly by accumulation of these species on and within the surface of the gate dielectric. For this process, the three-phase boundary between porous catalyst, dielectric and gas phase plays an essential role.

Therefore, ChemFETs should primarily be considered as H- and O-sensitive structures and only indirectly as NO_x -sensitive.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Vorgehen	2
2	Stand der Gassensorik	5
2.1	Anforderungen und Abgasnachbehandlung	5
2.2	Etablierte Abgassensorik	9
2.2.1	Lambdasonde	9
2.2.2	Keramischer NO _x -Sensor	11
2.2.3	Metalloxid-NO _x -Sensor	11
2.3	Chemisch funktionalisierte Feldeffekttransistoren	12
2.3.1	Entwicklung des H ₂ -ChemFETs	12
2.3.2	Adsorptionsmodell für H ₂ -Sensitivität	14
2.3.3	Ausweitung auf andere wasserstoffhaltige Gase	17
2.3.4	Ausweitung auf nicht-wasserstoffhaltige Gase	18
3	Oberflächenprozesse	25
3.1	Herausforderungen der Oberflächenanalyse	26
3.1.1	Systemkomplexität	26
3.1.2	Oxidationsprozesse	27
3.1.3	Weitere Oberflächenveränderungen	28
3.2	Oberflächenspektroskopie von Abgasbestandteilen	28
3.2.1	NO und NO ₂	29
3.2.2	CO und CO ₂	29
3.2.3	Nichtinfrarotaktive Moleküle	30
3.3	Gasadsorption auf Platinoberflächen	30
3.3.1	Kohlenmonoxid auf Platin	30
3.3.2	Stickoxide auf Platin	33
3.3.3	Stickstoffmonoxid auf Platin	34
3.3.4	Sauerstoff auf Platin	40
3.3.5	Wasserstoff auf Platin	45
3.4	Gasadsorption auf Rhodiumoberflächen	46
3.4.1	Sauerstoff auf Rhodium	46
3.4.2	Wasserstoff auf Rhodium	47
3.4.3	CO auf Rhodium	47
3.4.4	NO auf Rhodium	48
3.5	Platin-Rhodium-Mischsysteme	50
3.6	Substrateinflüsse	53
3.6.1	Substrateinflüsse auf das katalytische Metall	54
3.6.2	Adsorption auf dem Substrat	55

3.6.3	Beeinflussung der Substrat-Oberflächenterminierung durch die Gasumgebung	56
3.6.4	Schichtbildung auf dem Metall durch Kontamination	58
3.6.5	Störung durch Adsorption auf IR-Fenstern	58
3.7	Einfluss elektrischer Felder	59
3.8	Zusammenfassung	60
4	Analysemethoden	61
4.1	Reflektions-Absorptions-Infrarotspektroskopie (IRRAS)	61
4.2	Polarisationsmodulierte IRRAS	63
4.3	Rasterelektronenmikroskopie	67
4.4	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	68
4.5	Massenspektrometrie	69
4.6	Eingesetzte Methodenkombination	70
5	Elektronische Simulationen	71
5.1	Theoretische Vorbetrachtungen bzgl. Energiebändern und Adsorbaten	71
5.1.1	Luftgefüllter Plattenkondensator mit Ladungsschicht	72
5.1.2	Teilweise mit einem Dielektrikum gefüllter Plattenkondensator mit Ladungsschicht	73
5.1.3	Luftgefüllter Plattenkondensator mit Dipolschicht	75
5.2	Simulationsprinzip und Design	75
5.3	Extremfall unendlich breiter Poren: SG-FET	79
5.4	Poröse Gatemetallisierung	80
5.4.1	Dipole bei gedeckelten Poren	80
5.4.2	Dipole bei offenen vs. geschlossenen Poren	83
5.4.3	Ladungsadsorption	86
5.5	Zusammenfassung der Simulationsergebnisse	88
6	Experimentelle Vorbereitung	91
6.1	Probenpräparation	92
6.2	Versuchsaufbau und Messstrategie	94
6.3	Probencharakterisierung mittels REM und XPS	96
6.3.1	Kristallinität der Platinproben	96
6.3.2	Gesputterte polykristalline Platinoberflächen	97
6.3.3	Nanoporöse Platinschichten	100
6.3.4	Nanoporöse Platin-Rhodiumschichten	105
6.3.5	Zusammenfassung	106
7	Messungen mittels PM-IRRAS	109
7.1	Polykristallin gesputtertes Platin	111
7.1.1	Kohlenmonoxid auf polykristallinem Platin	111
7.1.2	Stickoxide auf polykristallinem Platin	115
7.1.3	PM-IRRAS-Offset bei wechselnden Gasgemischen	131
7.1.4	SiO ₂ -Kontaminationseinfluss auf polykristallinem Platin	132
7.2	Adsorption auf der Platin(111)-Einkristalloberfläche	139
7.3	Adsorption auf der PtRh(111)-Einkristalloberfläche	141
7.3.1	Kohlenmonoxid auf PtRh(111)	141
7.3.2	Stickoxide auf PtRh(111)	148
7.4	Nanoporöses Platin	160
7.4.1	Kohlenmonoxid auf nanoporösem Platin	161

7.4.2	Wechselnde Gasbeaufschlagung auf nanoporösem Platin	163
7.5	Nanoporöse Platin-Rhodium-Legierung	166
7.5.1	Kohlenmonoxid auf nanoporösem PtRhX	167
7.5.2	Stickoxide und Gasgemisch auf nanoporösem PtRhX	169
7.6	Einfluss eines elektrischen Potentials	171
7.7	Zusammenfassung	174
8	Korrelationen mit ChemFETs	177
8.1	ChemFETs mit nanoporöser PtRhX-Gatebeschichtung	178
8.1.1	CO- und H ₂ -Einfluss	178
8.1.2	NO _x -Einfluss	181
8.2	ChemFETs mit nanoporöser Platin-Gatebeschichtung	188
8.3	Signalbildung an unbeschichteten SiO ₂ -Gates	192
8.4	Zusammenfassung	198
9	Abschließende Zusammenfassung	199
9.1	PM-IRRAS-Analyse von Oberflächenzuständen	199
9.2	Signalmodell	201
9.3	Einfluss der Gatemetallisierung	201
9.4	Einfluss des Dielektrikums	202
9.5	Schlussfolgerungen	203
A	Probenpräparation	I
A.1	Spincoating großflächiger Proben für IR-Messungen	I
A.2	FemtoJet-Beschichtungen für ChemFETs	I
A.3	Ausheizprozeduren	II
A.4	ChemFET-Probenaufbau	III
B	Versuchsaufbauten	VII
B.1	Gesamtsystem	VII
B.2	Konstruktion der PM-IRRAS-Messkammer	VIII
B.3	Gaszuführungen und Ansteuerung	XXV
B.4	Quadrupol-Massenspektrometer	XXVII
B.5	Begleitinformationen zur IR-Spektroskopie	XXVIII
C	Liste der verwendeten Abkürzungen	XXXI
D	Liste der verwendeten Formelzeichen und Symbole	XXXIII
	Literaturverzeichnis	XXXV

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Es zeichnet sich fortlaufend stärker ab, welcher dramatische Ausmaß der anthropogene Klimawandel zukünftig annehmen wird [1]. Die meisten etablierten Industrienationen sind in gemäßigten Klimazonen beheimatet. Die derzeit dort aufgewachsenen Personen werden für sich gegebenenfalls noch erhoffen können, von Auswirkungen der klimatischen Veränderungen nur in begrenztem Umfang betroffen zu sein. Sie werden also durch auf Bestandswahrung abzielende lokale Schutzmaßnahmen ihren Lebensstandard weitgehend wahren können. Anders die großen Bevölkerungen in ärmeren und klimatisch ohnehin schon kritischeren Regionen. Anders auch zukünftige Generationen. Derzeit zeichnet sich keine allgemeine Bereitschaft der Menschheit ab, diese Bedrohung in ihrer Größe anzuerkennen, die Treibhausgasemissionen werden auf die absehbare Zukunft weiter steigen. Einen wesentlichen Teil trägt hierzu der Transport von Menschen und Gütern bei. Wie auch in anderen Bereichen wird auch der Mobilitätsbedarf in Schwellen- und Entwicklungsländern weiter anwachsen, es besteht die Hoffnung eines Angleichens der Lebensstandards der weltweiten Mittelklassen. In industrialisierten Gesellschaften wiederum wird es keine Bereitschaft geben, Einschnitte im persönlichen Lebensstandard hinzunehmen. Derzeit erscheint somit die einzige Hoffnung in der Entwicklung von „klimafreundlichen“ Technologien zu liegen. Da allerdings zeitnah nicht mit massentauglichen und tatsächlich klimaneutralen Mobilitätskonzepten zu rechnen ist, erscheint momentan die einzige Möglichkeit in der Schadensbegrenzung zu liegen. Das größte Potenzial hat hierbei sicherlich die Entwicklung neuer Mobilitätsformen, die das begrenzte Konzept des klassischen Automobils kreativ überkommen. Mindestens mittelfristig wird allerdings der automobiler Individualverkehr dominant bleiben, und der Verbrennungsantrieb wird auch noch auf Jahrzehnte hin hierbei die zentrale Rolle einnehmen.

Zur Reduktion der CO_2 -Emission ist deswegen kurzfristig betrachtet die weitere Steigerung der Effizienz von Verbrennungsmotoren für fossile Treibstoffe unumgänglich. Um eine möglichst hohe Ausnutzung der im Treibstoff gespeicherten Energie zu erreichen, ist eine vollständige Verbrennung nötig. Dazu muss ein Motor bei Sauerstoffüberschuss, im sogenannten mageren Bereich betrieben werden, allerdings bilden sich gerade in diesem Fall und den dabei herrschenden sehr hohen Temperaturen vermehrt Stickoxide (NO , NO_2 , N_2O) [2]. Stickoxide zeigen selbst wiederum diverse schädliche Effekte [3] - So gilt Lachgas (N_2O) als klimarelevantes Schadgas mit einem 298-mal höheren molekularen Treibhauspotenzial als CO_2 . Aufgrund seines großen dynamischen Dipolmoments trägt es stark dazu bei, das die Erde kühlende IR-Strahlungsfenster zu schließen. Wegen seiner hohen atmosphärischen Verweilzeit von über einhundert Jahren trägt es derzeit mit 6% zum anthropogenen Treibhauseffekt bei [4]. Beim Abbau von N_2O in der Stra-

osphäre entsteht wiederum NO , das die Ozon-Reduktion katalysiert und somit die Ozonschicht angreift. NO und NO_2 wirken reizend und sind schon in geringen Konzentrationen toxisch, auch stellen sie wesentliche Verursacher für sauren Regen dar und können die Entstehung von Smog begünstigen.

Aus diesem Grund heraus werden die Abgasnormen für Verbrennungsfahrzeuge regelmäßig verschärft [5], was eine verbesserte Abgasnachbehandlung erforderlich macht. Um diese präzise steuern zu können sind neuartige Sensorkonzepte vonnöten, die zeitlich hoch aufgelöst auch noch kleinste Stickoxidkonzentrationen in den rauen Bedingungen des Abgasstranges detektieren können [6].

Ein solches Konzept ist der in Abbildung 1.1 dargestellte chemisch funktionalisierte Feldeffekttransistor, kurz ChemFET, der zuerst von Lundström und Spetz [7] erforscht wurde. Im Zuge dieser Arbeit sollen die an der Oberfläche eines derartigen Sensors ablaufenden Prozesse untersucht werden, um darauf aufbauend dessen mögliche Anwendung als Stickoxidsensor zu betrachten und an der Entwicklung eines Modells für den entsprechenden Signalentstehungsprozess mitzuwirken.

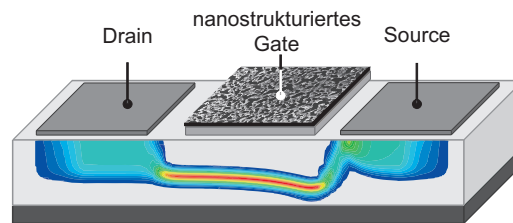


Abbildung 1.1: ChemFET mit nanostrukturiertem Gate. Im Halbleiter ist die Stromdichte als Farbgradient dargestellt. Angepasst übernommen von [8].

1.2 Vorgehen

Für die Entwicklung eines neuartigen Sensorkonzeptes ist es notwendig, zunächst ein Verständnis der grundlegenden zur Signalbildung führenden chemischen und elektrischen Geschehnisse zu entwickeln. Dieses umfasst Einsichten in eine Vielfalt von Wissensbereichen. Neben der heterogenen Katalyse und den zugehörigen theoretischen und analytisch-experimentellen Methoden sind bezüglich der betrachtenden Halbleiterelemente elektrotechnische Aspekte von Belang. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf verschiedenen oberflächenspektroskopischen Methoden. Für das umfassende Verständnis des Sensorsystems wurden die direkte Signalbildung betreffende Simulationen durchgeführt. Für die in dieser Arbeit präsentierten Experimente wurde ein Versuchsstand aufgebaut und sukzessive erweitert, um die Kombination verschiedener experimenteller Methoden zu ermöglichen. Unter anderem wurde hierzu eine Messkammer entwickelt, mit der gleichzeitige infrarotspektrometrische und elektrische Messungen, sowie eine nachgeschaltete massenspektrometrische Analyse möglich war.

Zunächst wird in Kapitel 2 ein Überblick über den Stand derzeitiger Abgassensorik gegeben und verschiedene Sensorkonzepte vorgestellt, um die Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen ChemFET und etablierten Sensorkonzepten zu verdeutlichen. Dabei wird u.a. auch auf verschiedene Adsorptionsmodelle eingegangen und es wird eingeführt, wie chemische Gegebenheiten in elektrische Messgrößen überführt werden können.

Um Oberflächenprozesse auf komplexen nanoporösen Materialien bei Raumdruck zu verstehen, sind zunächst Betrachtungen auf vereinfachten Systemen vonnöten, um den „pressure gap“ (der Unterschied zwischen Systemen im Ultrahochvakuum und bei Raumdruck) und den „material

gap“ (der Unterschied zwischen idealen Reinstsystemen und realen, (nano)porösen Vielmaterialsystemen) zu überwinden [9].

Kapitel 3 legt den Fokus auf die Eigenschaften von nanoporösen, katalytisch aktiven Oberflächen und deren Wechselwirkung mit verschiedenen Gasen. Neben einer umfangreichen Darstellung des derzeitigen Stands der Literatur wird auf die Simulation von verschiedenen platinhaltigen Modellsystemen eingegangen.

Kapitel 5 widmet sich dem simulativen Vergleich verschiedener Bereiche der nanoporösen Oberfläche des ChemFETs und deren mögliche Relevanz für die Entstehung eines Sensorsignals. Diese Betrachtungen stehen in engem Bezug zur Auswahl einer Kombination von Methoden, mit denen die potenziell relevanten Oberflächenbereiche analysiert werden können.

In Kapitel 4 wird auf experimentelle Analysemethoden eingegangen, die für die Herausforderung der Verknüpfung von wohlkontrollier- und -messbaren Idealsystemen und komplexen Realssystemen geeignet sind. Neben der Polarisationsmodulierten Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (PM-IRRAS) werden in dieser Arbeit weitere flankierende Methoden verwendet. Die experimentellen Ergebnisse sind in den Kapiteln 6 bis 8 dargestellt. In Kapitel 6 wird der Versuchsaufbau, die Probenpräparation und die ex-situ durchgeführten vor- und nachgestellten Analysen mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie präsentiert, während Kapitel 7 die Analyse der Wechselwirkungen zwischen Testgas und jeweiliger Probenoberfläche mittels polarisationsmodulierter Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (PM-IRRAS) beinhaltet. Hierbei werden die vielfältigen, über die Identifikation verschiedener Adsorbate hinausgehenden Möglichkeiten der Analyse eines katalytischen Systems mittels PM-IRRAS deutlich. In Kapitel 8 liegt der Fokus auf dem Auffinden von Korrelationen zwischen den oberflächenanalytisch mittels PM-IRRAS zugänglichen Messgrößen und die betrachteten Sensoren betreffenden elektronischen Messwerten. Hieraus kann ein Signalbildungsmodell abgeleitet werden, das wesentlich durch Sauerstoffatome bestimmt wird.

Kapitel 9 bietet eine abschliessende Zusammenfassung und Interpretation.

Im Anhang sind weitere Aspekte zur Probenherstellung und zum Messaufbau dargestellt.

Kapitel 2

Stand der Gassensorik

Für die emissionsreduzierende Weiterentwicklung bestehender Verbrennungsmotor-Konzepte spielt die Abgassensorik eine wichtige Rolle. Neben der Sauerstoff bzw. den Luftwert λ messenden Sensoren steigt der Bedarf an Stickoxidsensoren. Neben einem derzeit schon in Automobilen eingesetzten NO_x -Sensor auf Basis einer weiterentwickelten keramischen Lambdasonde werden auch weitere Sensorkonzepte erforscht. Ein Ansatz ist der eines chemisch funktionalisierten Feldeffekttransistors (kurz ChemFET), bei dem das zu analysierende Gas durch Wechselwirkung mit der Gatelektrode eine als Sensorsignal auswertbare Änderung des Kanalstroms bewirkt. Die Sensitivität für Wasserstoff und andere H-haltige Gase wie Ammoniak und C_xH_y ist schon seit längerem bekannt. Bislang werden ChemFETs allerdings nur in sehr geringem Umfang als Gassensoren eingesetzt.

Die Verwendung eines ChemFETs als Stickoxidsensor im Abgas eines Verbrennungsmotors stellt große Herausforderungen an die Entwicklung eines in der aggressiven Abgasumgebung robusten Halbleiter-Sensorelements. Zugleich stellen Halbleiter durch die Möglichkeit der Miniaturisierung bei potenziell großen Stückzahlen einen vielversprechenden Ansatz dar. Die in den letzten Jahren weit vorangeschrittene Entwicklung von Hochtemperatur-Halbleitern wie Siliziumkarbid und Galliumnitrid eröffnet hier neue Möglichkeiten.

Da derartige Halbleiterelemente bislang nicht unter den rauen Bedingungen von Automobilabgasanlagen eingesetzt werden, bedarf es hierzu eines tiefgreifenden Verständnisses sämtlicher potenziell relevanter Prozesse auf und in solchen Sensoren. Nachfolgend werden zunächst Grundlagen von derzeitigen Abgassystemen erläutert und etablierte Sensoren vorgestellt.

Anschließend wird diesen Sensoren das völlig neuartige Konzept des ChemFET gegenübergestellt. Dabei wird dessen Entwicklung von einem zunächst lediglich zur Wasserstoffdetektion nutzbaren Sensor zu einem Sensor mit potenziell weitem Anwendungsfeld beleuchtet. Der derzeitige Wissensstand und die speziell für die Messung von Stickoxiden relevanten noch offenen Fragestellungen werden am Ende des Kapitels dargestellt.

2.1 Anforderungen und Abgasnachbehandlung

Automobiler Individualverkehr muss nicht notwendigerweise auf der (direkten) Verbrennung fossiler Brennstoffe beruhen. Über die letzten Jahre ist das Thema alternativer Antriebe öffentlich präsenter und viele Hoffnungen werden an „grüne“ Antriebsformen geknüpft, die Produktion sogenannter Biokraftstoffe muss dabei kritisch betrachtet werden. Die reale CO_2 -Effizienz ist schwer darzustellen und verbleibt kontrovers, während unmittelbar negative ökologische und soziale Folgen der Verwendung landwirtschaftlicher und neu erschlossener Flächen für den Anbau

von Energiepflanzen deutlich werden. Beim derzeitigen Stand der Technik sind allerdings auch Wasserstoff oder elektrische Energie keine Allheilmittel, da auch deren Bereitstellung bislang mit nicht unwesentlichen Schadgasemissionen verbunden ist.

Die im Automobil benötigte Technik führt derzeit zu einer deutlichen Massenzunahme des Fahrzeugs. Neben der zum Teil energieintensiveren Fahrzeugproduktion verschlechtert dies die Gesamtbilanz der Energieeffizienz. Es wird versucht, all diese Einflüsse in Gesamtanalysen [10] zusammenzufassen. Diese Aspekte werden in der in Abbildung 2.1 dargestellten „Neuen Europäischen Fahrzyklus“ (NEFZ) nur teilweise abgebildet, der lediglich (z.T. kontroverse) Aussagen über Treibstoffeffizienz und Emissionen während des Fahrens ermöglicht. Umfangreichere „Well-to-Wheel“-Analysen berücksichtigen auch den zur Bereitstellung des chemischen Treibstoffs bzw. der elektrischen Energie benötigten Aufwand. Komplettiert durch eine Betrachtung der Fahrzeugproduktion gäben diese ein objektiveres Bild, jedoch haben sich diese Analysen bislang (noch) nicht durchgesetzt; dies mag teilweise daran liegen, dass sie zumindest bislang von den großen Fahrzeugherstellern weniger aktiv unterstützt werden.

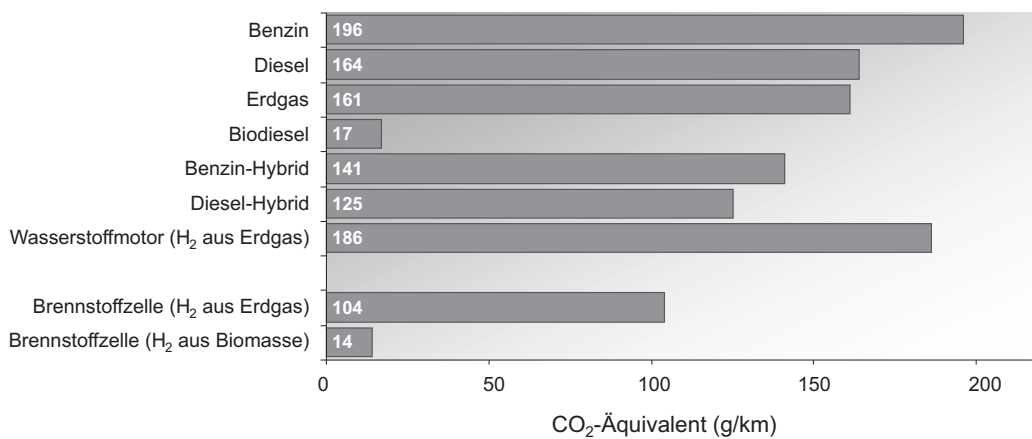


Abbildung 2.1: CO₂-Äquivalent verschiedener automobiler Antriebsformen auf Basis des NEFZ eines Kompaktklassewagens, aus [11].

Benzin- und Dieselantriebe können über die Verwendung von Hybridtechnik, Leichtbauweise und wesentlich durch eine Verringerung der Größe vieler Fahrzeugkomponenten (Down-Sizing) mit derzeitiger Technik eine Emissionseffizienz von ca. 60 g CO₂-Äquivalent pro Kilometer erreichen. Damit bleiben bis auf weiteres Benzin- und Dieselfahrzeuge eine bedeutende Übergangstechnologie.

Für die vollständige Verbrennung ist das Verhältnis von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff entscheidend. Ein wesentlicher Parameter ist die Luftzahl λ , die definiert ist als das Verhältnis der momentanen und stöchiometrischen Massenverhältnisse von Luft und Kohlenwasserstoffen

$$\lambda = \frac{(m_{\text{Luft}}/m_{\text{HC}})_{\text{real}}}{(m_{\text{Luft}}/m_{\text{HC}})_{\text{stöch}}} \quad (2.1)$$

Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, steht im sogenannten „fetten“ Bereich bei Werten von $\lambda < 1$ nicht genügend Oxidationsmittel für die vollständige Verbrennung zur Verfügung. Ein Teil des Kohlenwasserstoffs reagiert nicht und verbleibt im Abgas. Darüber hinaus wird Kohlenmonoxid gebildet. Im „mageren“ Betrieb bei $\lambda > 1$ dagegen herrscht Luft- bzw. Sauerstoffüberschuss, eine maximale Ausnutzung der im Kohlenwasserstoff gespeicherten chemischen Energie ist möglich. Allerdings werden nun vermehrt Stickoxide gebildet. Bei klassischen Motorkonzepten wurde versucht, möglichst präzise beim stöchiometrischen Punkt $\lambda = 1$ (ca. 14,7 g Luft pro Gramm Benzin) zu bleiben.

Durch das Aufkommen von Katalysatoren Mitte der 1980er-Jahre wurde es möglich, den Anteil

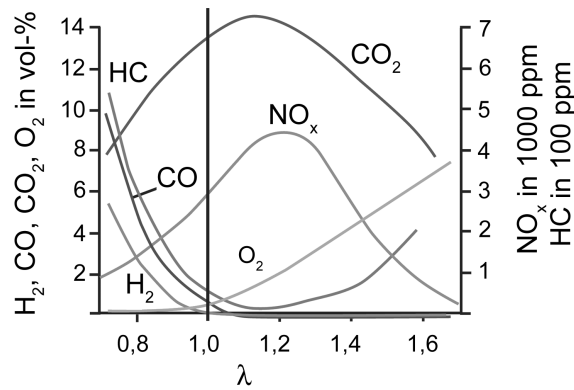


Abbildung 2.2: Verbrennungsprodukte eines Benzinmotors in Abhängigkeit von der Luftzahl λ . Während bei fettem Gemisch ($\lambda < 1$) die Verbrennung unvollständig bleibt, entsteht bei $\lambda > 1$ neben CO_2 vorwiegend NO_x [12].

der unerwünschten Abgasbestandteile zu verringern. Der sogenannte Drei-Wege-Katalysator wird wie in Abbildung 2.3 bei $\lambda = 1$ betrieben. Er besteht aus einem Cordieritwabenkörper, auf dem katalytisch aktives Metall wie u.a. Platin als „Washcoat“ aufgebracht ist und unterstützt die drei nachfolgenden Reaktionspfade:

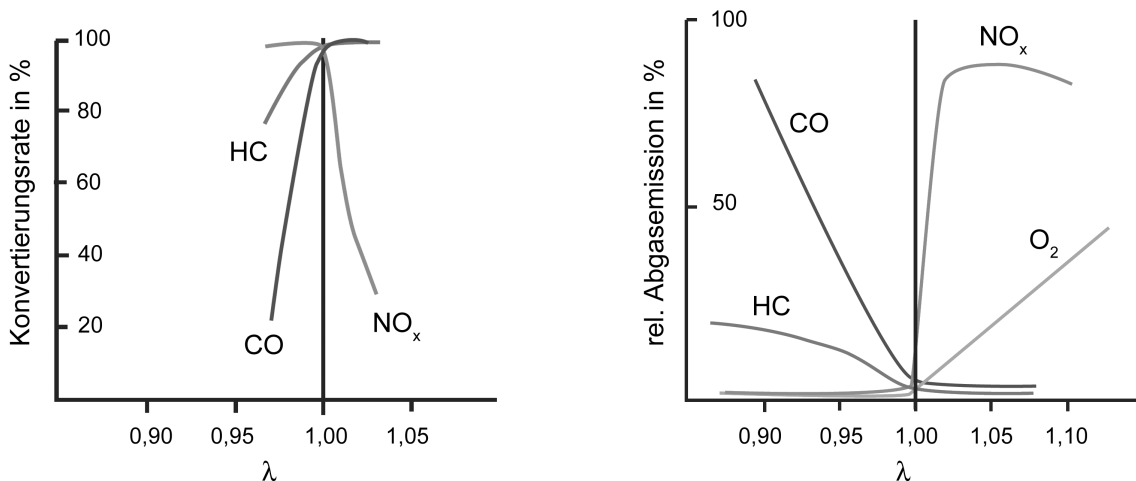
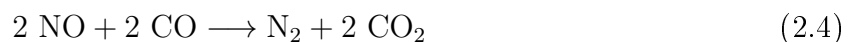
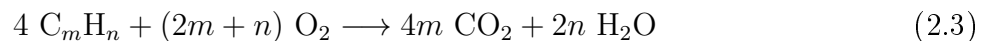


Abbildung 2.3: **Links:** Konvertierungsrate eines Dreiwege-Katalysators. **Rechts:** relative Abgasemission eines Benzinmotors in Abhängigkeit von der Luftzahl λ , aus [12].

Ein bedeutender Forschungsaspekt ist die Entwicklung von hocheffizienten Verbrennungsmotoren. Diese werden im Wesentlichen bei Sauerstoffüberschuss betrieben. Dabei wiederum ist die Minimierung der Emission von Kohlenmonoxid und Stickoxiden von großem Interesse, was zum Teil auch durch das Motordesign beeinflusst werden kann [13]. Da speziell im mageren Bereich Stickoxide nur unzureichend abreagieren, mussten neue Katalysatorkonzepte entwickelt werden. Die Entwicklung der im vorwiegend bei Ottomotoren eingesetzten NO_x -Speicher-katalysatoren

wurden ursprünglich von Toyota vorangetrieben. Diese überwinden die Problematik des Sauerstoffüberschusses dadurch, dass Stickoxid unter mageren Bedingungen zunächst als festes Nitrat eingespeichert wird und anschließend in einem fetten oder stöchiometrischen Puls zu Stickstoff reduziert wird. Hierbei kann durch entsprechende Auswahl bzw. Kombination katalytisch aktiver und Nitrat speichernder Materialien das Katalysatorverhalten optimiert werden [14, 15]. Allerdings haben diese Katalysatoren einen eingeschränkten Effizienzbereich von ca. 250 bis 500°C. Oberhalb dieser Temperatur ist z.B. Bariumnitrat nicht mehr stabil, der Katalysator verliert dann reversibel seine NO_x -Speicherfähigkeit. Durch präzisere und schnellere Messungen des λ -Wertes konnte die Katalysatoreffizienz deutlich verbessert werden [16]. Ein anderer und schon länger verfolgter Weg ist die selektive katalytische Reduktion (SCR), bei der ein Reduktionsmittel zugegeben wird. Hierfür wird üblicherweise eine wässrige Harnstofflösung („AdBlue“) verwendet, die in einem zusätzlichen Tank mitgeführt werden muss. Aus dieser entstehen zunächst durch Hydrolyse Wasser und Ammoniak. In Abbildung 2.4 ist die Einbauposition der hierfür nötigen zusätzlichen Abgasnachbehandlungseinheit dargestellt. Ammoniak kann je nach Betriebsparametern dann auf dem SCR-Kat mit Stickoxid auf verschiedene Weisen reagieren:

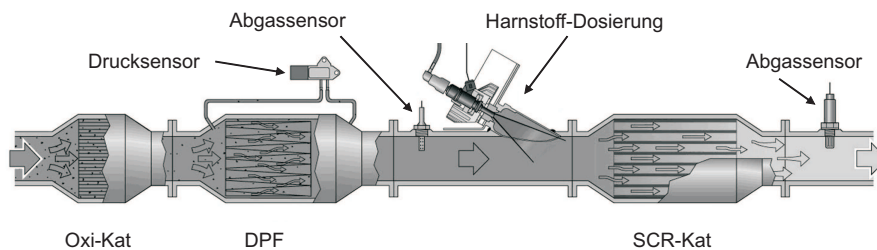
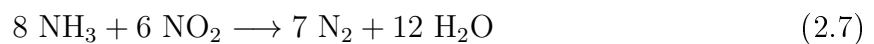
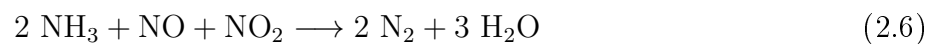
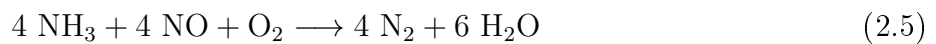


Abbildung 2.4: Abgasstrang mit Oxidationskatalysator (Oxikat), Dieselpartikelfilter (DPF), und zusätzlichem Katalysator für die selektive katalytische Reduktion (SCR-Kat). Zusätzlich ist die Positionierung der Abgassensoren vor und nach dem SCR-Kat zu sehen [17].

Diese Technik kommt vorwiegend bei Dieselfahrzeugen zum Einsatz und hat den Vorteil, dass der Motor kontinuierlich im mageren Bereich betrieben werden kann [16]. Bei stationären Abgaskontrollen können Schadgase akkumulativ über größere Zeiträume gemessen werden, was den Aufwand für die Detektion selbst kleiner Konzentrationen erleichtert. In Abbildung 2.5 ist die Entwicklung der von der EU festgelegten Emissionsgrenzwerte für Dieselfahrzeuge zu sehen. Der Übergang zur ab 2014 geltenden Euro 6-Abgasnorm stellt hauptsächlich eine Absenkung des NO_x -Grenzwertes dar. Begleitend dazu wird eine NO_x -Überwachung während der Fahrt verlangt, was eine Sensoransprechzeit von deutlich unter einer Sekunde auf kleine Konzentrationsveränderungen erfordert.

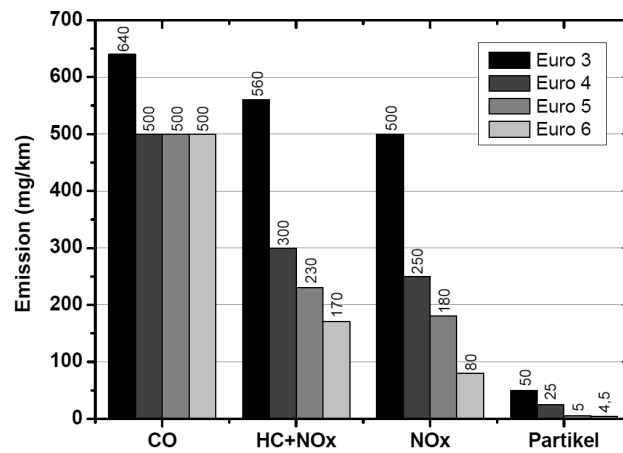


Abbildung 2.5: Emissionsgrenzwerte für mit Diesel betriebene PKW und leichte Nutzfahrzeuge, aus [5].

2.2 Etablierte Abgassensorik

Nachfolgend soll auf verschiedene Sensorkonzepte eingegangen werden, wie sie heutzutage im Abgasstrang und teilweise auch schon in der Abgasrückführung bzw. Luftzuführung eingesetzt werden. Hierbei dienen Sie sowohl der Regelung des Motors wie auch der Abgasnachbehandlung. Zunächst wird anhand der mittlerweile allgemein verbreiteten Lambdasonde exemplarisch eine Sensorwirkweise dargestellt, danach auf weitere Sensorkonzepte eingegangen.

2.2.1 Lambdasonde

Zur Überwachung der Funktionsweise von Verbrennungsmotoren ist eine Kenntnis der in Gleichung 2.1 definierten Luftzahl λ entscheidend. Das Funktionsprinzip der Lambdasonde beruht auf einer elektrochemischen Zelle, mit deren Hilfe der Sauerstoffpartialdruck bestimmt werden kann. Durch eine Sauerstoffionen leitende Keramik aus Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) kann Sauerstoff in eine innere Kammer transportiert werden. Dies erfolgt durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen den beiden YSZ-Oberflächen.

Der entscheidende funktionelle Bereich jeder Lambdasonde ist die Dreiphasengrenze zwischen der Gasphase, der porösen Platinelektrode und dem YSZ-Festkörperelektrolyten. Durch Beimischungen anderer (Übergangs-)Metalle zum katalytisch aktiven Platin kann die Bildung und der Einbau der O^{2-} -Ionen stark beeinflusst werden; auch ist die Dreiphasengrenze besonders empfindlich auf Vergiftungen durch andere Elemente (u.a. Silizium).

Der Diffusionsstrom besteht so lange, bis ein Konzentrationsausgleich erzielt ist. Beim vergleichsweise simplen Prinzip der Lambda-Sprungsonde steht der Innenraum der Zelle in Verbindung mit der Umgebungsluft ausserhalb des Abgasstranges, wodurch das Konzentrationsgefälle konstant bleibt. Da nur O^{2-} -Ionenleitfähigkeit besteht, der Elektrolyt für Elektronen dagegen eine Barriere darstellt, bildet sich zwischen Aussen- und Innenseite der YSZ-Schicht eine Potenzialdifferenz aus.

Der Diffusionsstrom kommt bei hinreichend großer Spannungsdifferenz zum Erliegen; dieser vom Sauerstoffpartialdruck abhängige Wert wird als die Nernstspannung U_N bezeichnet und lässt sich beschreiben durch

$$U_N = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left[\left(\frac{p_{\text{Luft}}(O_2)}{p_{\text{Abgas}}(O_2)} \right)^{1/2} \right] \quad (2.8)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante und F die Faraday-Konstante. Auf der Abgasseite herrscht i.A. Sauerstoffmangel gegenüber der als Referenz dienenden Umgebungsluft mit ca. 21 % O_2 . Der Spannungsverlauf ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Da bei $\lambda > 1$ noch eine wesentliche Menge unverbrauchter Sauerstoff im Abgas vorliegt, ist hier die Nernstspannung nur gering. Bei $\lambda = 1$ ändert sich dies sprunghaft, da bei $\lambda < 1$ ein Überschuss an reduzierenden Edukten vorliegt. Die Nernstspannung kann hier ihren Maximalwert von ca. 920 mV annehmen. Aufgrund dieses Wechsels zeigt der Spannungsverlauf weitgehend punktsymmetrisches Verhalten um $\lambda = 1$ und ca. 450 mV.

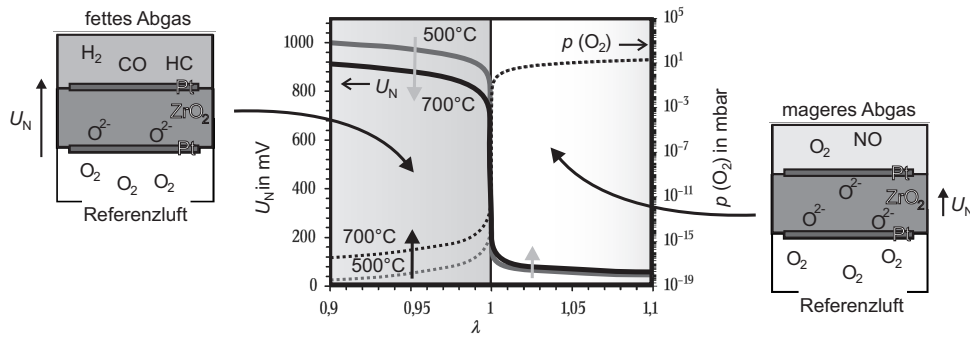


Abbildung 2.6: Sauerstoffpartialdruck und Nernstspannung der Lambda-Sprungsonde, modifiziert von [12]

Temperaturabhängige Abweichungen hiervon kommen durch eine die Abgaselektrode schützende poröse Schicht zustande, durch die verschiedene Gaskomponenten aufgrund ihrer unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten gemäß dem 1. Fick'schen Gesetz unterschiedlich schnell diffundieren. Abhängig vom im Abgas vorhandenen Wasserstoff kommt es hierdurch zu einer leichten Verschiebung zu höheren λ -Werten.

Da bei einer Lambda-Sprungsonde direkt die Nernstspannung gemessen wird, ist diese damit nur in einem schmalen Bereich um $\lambda = 1$ sensitiv. Sie kann aber gut zur präzisen Einstellung des stöchiometrischen Punktes genutzt werden. Aufgrund der an den griechischen Buchstaben erinnernden Signalcharakteristik dieses Sensors kam die Bezeichnung λ für die Luftzahl zustande.

Um die Luftzahl über einen weiten Bereich erfassen zu können, wurde die in Abbildung 2.7 dargestellte Breitband-Lambda-Sonde entwickelt [12, 18, 19].

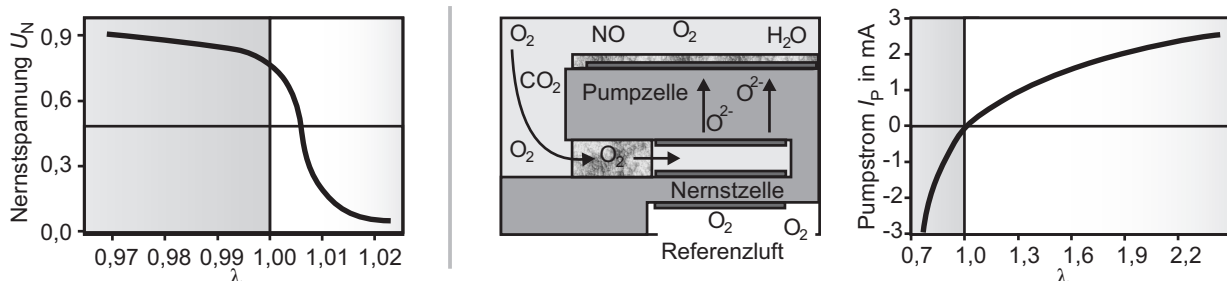


Abbildung 2.7: Vergleich des Signalverlaufs bei Sprung- und Breitbandsonde. **Links:** Sprungsonde mit leichtem λ -Versatz aufgrund der schnellen H_2 -Diffusion durch die äußere Schutzschicht. **Mitte und rechts:** Aufbau und λ -abhängiger Pumpstrom der Breitbandsonde. Modifiziert von [5] und [12].

Wird zwischen den beiden Oberflächen des Zirkondioxids eine Spannung angelegt, kann darüber

Sauerstoff aktiv gepumpt werden. Die Breitband-Lambdasonde besteht aus zwei Kammern, deren erste über eine feinporige Diffusionsbarriere in Kontakt mit dem Abgas steht. Die zweite Kammer steht in Kontakt mit der Umgebungsluft. Zwischen den beiden Kammern befindet sich eine Zirkondioxidbarriere, an der sich wieder die Nernstspannung U_N ausbildet. Durch eine zweite ZrO_2 -Barriere, die von der ersten Kammer zurück zum Abgas führt, kann nun Sauerstoff aus dieser Kammer herausgepumpt und U_N auf einen vorgewählten Wert (i.A. ca. 450 mV) eingestellt werden. Der benötigte Pumpstrom wird gemessen und hängt nun von der Sauerstoffkonzentration im Abgas ab. Bei bekannten Eigenschaften der Abgas-Diffusionsbarriere kann λ damit bei nahezu beliebiger Sauerstoffkonzentration bestimmt werden. Im fetten Bereich ist allerdings die Treibstoffzusammensetzung von Bedeutung, da die in diesem Fall dominierenden nicht vollständig oxidierten Bestandteile aufgrund ihrer unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten die Steilheit der Stromkurve bei $\lambda < 1$ beeinflussen.

2.2.2 Keramischer NO_x -Sensor

Auf Grundlage der Breitband-Lambdasonde kann auch ein keramischer NO_x -Sensor konzipiert werden [20, 21, 22, 23]. Mit Sauerstoffhintergrund verringern reduzierende Gase wie CO und NO die Sauerstoffkonzentration am Sensor, während NO_2 als stark oxidierendes Gas Sauerstoff bereitstellt. Somit ist eine Lambdasonde als Mischpotenzialsensor verwendbar. Mittels katalytischer Filter aus Platin und Gold konnten Gao et al. [24] 2009 die Selektivität für Stickoxide deutlich erhöhen. Fischer et al. [25] konnten im gleichen Jahr an einem gepulst betriebenen keramischen Sensor NO -Sensitivität im Bereich von 5 bis 150 ppm demonstrieren. Ein erfolgreiches Konzept besteht in einem Dreikammeraufbau. Die erste Kammer steht wieder durch eine katalytisch passive Barriere in Kontakt mit dem Abgas. Aus dieser wird der Sauerstoff aktiv herausgepumpt. Stickoxid kann katalytisch zu Stickstoff und Sauerstoff reduziert werden. Der dadurch wieder vorhandene Sauerstoff kann nach dem zuvor beschriebenen Prinzip gemessen werden.

Der japanische Sensorhersteller NGK spezifiziert für die von ihm angebotenen keramischen NO_x -Sensoren eine Genauigkeit von ± 10 ppm im Bereich von 0 – 100 ppm NO_x . Künftige Abgasnormen fordern eine Genauigkeit von ± 5 ppm im laufenden Betrieb (On-Board-Diagnose, OBD).

2.2.3 Metalloxid- NO_x -Sensor

Bei diesem auch als Taguchi-Sensor bezeichneten Design wird ein nanoporöser Metalloxidfilm zur Gasdetektion verwendet, zumeist kommt hierbei Zinnoxid (SnO_2) zum Einsatz [26, 27, 28, 29, 30]. Das Messprinzip beruht im Wesentlichen auf der reversiblen Oxidation und Reduktion der porösen SnO_2 -Schicht, wodurch deren Leitfähigkeit beeinflusst wird. Die Korngrenzen von einander berührenden Partikeln bilden eine Potenzialbarriere für Elektronen. Die Ausbildung einer Adsorbatschicht, die Reduktion bzw. höhere Oxidation der Partikeloberflächen beeinflusst die Höhe dieser Potenzialbarriere. Durch den Zusatz von Übergangsmetallen ist eine erhöhte Gassensitivität zu erkennen. Diese Sensoren können z.T. schon bei moderaten Temperaturen von ca. 150°C eingesetzt werden. Bei diesen Temperaturen zeigt solch ein System auf CO ohne und mit O_2 -Hintergrund ein schnelles Ansprechverhalten. NO_2 dagegen bildet stabiles Nitrat und diverse andere Adsorbate auf dem Zinnoxid [31], was zu langen Ansprechzeiten führt. Erst bei ca. 300°C sind schnellere Reaktionen (<1 min bis zum Gleichgewicht) zu beobachten [32].

2.3 Chemisch funktionalisierte Feldeffekttransistoren

Ein völlig neuartiges Konzept für Abgassensoren stellen Halbleiterbauelemente dar, deren funktionaler Bereich eine MOS- bzw. allgemeiner eine MIS-Struktur (Metall-Oxid-Halbleiter, bzw. Metall-Isolator-Halbleiter) enthält. Aufgrund ihrer zumeist hohen Kontaminationsanfälligkeit erscheinen Halbleiterstrukturen zunächst nicht als naheliegendes Konzept für Anwendungen unter den rauen Bedingungen eines Abgasstranges. Durch den in den letzten Jahren erzielten Fortschritt in der Entwicklung dünner und robuster Diffusionsbarrieren [8] konnten hierzu allerdings wesentliche Fortschritte erzielt werden.

Ideal als Sensor geeignet ist ein System, das schon aufgrund kleiner Veränderungen große Signale generieren kann. Dies ist u.a. bei Feldeffekttransistoren der Fall, die sich als hervorragende Signalverstärker (Transducer) anbieten. Das Messprinzip eines chemisch funktionalisierten Feldeffekttransistors (ChemFET) wie in Abbildung 2.8 dargestellt beruht darauf, dass ein an der Gateelektrode stattfindender Prozess das elektrische Feld unter dem Gate beeinflusst, zu einer Bandverbiegung im Halbleiter führt und somit im Kanalstrom sichtbar wird [33].

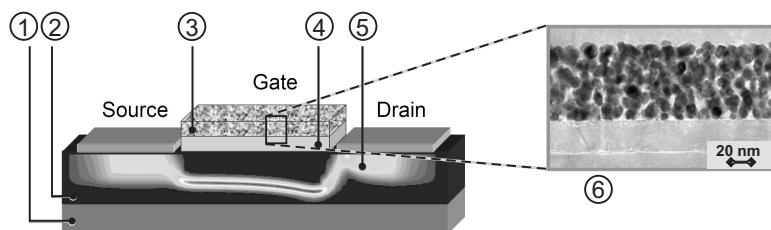


Abbildung 2.8: ChemFET mit nanostrukturierter Gate. **1:** p-dotierter Puffer, **2:** n-dotierter Halbleiterkanal, **3:** nanostrukturierte Gateelektrode, **4:** Gateisolation, **5:** Ohmkontakt. Im Halbleiter ist zudem die Stromdichte dargestellt. **6:** TEM-Aufnahme der Gatemetallisierung. Modifiziert übernommen aus [34].

2.3.1 Entwicklung des H₂-ChemFETs

Als erste beschrieben Lundström et al. [35] 1975 einen derartigen Sensor. Sie konnten mit einem aufgesputterten, geschlossenen Gate aus Palladium eine Sensitivität auf Wasserstoff nachweisen. Die Modifizierung des Gates besteht hier darin, dass dissoziierter Wasserstoff durch den Palladiumfilm hindurch an die Grenzfläche zum darunterliegenden Dielektrikum (SiO₂) diffundieren kann, wo sich eine Dipolschicht bildet. Dies ist beschreibbar als eine wasserstoffinduzierte Veränderung der Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Palladium und Siliziumdioxid.

In Abbildung 2.9 ist die Auswirkung von Oberflächenadsorbat auf den Verlauf der Energiebänder im Kanalbereich des Halbleiters illustriert. Hierdurch wird die Leitfähigkeit des Kanals beeinflusst, was bei konstanter Source-Drain-Spannung eine Veränderung des zwischen Source- und Drainkontakt fließenden Kanalstromes I_{SD} nach sich zieht.

In Abbildung 2.10 sind die Abhängigkeiten des Kanalstroms dargestellt. Bei hinreichend hoher Spannung zwischen Source und Drain U_{SD} geht I_{SD} in Sättigung über, d.h. wird unabhängig von U_{SD} und ist nur noch von der Gatespannung U_G abhängig. Die in der linken Grafik erkennbare Abweichung von diesem Idealverhalten lässt Leckströme erkennen.

In Linköping erforschte die Arbeitsgruppe um Lundström und Spetz gassensitive MOS-Strukturen [35, 36] und Feldeffekttransistoren [7]. Sie entwickelte eine Modellvorstellung für die Signalbildung bei wasserstoffhaltigen Gasen.

Die MOS-Struktur besteht aus einer katalytisch aktiven Metallisierung, wie sie auch in der

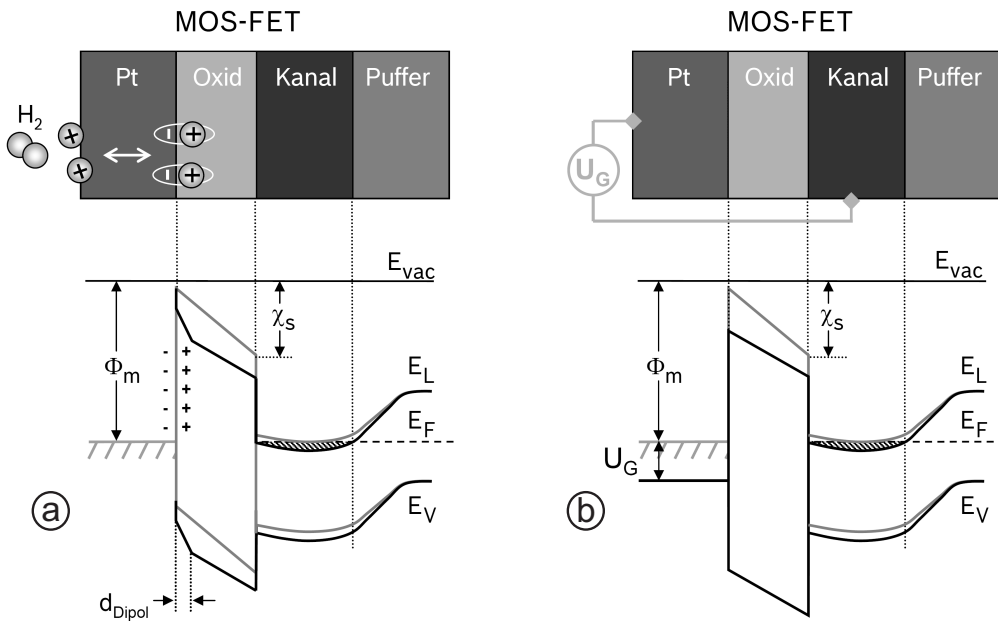


Abbildung 2.9: Qualitativ skizzierte Diagramme der Energiebänder in einer MOS-FET-Struktur aus [8], wie sie beim ChemFET vorliegt. **a)** bei Beaufschlagung mit H₂, **b)** durch Änderung der Gate-Source-Spannung kann die Ladungsträgerkonzentration im Kanalbereich des Halbleiters gleichwertig beeinflusst werden.

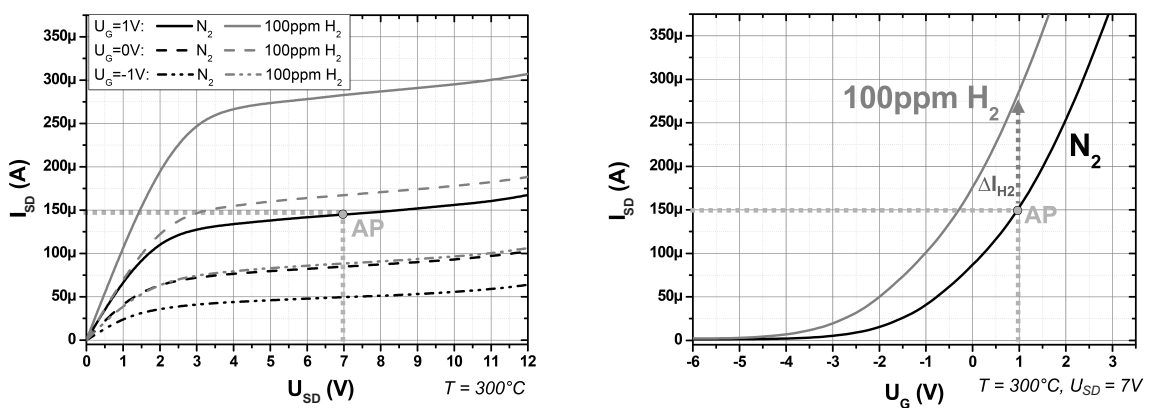


Abbildung 2.10: **Links:** Ausgangskennlinienfeld mit eingetragenem Arbeitspunkt (AP). **Rechts:** Übertragungskennlinie eines SiC-FETs mit und ohne Gasbeaufschlagung. Modifiziert übernommen aus [34].

TEM-Aufnahme in der ChemFET-Abbildung 2.8 zu sehen ist. Für diese werden i.d.R. Übergangsmetalle verwendet. Für Wasserstoffsensitivität bewährte sich ein geschlossener Palladiumfilm. Die Verwendung von Platin, Iridium und Rhodium eröffnete weitere Anwendungsbereiche. Unter dieser Metallschicht folgt eine Isolation, für die zumeist SiO_2 gewählt wurde. Mittels Kontaktierung des darunterliegenden Halbleiters kann die Kapazität der Struktur bestimmt werden. Dieser in Abbildung 2.9 dargestellte Stapel entspricht im Wesentlichen dem zentralen Bereich des in Abbildung 2.8 dargestellten Feldeffekttransistors.

2.3.2 Adsorptionsmodell für H_2 -Sensitivität

Kommt Wasserstoff in Kontakt mit der Oberseite des Palladiums, so adsorbiert dieser dort zunächst dissoziativ. Anschließend diffundiert H^+ an die Grenzfläche von Metallelektrode (Palladium) und Dielektrikum (z.B. SiO_2) und bildet dort eine Dipolschicht aus. Jedes Wasserstoffatom induziert ein Dipolmoment an der Grenzschicht, das auf Grund des Gesamtsignals auf ca. 1 Debye geschätzt wird. Dies wäre wesentlich über den Werten für Adsorption an einer Metall-Gas-Grenzfläche. Der Effekt ließe sich allerdings durch die Dielektrizitätszahl ϵ_r des Siliziumdioxids erklären. Es zeigt sich, dass Materialien mit besonders hohem ϵ_r besonders starke Wasserstoffsignale hervorbringen können [37]. Diese äußern sich bei einer MIS-Struktur als eine Verschiebung der Flachbandspannung, bzw. bei einem MIS-FET als eine Verschiebung der Threshold-Spannung, was eine Änderung des Kanalstroms bewirkt. Allerdings ist der genaue Bereich der signalrelevanten Plätze in der Grenzschicht nach wie vor unklar.

Adsorption nach Langmuir

Um eine auf thermodynamischen Gleichgewichten basierende Modellvorstellung von der Signalgebung zu entwickeln, wird die Adsorption und anschließende Dissoziation von gasförmigem molekularem Wasserstoff H_2 betrachtet. Die für das Auftreten von atomarem Wasserstoff auf der Metalloberfläche nötigen Schritte der Adsorption, Dissoziation und ggf. Oberflächenmigration können in einer Gleichgewichtsbetrachtung mittels einer Gleichgewichtskonstanten \tilde{K} zusammengefasst werden. Von der Oberfläche diffundiert der Wasserstoff an die Grenzfläche zum Dielektrikum. Da die Konzentration des auf dem Gatemetall adsorbierten Wasserstoffs n_s (surface, s) mit der Konzentration von an der Grenzfläche (interface, i) von Metall und Dielektrikum adsorbiertem Wasserstoff n_i über eine Konstante k_s im Gleichgewicht steht, lässt sich nach dem ursprünglichen Modell von Lundström et al. [38] die Spannungsänderung am Gate in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration $c(\text{H}_2) = p(\text{H}_2)/p_0$ bestimmen. Mit N als Anzahl der verfügbaren Adsorptionsplätze und n als Anzahl der jeweils adsorbierten Wasserstoffatome lässt sich der jeweilige Bedeckungsgrad $\Theta = n/N$ herleiten. Es gilt

$$\frac{n_s}{N_s - n_s} = \tilde{K} [c(\text{H}_2)]^{1/2} \quad (2.9)$$

und mittels der zusammenfassenden temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante $K = K(T)$

$$\frac{n_i}{N_i - n_i} = k_s \frac{n_s}{N_s - n_s} = K [c(\text{H}_2)]^{1/2} \quad (2.10)$$

bzw. mit dem Bedeckungsgrad Θ als

$$\frac{\Theta_i}{1 - \Theta_i} = k_s \frac{\Theta_s}{1 - \Theta_s} = K [c(\text{H}_2)]^{1/2}. \quad (2.11)$$

Dies lässt sich nach der Grenzflächenbedeckung aufgelöst schreiben als

$$\Theta_i = \frac{K [c(\text{H}_2)]^{1/2}}{1 + K [c(\text{H}_2)]^{1/2}}, \quad (2.12)$$

was die klassische Langmuir'sche Adsorptionsisotherme ist, dimensionslos dargestellt in Abbildung 2.11.

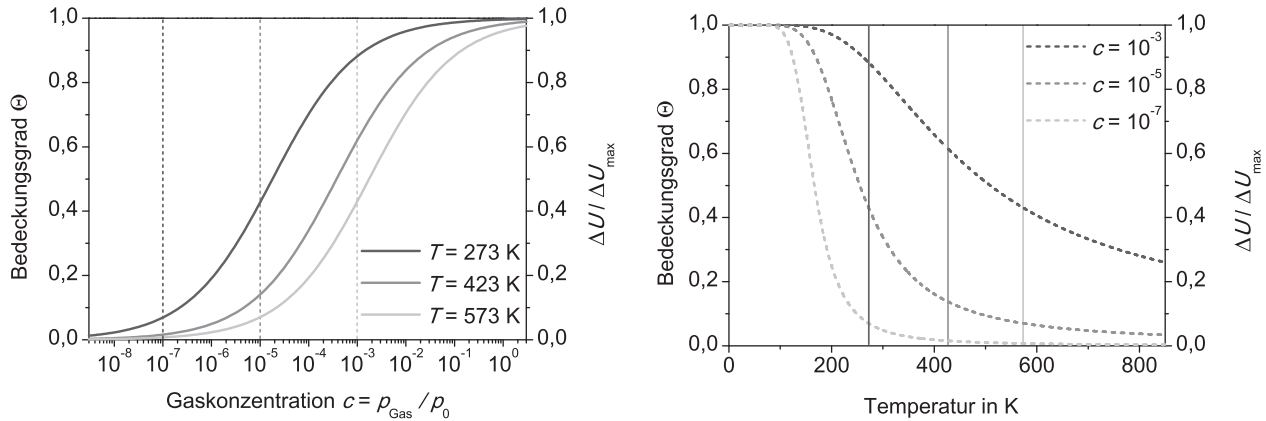


Abbildung 2.11: Adsorptionsmodell nach Langmuir. **Links:** Isothermen für verschiedene Gaskonzentrationen. **Rechts:** Isobaren für verschiedene Temperaturen. Exemplarisch mit $a_1 = 100 \text{ K}^{1/2}$ und $a_2 = 1000 \text{ K}$.

Die Temperaturabhängigkeit der Bedeckung kann in diesem Modell nach Einführung zweier zusammenfassender Parameter a_1 und a_2 dargestellt werden als

$$\Theta_i = \frac{\frac{a_1}{\sqrt{T}} \cdot e^{\frac{a_2}{T}} \cdot [c(\text{H}_2)]^{1/2}}{1 + \frac{a_1}{\sqrt{T}} \cdot e^{\frac{a_2}{T}} \cdot [c(\text{H}_2)]^{1/2}}. \quad (2.13)$$

Wirken alle Adsorptionsplätze an der Grenzfläche gleich stark, so ist die gasinduzierte Änderung ΔU der Gatespannung proportional zur Bedeckung

$$\Delta U = \Delta U_{\text{max}} \Theta_i. \quad (2.14)$$

Nach diesem Modell beruht die Signalbildung auf der H-Besetzung bzw. dem Entleeren von Grenzflächenplätzen, was ggf. mit einer reversiblen Reduktion bzw. Oxidation einhergehen kann. Bei zusätzlich vorhandenem Sauerstoff ist im Modell von Lundström et al. der effektive Wasserstoffpartialdruck durch die Bildung von Wasser herabgesetzt, wodurch erst ab einer hinreichenden Menge Wasserstoff dieser überhaupt auf der Palladiumoberfläche atomar vorliegen und an die Grenzfläche diffundieren kann. Da Palladium für Wasserstoffdiffusion durchlässig ist, funktioniert dieser Mechanismus auch bei einer flächig-geschlossenen Gateelektrode. Werden MIS-Strukturen mit konstant gehaltener Kapazität vermessen, so bildet der Spannungshub der nachgeregelten Gatespannung $U_{\text{gate}} \propto \ln(p(\text{H}_2)/p_0(\text{H}_2))$ den Logarithmus des Gasdrucks über einen sehr weiten Druckbereich ab; diese Beziehung ist durch UHV- und Raumdruckmessungen über 10 Größenordnungen hinweg experimentell bestätigt [7, 39]. Ein auf reiner

Langmuir-Adsorption basierendes Modell kann eine derartige Druckabhängigkeit nur unzureichend wiedergeben.

Adsorption nach Tempkin

Die zuvor beschriebene deutliche Abweichung von der Langmuir-Isotherme lässt sich durch die repulsive Wechselwirkung innerhalb einer Adsorbatschicht erklären, wie sie in der Tempkin'schen Adsorptionsisotherme berücksichtigt ist [40]. Ein gleichwertiger Ansatz wurde 1935 von Frumkin entwickelt; in diesen Modellen sind sowohl attraktive wie auch repulsive Wechselwirkungen zugelassen [41].

Diese Modelle auf einen derart weiten Bedeckungsbereich anzuwenden verlangt allerdings zusätzliche Annahmen. Das Tempkin'sche Modell beruht auf der Annahme einer „mittleren“ Bedeckung, d.h. die einzelnen Adsorbatpartikel müssen stets miteinander wechselwirken können und dürfen darum selbst beim geringsten betrachteten Gasdruck nicht zu weit voneinander separiert sein, um noch einen Effekt auf umgebendes Adsorbat zu haben. Ebenso darf selbst beim maximalen Druck noch keine Sättigung eintreten.

Dies spricht dafür, dass die Bedeckung der eingeschränkt dreidimensionalen Grenzfläche nicht vollständig analog zu der einer zweidimensionalen Oberfläche betrachtet werden kann - die Schichtdicke der Grenzfläche muss in diesem Modell als variabel angesehen werden. Dieser Aspekt wird bei Diskussionen des Signalbildungsprozesses in der Literatur im Allgemeinen nicht behandelt.

Nachfolgend ist die Herleitung des Tempkin'schen Adsorptionsmodells in Anlehnung an [40] dargestellt.

Im Tempkin'schen Modell nimmt der Betrag der (negativen) Adsorptionenthalpie $\Delta_{\text{ads}}H$ bei steigender Bedeckung linear ab:

$$\Delta_{\text{ads}}H = \Delta_{\text{ads}}H_0 \cdot (1 - \alpha\Theta) \quad (2.15)$$

α ist hierbei eine Konstante, die als Fit-Parameter verwendet werden kann. Die Gleichgewichtskonstante K ist nun sowohl von der Temperatur, wie auch vom Bedeckungsgrad abhängig

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{ads}}H_0}{k_B T}} \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{ads}}H_0 \cdot \alpha\Theta}{k_B T}} = K(T) \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{ads}}H_0 \cdot \alpha\Theta}{k_B T}} \quad (2.16)$$

und somit ergibt sich

$$\ln \left(K(T) [c(\text{H}_2)]^{1/2} \right) = \frac{-\Delta_{\text{ads}}H_0 \cdot \alpha\Theta}{k_B T} + \ln \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) \quad (2.17)$$

und für mittlere Bedeckungen (um $\Theta = 0,5$), bei denen der letzte Term in Gleichung 2.17 zu vernachlässigen ist

$$\Theta = \frac{1}{\alpha} - \frac{k_B T}{\alpha \Delta_{\text{ads}}H_0} \cdot \ln(K_0) - \frac{k_B T}{\alpha \Delta_{\text{ads}}H_0} \cdot \ln \left([c(\text{H}_2)]^{1/2} \right). \quad (2.18)$$

Woraus sich die logarithmisch vom Gasdruck abhängige Tempkin-Isotherme vereinfacht darstellen lässt als

$$\Theta = a_3(T) + \frac{1}{2} a_4(T) \cdot \ln(c(\text{H}_2)) \quad (2.19)$$

mit $a_3 = 1/\alpha + a_4(T) \cdot \ln(K_0)$ und $a_4 = -\frac{k_B T}{\alpha \Delta_{\text{ads}} H_0}$. Die Isobare zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit mit

$$\Theta = \frac{1}{\alpha} - a_5(c_{\text{H}_2}) \cdot T. \quad (2.20)$$

Dabei ist $a_5(c_{\text{H}_2}) = -\frac{k_B}{\alpha \Delta_{\text{ads}} H_0} (\ln(K_0) + \frac{1}{2} \ln(c_{\text{H}_2}))$. Das entsprechende Bedeckungsverhalten ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

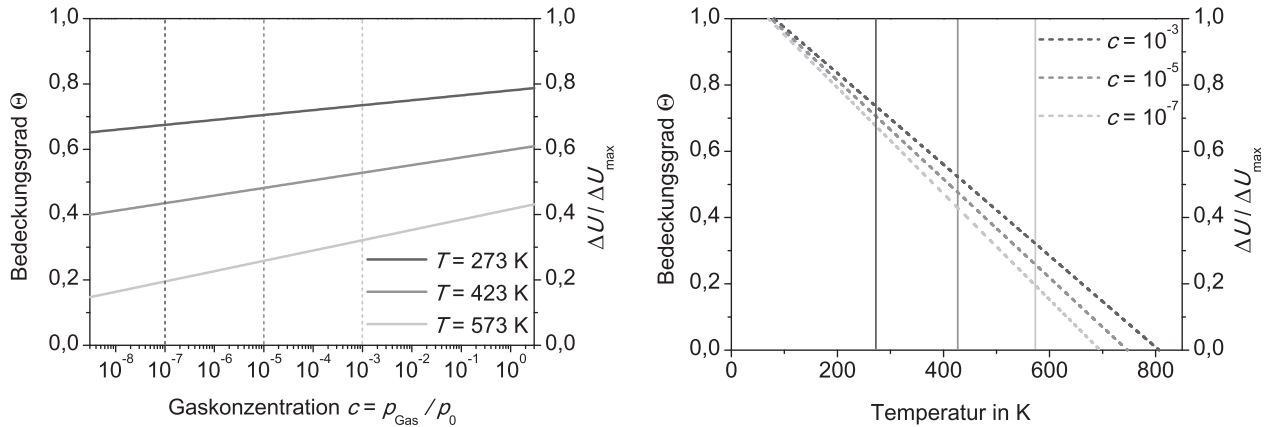


Abbildung 2.12: Adsorptionsmodell nach Tempkin. **Links:** Isothermen für verschiedene Gaskonzentrationen. **Rechts:** Isobaren für verschiedene Temperaturen. Exemplarisch mit $\alpha = 0,9$, $\Delta H_{\text{ads},0} = 0,5 \text{ eV}$ und $K_0 = 10^{-19}$.

Da normalerweise, und speziell bei Mehrmaterialsyste men, in einem (dissoziativen) Adsorptions- bzw. Oxidationsprozess mehrere Schritte mit verschiedenen Energiebarrieren durchlaufen werden müssen, ist die Temperaturabhängigkeit i.A. deutlich von der hier dargestellten verschieden. Aus diesen Abweichungen kann auf die Art der Prozesse geschlossen werden. Innerhalb eines Temperaturbereichs lassen sich die Adsorptionsisothermen dagegen oftmals gut mit diesen Modellen beschreiben.

2.3.3 Ausweitung auf andere wasserstoffhaltige Gase

Für Ammoniak wurde unter Verwendung einer porösen Gatelektrode aus Palladium oder Rhodium Sensitivität festgestellt [42]. Die Mechanismen der Signalgebung unterscheiden sich für diese beiden Gase [43]: während Wasserstoff auch bei niederen Temperaturen durch Palladium hindurch diffundieren kann, ist dies bei Ammoniak nicht der Fall. NH_3 kann bei moderaten Temperaturen molekular auf Dielektrikum und Gatemetallisierung adsorbieren und dissoziiert bei erhöhten Temperaturen auf der Katalysatoroberfläche. Anschließend können durch einen Spill-Over-Prozess die offenen Bereiche des Dielektrikums und die Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum mit dissoziiertem Wasserstoff bedeckt werden. Ammoniaksignale zeigen eine wesentlich komplexere Temperaturabhängigkeit und sind im Gegensatz zu H_2 -Signalen auch bei Raumtemperatur deutlich messbar [34].

Die Verwendung von Platin erhöhte die Sensitivität und ermöglichte zunächst den Betrieb bei etwas höheren Temperaturen ($150 - 200^\circ\text{C}$). Verbesserte Legierungssysteme [44, 45, 46] sind mittlerweile aber bei Temperaturen bis 1000°C einsetzbar und zeigen bei ca. 500°C auch unter

rauen Betriebsbedingungen Langzeitstabilität. Oberhalb von ca. 450°C kann Wasserstoff zudem durch Siliziumdioxid hindurch bis an die Grenzfläche zum Halbleiter diffundieren [47], wie dies auch in der Halbleiter-Prozesstechnik zur Verbesserung der Grenzflächeneigenschaften von Bauteilen ausgenutzt wird [48]. Kunz [34] beobachtete diesen Effekt auch an Sensorelementen mit Al_2O_3 bei 300°C. Da auch der Bedeckungsgrad an der Grenzschicht zum Halbleiter durch das thermodynamische Gleichgewicht mit dem Oberflächenwasserstoff bestimmt ist, kann dies zu langen Ansprechzeiten aufgrund des vergleichsweise langsamen Diffusionsprozesses führen.

2.3.4 Ausweitung auf nicht-wasserstoffhaltige Gase

Variation des Gatedesigns

Nicht-wasserstoffhaltige Gase konnten mit porösen Gateelektroden detektiert werden. Hierbei ist der Wissenstand noch merklich dürftiger als bei den recht umfassend erforschten Prozessen bei wasserstoffhaltigen Gasen. Da die Debyelänge in Metallen nur wenige Atomradien beträgt, ist nicht davon auszugehen, dass Adsorption auf der Oberseite von geschlossenen Metallfilmen Einfluss auf das elektrische Feld beim Halbleiter haben kann. Lundström et al. [45] gehen bei poröser Metallisierung von molekularer Adsorption auf offenen Bereichen des Dielektrikums aus. Schalwig et al. [49] gehen von einem Spill-Over-Prozess aus, bei dem O_2 bzw. NO_2 zunächst auf dem katalytisch aktiven Gatemetall dissoziiert. Anschließend würden sich O^- -Ionen auf den offenen Bereichen des (oxidischen) Dielektrikums anlagern. Reduzierende Gase wie CO verringern den Sauerstoffpartialdruck und verursachen dadurch eine Verringerung der Sauerstoffbedeckung des Dielektrikums. Bei NO_2 gehen sie zudem davon aus, dass es durch einen Spill-Over zur Anlagerung von NO_3^- oder $\text{N}_2\text{O}_4^{2-}$ auf dem Dielektrikum kommt.

Als weiteres Design wurden von verschiedenen Gruppen Untersuchungen an Suspended-Gate-Feldeffekttransistoren (SG-FET) durchgeführt, bei denen die Gateelektrode über dem Dielektrikum „aufgehängt“ (=suspended) ist und demzufolge ein Luftspalt zwischen Gate und Isolation besteht. Dieses Design bietet den Vorteil, dass eine Trennung verschiedener Einflussbereiche möglich ist, was wiederum neue Rückschlüsse auf den Signalbildungsprozess erlaubt. Im direkten Vergleich von SG-FET und MOSFET [50] zeigt der SG-FET allerdings stärkere Drift und sowohl geringere Signale wie auch ein schlechteres Verhältnis von Signal und Rauschen.

Zur Untersuchung der signalgebenden Mechanismen für wasserstoffhaltige Gase führten Wallin et al. DRIFTS-Messungen durch und betrachteten die Ammoniak-Dissoziation unter Anwesenheit von Sauerstoff [51, 52]. Becker et al. [53, 54] suchten nach Korrelationen zwischen CO-Bedeckung und temperaturabhängigen Sensorsignalen. Die gemessene CO-Bedeckung der Oberfläche zeigte dabei einen Zusammenhang mit dem Sensorsignal. Allerdings untersuchten beide Gruppen in diesem Zuge nicht die Sauerstoffbedeckung des Platins bzw. dessen Oberflächenoxid.

Variation des Gate-nahen Dielektrikums

Als Gatedielektrikum wird klassischerweise SiO_2 verwendet, mit einer Bandlücke von $E_G = 9$ eV. Es existieren aber auch Untersuchungen mit den derzeit verstärkt aufkommenden „high-k-Dielektrika“ wie Al_2O_3 ($E_G = 8,8$ eV [55]) und HfO_2 mit deutlich größerer elektrischer Permittivität. Aluminiumoxid kann in verschiedenen Kristallisierungen vorliegen, die leicht unterschiedliche Dielektrizitätszahlen aufweisen. Die Kristallisationstemperaturen liegen zwischen 800°C und 1150°C. Die thermodynamisch stabilste Phase ist $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund). Mit diesen Materialien sind dünnere Schichten und kleinere Flächen möglich, was eine höhere Integrationsdichte auf dem Chip zulässt. Meist werden diese Materialien unterhalb von 250°C eingesetzt,

die Wechselwirkung mit Verbrennungsgas ist derzeit (noch) nicht gut bekannt.

Zumindest von ultradünnen SiO₂-Filmen ist aus der SiN-Prozessierung bekannt [56], dass NO-Diffusion zur darunterliegenden Grenzfläche möglich ist. Darauf aufbauend postulieren Matocha et al. [57] einen Signalmechanismus, nach dem NO ins SiO₂-Dielektrikum eindiffundieren und dort durch Dissoziation zur Anreicherung von O⁻-Ionen führen soll.

Variation des Halbleiters

Die Verwendung von hochoberflächentempertfähigen Halbleitermaterialien wie SiC ermöglichte den Betrieb von Bauteilen bei Temperaturen bis 1000°C [7]. Eine hinreichende Langzeitstabilität von Dielektrika- und Hochoberflächentemperthalbleiterschichten (SiC, GaN) ist mittlerweile möglich [8]. Bei sehr hohen Temperaturen und bei vorhandenem Sauerstoff kann solch ein Sensor, der eigentlich empfindlich auf wasserstoffhaltige Gase ist, auch als Sensor für die Luftzahl λ fungieren [7]. Am stöchiometrischen Punkt ($\lambda = 1$) wechselt er nun von der oxidierten zur reduzierten Oberfläche. Bis mindestens 500°C zeigt das Signalverhalten von MOSFETs mindestens von 1 bis 50 ppm eine der in Abbildung 2.12 dargestellten Tempkin-Isotherme entsprechenden Konzentrationsabhängigkeit. Görnandt [58] bezieht sich dabei auf Messungen bei Raumdruck mit Stickstoff als Trägergas und mit variablem Sauerstoffhintergrund, wie dies auch in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde. Die wasserstoffhaltigen Gase Ammoniak und Propylen zeigen im Bereich von 300 bis 500°C näherungsweise eine $1/T$ -Abhängigkeit. Das Abweichen unterhalb dieser Temperatur ist durch eine kinetische Hemmung der Dissoziation erklärbar. Wie auch in Abbildung 2.14 zu sehen, ist die Signalbildung bei Stickoxiden offensichtlich komplexer. Nach Görnandt fällt die Signalintensität allerdings auch hier spätestens bei Temperaturen oberhalb von 400°C ca. mit $1/T$ ab.

MOSFETs und andere Bauformen auf SiC- und GaN-Basis werden mittlerweile erfolgreich zur NO_x-Detektion bei Temperaturen um 500°C getestet und erzielen noch auf ± 15 ppm NO verwertbare Signale [59].

Beeinflussung der Austrittsarbeit

Der Effekt von Adsorbat kann durch eine Ladungs- bzw. Dipolschicht dargestellt werden. Die Betrachtung der Austrittsarbeit Φ stellt eine alternative Sichtweise auf die Metall- bzw. Dielektrikumsoberfläche dar. Die Austrittsarbeit stellt einen Feldsprung an der Oberfläche dar und setzt sich in einem einfachen Modell aus zwei Komponenten zusammen

$$\Phi = D - \bar{\mu}, \quad (2.21)$$

hier ist D der Beitrag der Dipolschicht und $\bar{\mu}$ das innere chemische Potenzial, das aus dem mittleren elektrostatischen Potenzial der Elektronen im Metall bestimmt wird [60]. Somit stellt Φ die benötigte Energie dar, um ein Elektron vom Fermi-niveau aus zu entfernen. Nimmt man an, dass die Ladungsverschiebung durch Chemisorption das chemische Potenzial nicht beeinflusst, kann Adsorbat lediglich den Dipolbeitrag verändern. Dies ist für Übergangsmetalle eine haltbare Annahme.

Mittels Kelvin-Probe-Messungen kann die durch Adsorbat induzierte Austrittsarbetsänderung $\Delta\Phi$ [61] direkt gemessen werden. Bei Raumtemperatur kann durch eine Sauerstoffbedeckung von ca. 0,4 ML die Austrittsarbeit einer Platinoberfläche von 5,3 eV um ca. +1 eV angehoben werden. Diese Veränderung ist proportional zum Bedeckungsgrad. Eine ebenso große CO-Bedeckung bewirkt eine Veränderung um +0,3 eV [60]. Bildet sich ein Oberflächenoxid, sind

demnach durch die Veränderung von $\bar{\mu}$ noch deutlich größere Veränderungen der Austrittsarbeit möglich.

Sauerstoffabhängige NO_x -Sensitivität

Kunz [34] beschreibt umfangreiche Messreihen an MIS-Strukturen. Hierbei wurde eine Pt-haltige nanoporöse Gatemetallisierung auf verschiedenen Dielektrika verwendet. Es wurde jeweils mit 100 ppm NO_x in reinem N_2 bzw. N_2 mit zusätzlich 10% O_2 gemessen. Die in Abbildung 2.13 dargestellten temperaturabhängigen Signalhübe erinnern an klassische, aus der Katalyse bekannte temperaturabhängige „Vulcano-Plots“. Diese sind gut vergleichbar mit den Ergebnissen von Bhatia et al. [62] aus Durchflussexperimenten zum NO - NO_2 -Gasumsatz an porösen $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren. Besonders gut ist dies erkennbar bei NO ohne Sauerstoffhintergrund. Es wird deutlich, dass bei NO offenbar ein einstufiger Prozess abläuft, während bei NO_2 bei höheren Temperaturen offenbar ein weiterer Prozess einsetzt. Ein signifikanter Unterschied ist erkennbar zwischen Proben mit oxidhaltigem Dielektrikum und Siliziumnitrit, bei dem dieser zweite Prozess offensichtlich nicht abläuft. Die betrachteten Metalloxide haben einen großen ionischen Bindungsanteil (Al_2O_3 : 63% ionisch [63]), während SiN vorwiegend kovalent gebunden ist.

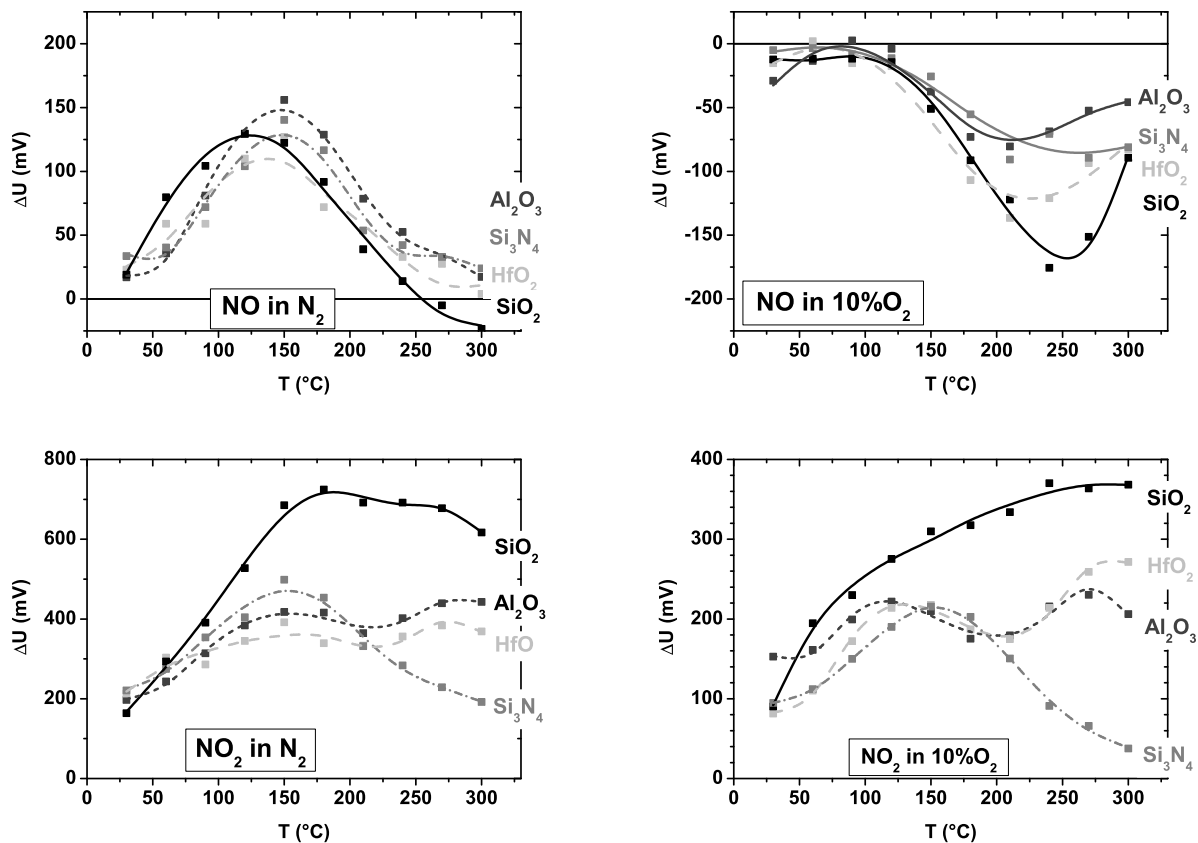


Abbildung 2.13: Gatespannungsänderungen bei jeweils 100 ppm NO_x -Beaufschlagung, gemessen von Kunz [34] an MIS-Strukturen mit verschiedenen Gatedielektrika. Gemessen als Konstantkapazitätsmessung, bei der die Spannung nachgeregelt wird. Die eingetragenen Linien stellen nachträglich eingefügte, polynomielle Ausgleichskurven dar.

In der Modellierung von Bhatia et al. [62] beginnt die Oxidation von NO etwas unterhalb von

150°C, erreicht je nach NO₂-Partialdruck bei 250 – 280°C sein Maximum und klingt anschließend gemäß dem thermodynamischen Gleichgewicht wieder ab. Dies stimmt sehr gut mit dem Signalverlauf für NO mit O₂-Hintergrund überein.

Für 100 ppm NO₂ ohne Sauerstoffhintergrund steigt die Konversion von 10% bei ca. 220°C kontinuierlich zu 90% bei ca. 300°C. In diesem Bereich ist bei oxidischen Dielektrika das zweite Signalmaximum erkennbar.

Bhatia et al. berechneten weiterhin, dass zwischen 150°C und 200°C auf den von ihnen betrachteten Platinkatalysatoren ein Bedeckungswechsel von NO zu O stattfindet, und dass die Oberfläche oberhalb von 200°C nahezu vollständig sauerstoffbedeckt ist. Oberhalb von ca. 480°C nimmt diese dann graduell ab, ein Teil der Oberfläche bleibt gänzlich unbedeckt. Ein ähnliches Verhalten ist in Abbildung 2.14 zu erkennen, wenn der Sauerstoffhintergrund von nahezu 0% zu 10% variiert wird.

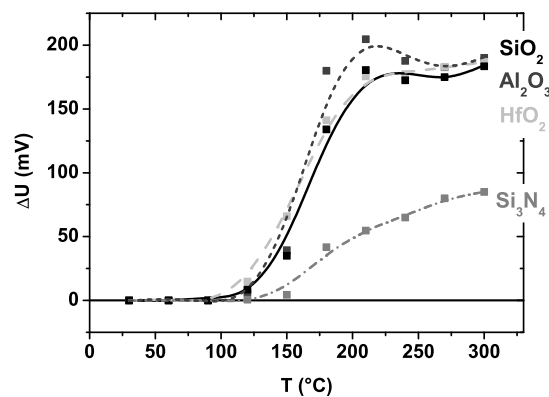


Abbildung 2.14: Gatespannungsänderungen bei Wechsel von nominell 0% O₂ zu 10%, gemessen von Kunz [34] an MIS-Strukturen als Konstantkapazitätsmessung. Die eingezeichneten Linien stellen nachträglich eingefügte, polynomielle Ausgleichskurven dar.

Das Signalverhalten für 100 ppm NO₂ ist qualitativ gleich für die Fälle ohne und mit Sauerstoffhintergrund, lediglich die absolute Signalthöhe ist mit Sauerstoffhintergrund geringer. Dies gilt für alle Dielektrika gleichermaßen, wenngleich SiO₂-haltige Proben offenbar signalempfindlicher auf den bei niederen Temperaturen ablaufenden Prozess sind.

All diese Korrelationen legen einen Signalbildungsprozess nahe, der stark von Oberflächensauerstoff bestimmt ist.

Modellübersicht

Verschiedene diskutierte Modelle zur Signalbildung sind in Abbildung 2.15 zu sehen. Als Beispielgas ist hier Wasserstoff angesetzt, die Beschreibung kann aber entsprechend auch für andere Gase übernommen werden. Zwischen Gatemetall und Dielektrikum ist ein schmaler Luftspalt angesetzt. Die Bandverbiegung im Halbleiter ist von dem im Dielektrikumsgrenzgebiet zum Halbleiter vorliegenden elektrischen Feld abhängig, welches wiederum durch das zu detektierende Gas beeinflusst werden kann. Im Bildteil (1) ist H⁺-Anlagerung am Metall dargestellt. Es bildet sich durch die Bildladungen eine Dipolschicht. In Bildteil (2) ist H⁺-Anlagerung, etwa durch Spill-Over, auf dem isolierenden Dielektrikum zu sehen. Sofern dieser Prozess stattfinden kann, würde die Ladungsschicht einen Feldknick an der Oberfläche des Dielektrikums verursachen. Bei (3) ist die Eindiffusion in die Isolatorschicht skizziert. Dieser dritte Fall ist nicht im Fokus dieser Arbeit, wird aber teilweise in [34] behandelt, und liegt im Fokus weiterer,

nachfolgender Forschungsarbeiten.

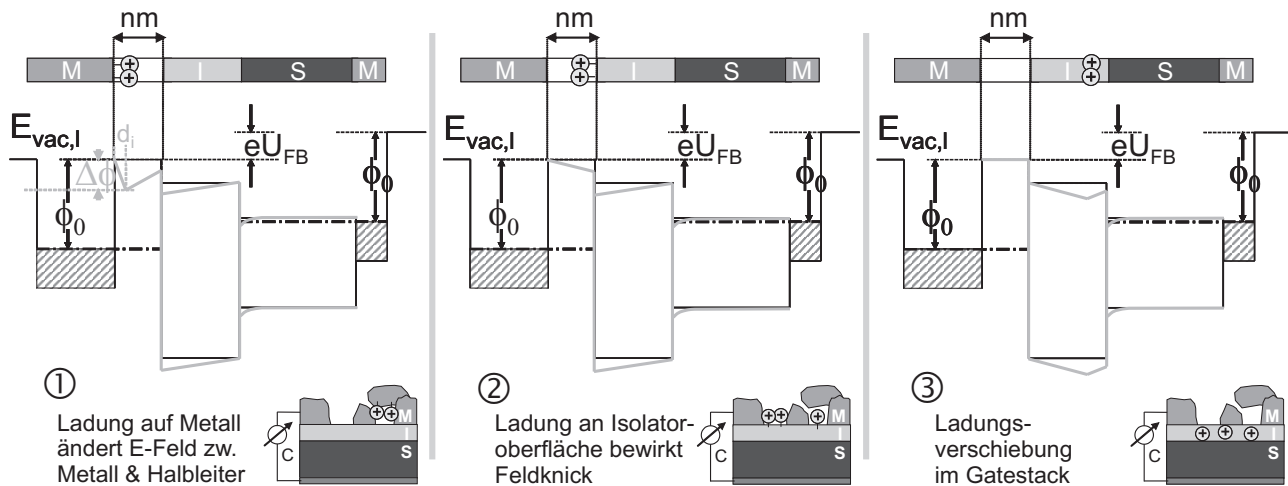


Abbildung 2.15: Qualitativ skizzierte Diagramme der Energiebänder in einer MIS-Struktur zur Illustration des Effekts von mittels H_2 -Beaufschlagung eingebrachten Ladungen. Modifiziert, aus [8]

Der Signalbildungsprozess von MOS-FET oder MIS-Struktur lässt sich in zwei Bereiche unterteilen:

Zum einen bilden die Gatemetallisierung und das darunterliegende Dielektrikum den Primär-Transducer, in dem eine gasinduzierte Potenzialänderung stattfindet. Zum anderen bildet der unter dem Dielektrikum folgende Halbleiter bzw. der gesamte Transistorkanal den Sekundär-Transducer [34]. In diesem wird die Potenzialänderung als Veränderung des elektrischen Feldes wahrgenommen. Durch die feldinduzierte Änderung der Ladungsträgerdichte im Kanal wird diese in eine Änderung des Kanalstroms übersetzt.

In der vorliegenden Arbeit wird lediglich das Verhalten des Primär-Transducers untersucht, wobei elektrische Störstellen [64] und die mögliche Eindiffusion von Gas ins Dielektrikum [34] nicht berücksichtigt werden. Stattdessen wird betrachtet, inwieweit auch schon die direkten Oberflächenprozesse für eine Erklärung der Signalgebung hinreichend sind.

Die nachfolgende Signalverstärkung durch den Transistorkanal, wie u.a. in [8] dargestellt, ist hierfür lediglich als Messunterstützung von Belang, für das Verständnis der Oberflächenprozesse allerdings unerheblich.

Zu diesem Zweck werden im nächsten Kapitel zunächst die möglichen Einflüsse der Gasphase auf die Metallisierung und die Oberfläche des Dielektrikums theoretisch untersucht und eine Bestandsaufnahme des akademischen Wissensstandes abgebildet. Daran anschließend werden in Kapitel 5 Simulationen zum Einfluss verschiedener Adsorbatbedeckungen durchgeführt und die mögliche Signalrelevanz unterschiedlicher Bereiche der Oberfläche in Abhängigkeit der Porosität der Metallisierung diskutiert.

Offene Fragen

Einige der offenen Fragen bezüglich des Signalgebungsprozesses lauten:

- Welche Anlagerungsmöglichkeiten von signalgebenden Gasspezies sind am Gatemetall bzw. am Dielektrikum möglich, welche Temperaturabhängigkeit zeigen diese? Dieser Frage wird in der vorliegenden Arbeit vorwiegend mittels PM-IRRAS nachgegangen. Eine umfassende Auflistung verschiedener adsorbierter Moleküle (v.a. CO, NO, NO₂) und zugehöriger zur Identifikation unverzichtbarer Wellenzahlen ist im nachfolgenden Ka-

pitel 3 zu finden. Darauf aufbauend wird deren mögliche Signalrelevanz in Kapitel 5 abgeschätzt. Die PM-IRRAS-Ergebnisse sind umfassend in Kapitel 6 dargestellt.

- Welche Rolle spielt die Morphologie der Grenzfläche zwischen Gatemetall und Isolator? Inwiefern finden hier direkte Wechselwirkungen zwischen den Edelmetall-Nanopartikeln und dem dielektrischen Substrat statt und wie beeinflussen diese ggf. die Signalbildung? Hierzu zählt ein mögliches Einsinken der Metallpartikel in die Oberfläche des Dielektrikums und die Frage nach einer direkten Beeinflussung der Austrittsarbeit. Hierzu erfolgte in der vorliegenden Arbeit eine umfangreiche Literatursichtung in Kapitel 3, sowie REM- und XPS-Messungen in Kapitel 6. In Kapitel 5 wurden FE-Simulationen durchgeführt, um den Einfluss der Morphologie auf die Signalgebung zu erhellen. Durch Simulationen an der Universität Ulm in Kapitel 3 wurden zudem Grenzflächenprozesse betrachtet.
- Dürfen dünne Dielektrikumsschichten ($d < 100$ nm) bei den vorliegenden Bedingungen als gasdicht angenommen werden, d.h. ist eine Betrachtung der Oberflächenprozesse überhaupt hinreichend?
Diese Frage zielt darauf ab, wie verschiedene Effekte quantitativ zu gewichten sind. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, inwiefern eine ausschließliche Betrachtung von Oberflächenprozessen unter Vernachlässigung von Diffusion an Grenzflächen innerhalb der MIS-Struktur schon hinreichende Korrelationen zu den elektrisch gemessenen Sensorsignalen erkennen lässt.
- Welche Rolle spielt Sauerstoff als Reaktionspartner bzw. möglicher Signalvermittler? Wie die Arbeit von Kunz nahelegt, spielt Sauerstoff eine entscheidende Rolle. Dies wird in der vorliegenden Arbeit durch eine umfangreiche Literaturbetrachtung in Kapitel 3 beleuchtet, die von Simulationen der Universität Ulm flankiert sind. Mittels PM-IRRAS werden Korrelationen zwischen der Ausbildung eines (möglichen) Oberflächenoxids und den elektrischen Sensorsignalen betrachtet.

Kapitel 3

Oberflächenprozesse

Auf Gassensoren mit einer nanoporösen Beschichtung aus Übergangsmetall können an der Grenzfläche zur Gasphase vielfältige Prozesse der heterogenen Katalyse ablaufen. In diesem Gebiet wurde in den letzten Jahrzehnten ein enormer Forschungsaufwand betrieben, und viele Einzelergebnisse angesammelt. Allein schon die Betrachtung von Adsorption von Spurengasen auf idealen, flachen Reinstoberflächen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) liefert eine schier unerschöpfliche Datenmenge. Beim Übergang zu realen Systemen erhöht sich die Komplexität in zweierlei Hinsicht: Zum einen treten beim Abweichen von idealen Oberflächen und dem Übergang zu nanoporösen Mehrelementsystemen vielerlei neue Adsorptions- und Reaktionspfade auf, die bei den entsprechenden idealen Einelementoberflächen nicht existieren. Zum anderen stellt der Übergang von Einzelgasen unter UHV-Bedingungen zu Mehrgassystemen bei Raumdruck einen gewaltigen Schritt dar.

Zur Interpretation und Verknüpfung der vielfältigen Forschungsergebnisse rund um Gassensoren, ideale Oberflächen, Nanopartikel und reale Abgasbedingungen soll in diesem Kapitel ein zusammenführender Überblick geliefert werden. Da alle in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente bei Raumdruck stattfanden, lag stets neben den betrachteten aktiven Gasen (NO , NO_2 , CO , sowie H_2 und O_2) zusätzlich Stickstoff mit einem großen Partialdruck bis ca. 1 bar vor. Ein wichtiger Schritt war deswegen zunächst, die Vergleichbarkeit zwischen den durchgeführten Experimenten mit den in der Literatur zumeist ohne derartigen Stickstoffhintergrund dokumentierten Experimenten herzustellen.

Aufgrund der dynamischen Fortschritts in diesem Wissensbereich erschien hier eine möglichst umfassende Auflistung von Forschungsergebnissen angebracht. Erst durch diese breite Basis ist es möglich, die eigenen Ergebnisse klar zu verorten und relevante Zusammenhänge aufzufinden. Dazu gehört zum einen ein Verständnis der möglichen Wechselwirkungen zwischen Gasphase und Festkörper und grundlegender Oberflächenprozesse. Im Zuge davon wird u.a. deutlich, dass der Begriff der Oberfläche mit einer gewissen Unschärfe belegt ist. Er kann nicht auf die „Oberseite“ der obersten Lage von als kugelförmig angenommenen Atomen eines idealen Festkörpers beschränkt werden. Eine angemessene Betrachtung von Oberflächenprozessen muss je nach Morphologie und stofflicher Zusammensetzung eine größere Anzahl von Atomlagen des Festkörpers, wie auch einen endlichen Bereich der Gasphase mit berücksichtigen.

Analysemethoden wie etwa Infrarotspektroskopie können stets nur Teilaspekte dieser Systeme zugänglich machen und bieten keinen direkten Zugang, sondern liefern z.B. Informationen über das IR-Spektrum von Gasphase, Festkörper und möglichem Adsorbat. Um diese Informationen möglichen weitgehend interpretieren zu können, wurde in diesem Kapitel ein recht großes Gewicht auf die Auflistung der Wellenzahlen von vielfältigen mittlerweile klar identifizierten Schwingungsmoden diverser Adsorbate gelegt.

Das Kapitel gliedert sich wie folgt: Zunächst wird eine allgemeine Einführung gegeben, anschlie-

ßend wird auf die IR-Eigenschaften verschiedener Gase (im Wesentlichen NO_x und CO_x) eingegangen. Danach werden Platinoberflächen und die darauf ablaufende Adsorption, Dissoziation, Reaktion und Desorption dargestellt. Hierbei wird zunächst auf Einkristalloberflächen eingegangen, mit einem besonderen Gewicht auf der thermodynamisch günstigsten (111)-Orientierung. Nachfolgend wird zu Defektstellen und Nanopartikeln übergegangen.

Als weiteres Übergangsmetall wird mit ähnlichem Vorgehen Rhodium eingehend dargestellt. Daran anschließend werden Mischsysteme betrachtet, wobei ein Fokus auf Platin-Rhodium-Systeme gelegt wird. Diese Materialkombination liefert vielversprechende Ergebnisse als wesentlicher Bestandteil von nanoporösen ChemFET-Gateelektroden.

Nach einer Diskussion des möglichen Einflusses starker elektrischer Felder wird auf die Rolle des der Gateelektrode als Substrat dienenden Dielektrikums eingegangen. Der Fokus liegt hierbei auf Siliziumoxid und Aluminiumoxid. Den Abschluss bildet eine knappe Diskussion von Störgrößen.

3.1 Herausforderungen der Oberflächenanalyse

3.1.1 Systemkomplexität

Viele der Herausforderungen auf dem Weg zum Verständnis von Prozessen rund um die heterogene Katalyse werden unter den Begriffen „pressure gap“ und „material gap“ zusammengefasst [9]. Ideale Einkristalloberflächen sind theoretischen Ansätzen am leichtesten zugänglich. Allerdings spielen für viele Prozesse gerade Defektstellen wie Stufen und Kanten eine große Rolle [65, 66]. Auch können die katalytischen Eigenschaften von Nanopartikeln stark von den Eigenschaften des Volumenmaterials abweichen, besonders deutlich ist dies beispielsweise bei Goldpartikeln zu beobachten [67], deren katalytische Aktivität drastisch von der einer ausgedehnten, passiven Goldoberfläche abweicht. Über diese strukturellen Aspekte hinaus zeigen Mehrkomponenten-Systeme weitere komplexe Eigenschaften. Dünne Schichten bzw. Nanopartikel wechselwirken teilweise stark mit dem jeweiligen Trägermaterial. Beimischungen verändern die Adsorptionseigenschaften mancher Materialien drastisch [68]. Legierungssysteme können z.T. als „atmende“ Katalysatoren fungieren, hierbei kommt es zu oberflächennahen Transport- und Segregationsprozessen in Abhängigkeit von der jeweiligen Gas- bzw. Flüssigkeitsumgebung. Erst die letzten Jahre brachten hinreichend leistungsfähige Berechnungsmöglichkeiten mit sich, so dass eine Modellierung vieler dieser Phänomene in greifbare Nähe rückt [69]. Kontaminanten stellen eine weitere Herausforderung dar - Alkalimetalle [70] oder Schwefel [71] können die katalytischen Eigenschaften von Oberflächen stark beeinflussen, können aber im realen Einsatz nicht immer vermieden werden.

Als „pressure gap“ wird die Schwierigkeit bezeichnet, von Experimenten unter idealen UHV-Bedingungen zu Systemen im Bereich des Raumdruckes überzugehen. Adsorptionsuntersuchungen unter UHV-Bedingungen werden schon seit einigen Jahrzehnten [72] durchgeführt. Auch kommt bei UHV-Experimenten häufig Tieftemperaturtechnik zum Einsatz. Allerdings zeigt sich, dass viele Systeme sich bei UHV und Raumdruck und ggf. vorhandenen Spurengasen [27] z.T. stark unterschiedlich verhalten; so unterscheiden sich die dominierenden Effekte bei mit Oberflächenoxidation einhergehender heterogener Katalyse bei Raumdruck zuweilen stark von den relevanten Effekten bei niederen Drücken [73, 74].

3.1.2 Oxidationsprozesse

Man unterscheidet bei Metallen zwischen zwei Arten der Oxidbildung. Oberflächenoxid bildet einen ultradünnen Film aus, der normalerweise lediglich die oberste Monolage der Metalloberfläche betrifft und oftmals eine dreiatomige Schicht der Form O–Me–O bildet [75]. Aufgrund dieser Oxidbildung läuft die heterogene Katalyse je nach Oberflächenbeschaffenheit unterschiedlichen Mechanismen folgend ab, bedeutsam sind vor allem der Langmuir-Hinshelwood- und der Mars-van-Krevelen-Mechanismus.

Oxidation mittels chemisorbiertem Sauerstoff folgt i.A. dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Hierbei müssen beide Edukte auf der Oberfläche adsorbiert vorliegen [76]. Ist Sauerstoff aus dem Metalloxid an der Reaktion beteiligt, spricht man von einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus [77]. Das Edukt adsorbiert zunächst und wird durch Sauerstoff aus der Oxidoberfläche oxidiert. In einem nachfolgenden Schritt wird das nun reduziert vorliegende Metall wieder oxidiert. Mindestens bei der CO-Oxidation tritt hierbei das Phänomen auf, dass bei konstantem Partialdruckverhältnis die oxidische Phase bei hohem Gesamtdruck reaktiver zu sein scheint, während bei geringem Druck die metallische Phase eine höhere Konversionsrate zeigt [74, 78, 79].

Die Form von Nanopartikeln wird durch deren Tendenz bestimmt, die energetisch günstigste Form einzunehmen; diese ist nach dem Wulff-Theorem bzw. auf einer Unterlage nach dem Wulff-Kaischew-Theorem [80] durch die Minimierung ihrer freien Oberflächenenthalpie gegeben. Für kleine Nanopartikel müssen hierbei die Kanten mit berücksichtigt werden und sehr kleine Partikel (Cluster) können von den Volumenkristallen abweichende Strukturen annehmen [81], [75]. Für fcc-Kristalle ist die in Abbildung 3.1 dargestellte (111)-Orientierung die energetisch günstigste Oberfläche; diese ist bei Partikeln ohne Adsorbat entsprechend stark ausgeprägt.

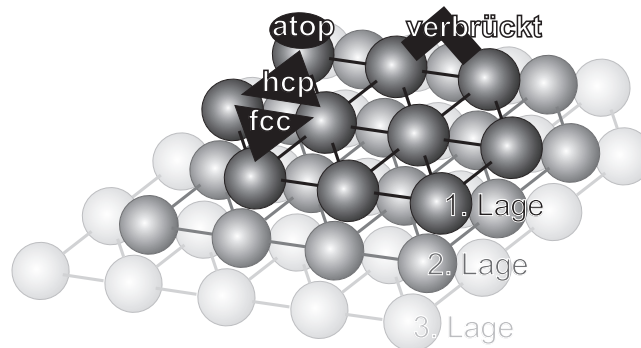


Abbildung 3.1: (111)-Oberfläche einer kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur mit den vier Adsorptionsplätzen atop, verbrückt, und den beiden Muldenplätzen hcp und fcc.

Adsorbat kann einen starken Einfluss auf die Oberflächenstruktur haben und auch bei ausgedehnten Oberflächen zur die freie Enthalpie der Oberfläche reduzierenden Facettierung führen. Zugleich werden dadurch die Adsorptionenthalpien und damit die katalytische Aktivität der Oberfläche stark beeinflusst [82, 83, 84]. Die Veränderung der freien Enthalpie kann nach [80] beschrieben werden durch

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (3.1)$$

wobei μ_i das chemische Potenzial der Spezies i und Γ_i deren Konzentration ist. Für eine einzelne gasförmige (g) Spezies ergibt sich hieraus für die Abhängigkeit vom Gasdruck p

$$d\gamma = -k_{\text{B}}T\Gamma_g(P)\frac{dp}{p}. \quad (3.2)$$

Beispielsweise zeigen unbedeckte Rh-Partikel demnach fast ausschließlich (111)- und (100)-Facetten, während die Adsorption von Sauerstoff höher indizierte Oberflächen ermöglicht. Dies führt zu einem „Abrunden“ der Partikel [84]. Mittels der idealen Gasgleichung für Sauerstoff kann das chemische Potenzial des Sauerstoffs [85] geschrieben werden als

$$\mu_{\text{O}}(T, p) = \frac{1}{2} \left[E_{\text{O}_2}^{\text{tot}} + \mu_{\text{O}}(T, p_{\text{O}_2}^0) + k_{\text{B}}T \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \right) \right]. \quad (3.3)$$

Hieraus lassen sich bei bekanntem chemischen Potenzial der druck- und temperaturabhängige Stabilitätsbereich verschiedener Oberflächenkonfigurationen berechnen.

3.1.3 Weitere Oberflächenveränderungen

In verschiedenen Legierungen wie z.B. PtRh, PtRhRu, PtRhIr, PtRu und PtAu können durch die umgebende Gasatmosphäre einzelne Elemente an der Oberfläche angereichert bzw. ins Volumenmaterial gedrängt werden [86, 87], entsprechend zeigt solch ein „atmender“ Katalysator dann je nach Umgebungsbedingungen stärker die Eigenschaften des jeweils die Oberfläche dominierenden Materials.

Oftmals bildet Adsorbat ein Dipolmoment aus, wodurch es auf der Oberfläche i.A. stärker mit Nachbarn wechselwirkt als dies in der Gasphase der Fall ist [88]. Auch Adsorbatspezies, die wie z.B. atomarer Sauerstoff kein signifikantes Dipolmoment ausbilden, können große Ladungstransfer-Effekte bewirken [89] und damit die elektronischen Eigenschaften des Adsorbents stark beeinflussen.

Für ein entsprechendes Verständnis sind *in situ* Messungen nötig, d.h. ein System wird direkt unter den Bedingungen analysiert, unter denen die chemischen Reaktionen ablaufen. Allerdings sind viele Methoden der Oberflächenanalyse auf Hochvakuumbedingungen angewiesen. Daher kommt der entsprechenden Messtechnik und einer zielführenden Methodenkombination ein hoher Stellenwert zu. Verschiedene Methoden werden in Kapitel 4 diskutiert.

Stickoxide und Kohlenmonoxid werden nachfolgend getrennt diskutiert. Wie in vielen anderen Systemen [90] dient CO in der vorliegenden Arbeit in erster Linie als vergleichendes Testgas mit recht gut bekannten Adsorptions- und Reaktionseigenschaften und ist auf den betrachteten Oberflächen zumeist besser nachweis- und identifizierbar als dies bei Stickoxidspezies zuweilen der Fall ist. I.d.R. wurde durch entsprechend lange Spülzeiten vermieden, beide Gase in relevanten Konzentrationen zugleich einzudosieren. Kompetitive Prozesse von NO und CO [91] wurden nicht weiter betrachtet.

3.2 Oberflächenspektroskopie von Abgasbestandteilen

In diesem Abschnitt sollen die für die IR-Spektroskopie und das Verständnis der Gasadsorption in den in dieser Arbeit betrachteten Systemen relevanten Gasbestandteile dargestellt werden. Die im Abgas vorkommenden Stickoxide NO, NO₂ und N₂O sind alle IR-aktiv und werden nachfolgend kurz charakterisiert. Zudem ist Kohlenmonoxid als gut dokumentiertes und stark

adsorbierendes Testgas von Interesse. Kohlendioxid tritt sowohl bei der CO-Oxidation, wie auch als potenziell Gasphasenspektren störendes Umgebungsgas auf.

3.2.1 NO und NO₂

Mittels IR-Spektroskopie ist in der Gasphase NO durch eine prominente Schwingung bei einer Wellenzahl von 1876 cm^{-1} erkennbar. Das Schwingungsspektrum zeigt dabei zwei asymmetrische Flügel bei ca. 1910 cm^{-1} und 1850 cm^{-1} [92]. Gasförmiges NO besitzt ein Dipolmoment von $0,153\text{ D}$ [93], atop auf Pt(111) adsorbiertes NO besitzt ein Dipolmoment von ca. $0,39\text{ D}$, wobei die Ladung stärker beim der Oberfläche abgewandten, elektronegativeren Sauerstoff konzentriert ist [94], [95]. Die verschiedenen Adsorbatkonfigurationen für NO sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

Gasförmiges NO₂ besitzt eine IR-aktive asymmetrische Schwingungsmode bei 1616 cm^{-1} . Diese zeigt im IR-Spektrum Flügel bei ca. 1630 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} [92]. Das Dipolmoment in der Gasphase beträgt $0,316\text{ D}$ [93].

Zusätzlich ist N₂O (Lachgas) von Interesse, dessen deutlichste Schwingungsbande im IR-Spektrum bei 2224 cm^{-1} zu finden ist. Diese besitzt Flügel bei ca. 2236 cm^{-1} und 2204 cm^{-1} [92]. Zwei weitere Banden liegen bei 1285 cm^{-1} und bei 2089 cm^{-1} . Das Dipolmoment von gasförmigem N₂O beträgt $0,167\text{ D}$ [93]. Lachgas ist metastabil und zerfällt bei ca. 600°C zu Sauerstoff und Stickstoff.

Teilweise kann es im IR-Spektrum zur Überlagerung mit H₂O-Banden kommen, die bei ca. $3940 - 3560\text{ cm}^{-1}$ und $1780 - 1400\text{ cm}^{-1}$ auftreten.

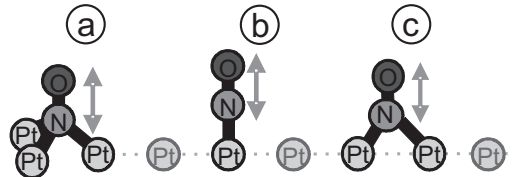


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der NO-Adsorption auf Platin.

a: Muldenadsorption (hcp oder fcc), **b:** atop-Adsorption, **c:** verbrückte Adsorption. Die Pfeile kennzeichnen die N–O-Streckschwingung.

3.2.2 CO und CO₂

Gasförmiges CO tritt im Spektrum bei 2143 cm^{-1} auf und hat asymmetrische Flügel bei ca. 2171 cm^{-1} und 2115 cm^{-1} . Sein Dipolmoment beträgt in der Gasphase $0,112\text{ D}$ [93], die negative Ladung ist stärker beim Kohlenstoff konzentriert [95]. Das Dipolmoment bei verbrückter Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche beträgt $1,12\text{ D}$, die negative Ladung ist zum der Oberfläche abgewandten O-Atom gerichtet [95].

CO₂ ist bei 2349 cm^{-1} zu finden, seine asymmetrischen Flügel liegen bei ca. 2360 cm^{-1} und 2320 cm^{-1} [92]. Aufgrund der linearen Konfiguration besitzt CO₂ kein permanentes Dipolmoment in der Gasphase.

Bei Adsorptionsexperimenten besteht das Risiko, dass CO in eisenhaltigen Leitungen bei länger ruhendem Gas Eisencarbonyl bildet, die sich dann auf Probenoberflächen ablagern können.

3.2.3 Nichtinfrarotaktive Moleküle

Wasserstoff und Sauerstoff haben in der Gasphase kein Dipolmoment und keine IR-aktiven Schwingungsmoden. Allerdings zeigen deren (vorwiegend dissoziierte) Adsorbate z.T. IR-Aktivität; die Schwingungsmoden von atomar vorliegendem Adsorbat sind allerdings ausserhalb des spektroskopisch zugänglichen Bereiches der in dieser Arbeit verwendeten Methode. Ein indirekter Zugang zur Beobachtung von Oberflächenoxiden scheint allerdings durch Grundlinienverschiebungen der PM-IRRAS-Spektren gegeben zu sein. Diese rühren entweder von der erhöhten Rauigkeit der Probenoberfläche her, oder von einer Veränderung in der Elektronendichte im Metall durch den Einfluss des gebundenen Sauerstoffs. Weiteres hierzu ist u.a. in Unterkapitel 4.2 diskutiert.

3.3 Gasadsorption auf Platinoberflächen

Platin liegt kubisch-flächenzentriert (fcc) vor, wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 2041,4 K bzw. 1768,3°C. Mögliche Oxidationszustände sind 0, +2, +4, +6; Volumenoxide können in der Form PtO, Pt₃O₄ oder PtO₂ auftreten, sind jedoch schwer zu bilden, da sich zunächst ein passivierendes Oberflächenoxid bildet [96]. Platin kann unter geeigneten Bedingungen mit Aluminium und mit Silizium Verbindungen bilden.

Pt-Nanopartikel können sich atmosphärenabhängig stark umbilden, um ihre freie Oberflächenenthalpie zu minimieren. Bei entsprechend gewählten Parametern kann dies reversibel ablaufen, jedoch verändert sich in erster Linie die Oberflächenform, während das Bulkmaterial unbeeinflusst bleibt [97]. Abbildung 3.3 zeigt die Adsorptionenthalpie für verschiedene Gase in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung.

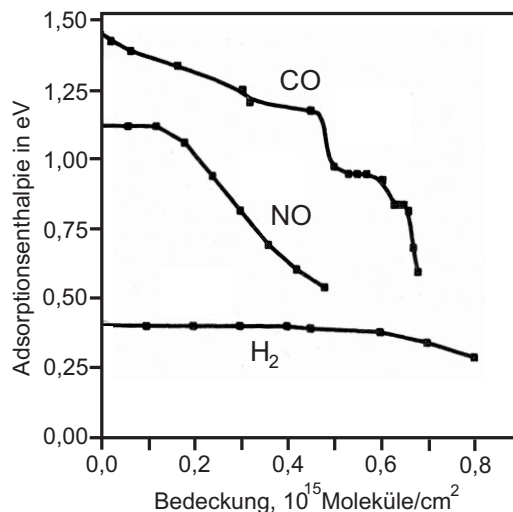


Abbildung 3.3: Bedeckungsabhängige Adsorptionenthalpie $\Delta_{\text{ads}}H$ für CO, NO, und H₂ auf Pt(111), Datenpunkte aus [40].

3.3.1 Kohlenmonoxid auf Platin

CO adsorbiert stark auf katalytischen Oberflächen und kann diese schon bei geringen Partialdrücken derart weitgehend bedecken, dass andere Gasmoleküle wie Wasserstoff [98] oder Stickoxid von der Oberfläche verdrängt werden, was zu einem weitgehenden Erliegen entsprechender Reaktionen dieser Gase führen kann. Man spricht bei CO-dominierten Oberflächen von

einer CO-Vergiftung des Katalysators.

Als theoretische Beschreibung der CO-Adsorption hat sich das Blyholder-Modell etabliert, und darauf aufbauend das Modell von Nørskov und Hammer [99], das die Modelle von Blyholder und Bagus/Pacchioni vereint [100]. Für eine weitergehende Betrachtung der Molekülorbitale sei auf die reichhaltige theoretische Literatur verwiesen [101], [102].

Nieder indizierte Einkristall-Oberflächen

Auf Pt(111) ist für CO die energetisch günstigste die lineare atop-Adsorption [103]. Auf dieser Oberfläche adsorbiert CO mit $-1,47$ eV in atop (2090 cm^{-1}) und mit $-1,43$ eV in verbrückter (1830 cm^{-1}) Konfiguration [104, 105, 106], sowie atop auf Defekten (2072 cm^{-1}) [107]. In [108] und [109] ist die Bandenverschiebung zu größeren Wellenzahlen bei steigender Oberflächenbedeckung dargestellt. Bei der CO-Oxidation begleitender Koadsorption von Sauerstoff tritt diese Bandenverschiebung nicht auf [109]. Auf Pt-Partikeln ist die Adsorption auf Defekten über einen weiteren Bereich ($2065 - 2030\text{ cm}^{-1}$) zu finden [110]). Die CO-Oxidation folgt dem Langmuir-Hinckelwood-Mechanismus, bei Koadsorption mit Sauerstoff lagert sich dieser in fcc-Position an, CO besetzt zunächst die atop-Plätze [111].

Auf Pt(100) adsorbiert CO bei geringer Bedeckung mit $-1,86$ eV auf der rekonstruierten hex-Oberfläche und mit $-2,23$ eV auf der 1×1 -Oberfläche [87, 112].

Höher indizierte polykristalline Oberflächen und Einkristalle

Auf gestuften Platinoberflächen wie z.B. Pt(112) sind sowohl schwach gebundene CO-Spezies auf den Terrassen, als auch stark gebundene auf den Stufen zu finden [113, 114]. Atop-Adsorption lässt sich bei ca. 2090 cm^{-1} auf Terrassen, bei ca. 2075 cm^{-1} auf Stufen beobachten, verbrückte Adsorption entsprechend bei ca. 1910 cm^{-1} und bei ca. 1885 cm^{-1} [114]. Bei geringen Temperaturen adsorbiert CO hier erst schwächer gebunden. Bei Temperaturen über ca. 170°C erfolgt dann eine Umstrukturierung der Oberfläche, was zur stärkeren Bindung des CO führt [114]. Vorgreifend zu Kapitel 7 sei erwähnt, dass ein ähnlicher Effekt auch bei den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten PM-IRRAS-Messungen auf polykristallinem Platin festgestellt wurde: die Intensität der CO-Banden nahm erst ab 150°C langsam, bei 170°C deutlich schneller zu, was auf Restrukturierungseffekte zurückgeführt werden kann.

Auch auf anderen höher indizierten Oberflächen wurden bei entsprechend hohem CO-Partialdruck schon bei Raumtemperatur beginnende Oberflächenfacettierungen beobachtet [115], bzw. CO-induzierte Oberflächenaufrauung bei Pt-Nanopartikeln [116]. Die damit einhergehende IR-Intensitätszunahme des CO-Signals kann dabei allerdings auch ein Effekt der rauen Oberfläche und der Entstehung aus der Oberfläche herausgezogener, niederkoordinierter Pt-Atome sein, ohne dass damit eine wesentliche Bedeckungszunahme einhergeht [117].

Koadsorbiertes Sauerstoff blockiert bei tiefen Temperaturen (180 K) die Pt-Defektstellen, wodurch die CO-atop-Positionen auf Defekten gehemmt ist [107]. Koadsorbiertes Kohlenstoff kann die CO-Adsorption wesentlich hemmen; schon geringe C-Bedeckungen setzen den Betrag der CO-Adsorptionseenthalpie deutlich herab [118].

Partikel-Systeme

Näher an nanoporösen Systemen sind Analysen von Barshad et al [119], die 1984 CO-Adsorptions-Experimente mittels IRRAS an einer aus wässriger Lösung aufgebrachtem Pt/ Al_2O_3 -Schicht durchführten. Neben dem auch auf Pt(111) dominierenden Peak bei ca. 2090 cm^{-1} und weiteren

schwächeren trat bei ihnen prominent ein Peak bei 2125 cm^{-1} und bei Bourane et al. [120] bei 2120 cm^{-1} auf, der sich am besten mit oxidisch vorliegendem Platin erklären lässt. Schon die Ko-adsorption von schwach adsorbiertem O kann die Schwingungsfrequenz von linear gebundenem CO deutlich auf über 2100 cm^{-1} erhöhen [121]. Auch in verschiedenen im Zuge der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten PM-IRRAS-Messungen wurde auf Platin ein CO-Peak bei ca. 2140 cm^{-1} beobachtet, was auf Adsorption an Platinoxid schließen lässt [90], wobei der genaue Oxidationsgrad solcher Adsorptionsplätze kontrovers bleibt. Übereinstimmung besteht, dass CO auf Platinoxid allerdings i.A. schwächer als auf metallischem Pt adsorbiert [74]. Daneben kann CO auf geträgerten porösen Oberflächen auf Lewis-sauren Adsorptionsplätzen adsorbieren, so z.B. auf mit Pt angereichertem TiO_2 bei 2187 cm^{-1} [110] oder verschiedenen anderen Oxiden [90]. Auf der CO-dominierten Oberfläche folgt die CO-Oxidation dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, wobei Sauerstoff dissoziativ chemisorbiert. Der Eley-Rideal-Mechanismus, bei dem lediglich einer der beiden Reaktionspartner adsorbiert vorliegt, scheint hier keine Bedeutung zu haben [120], es liegen stattdessen zwei verschieden stark adsorbierte O-Spezies vor. Die mit $-1,81\text{ eV}$ stärker adsorbierte Spezies dominiert mit fortlaufender CO-Oxidation die Oberfläche [122, 123]. Allerdings kann sich bei entsprechend hohem Sauerstoffpartialdruck Oberflächenoxid bilden, entsprechend dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus läuft hierauf die CO-Oxidation deutlich schneller ab. Die Aktivierungsenergie für die CO-Oxidation ist auf dem Oxid mit $+0,34\text{ eV}$ nur ca. halb so groß wie beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus mit $+0,7\text{ eV}$ auf der metallischen Platinoberfläche [124]. Es wird zuweilen ein Oszillationsmodell diskutiert [73, 125], das einen fortwährenden Wechsel zwischen oxidiertem und CO-bedeckter, reduzierter Oberfläche beschreibt.

Auf porösem $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fanden Bourane et al. [126, 127] eine linear gebundene CO-Spezies bei $2075 - 2035\text{ cm}^{-1}$ und einer bedeckungsgradabhängigen Bindungsenthalpie von $-2,14$ bis $-1,19\text{ eV}$, drei verbrückt gebundene bei $1878, 1835,$ und 1824 cm^{-1} ($-0,97$ bis $-0,47\text{ eV}$) und eine dreifach koordinierte Spezies bei 1800 cm^{-1} ($-1,40$ bis $-1,08\text{ eV}$). Somit ist selbst bei Raumtemperatur, und besonders bei erhöhten Temperaturen nur von einer teilweisen Bedeckung auszugehen, d.h. hinreichend viele Adsorptionsplätze stehen nach wie vor für die Ko-adsorption anderer Gasspezies zur Verfügung. Ein weiterer von ihnen berichteter Effekt ist jedoch, dass CO bei erhöhten Temperaturen dissoziiert, was zur Anlagerung von Adsorptionsplätzen blockierendem Kohlenstoff führen kann. Das Vorhandensein von Wasserstoff kann die CO-Oxidation unterstützen und je nach Gaskonzentration die Einsatztemperatur (Light-Off) heruntersetzen - das Vorhandensein von ca. 200 ppm H_2 in einem System mit 1000 ppm CO verringert die Einsatztemperatur um ca. 20 K [128].

Poröses Platin versintert allerdings schon stark bei Temperaturen um 400°C [129], was zu einer deutlichen Abnahme der Porosität und damit verbunden der Anzahl an Adsorptionsplätzen führt. Auch wird dadurch seine katalytische Aktivität vermindert, wenn durch das Versintern die Zahl der niederkoordinierten Defektstellen sinkt. Ein ähnlicher Effekt der Partikelgrößen wurde schon 1986 von Chou und Vannice bei Palladium beobachtet [130]. Die Verteilung des Platins und die auf einem Substrat befindliche Gesamtmenge nanoporösen Platins hat allerdings bei geringen Pt-Bedeckungen keinen Einfluss auf die Adsorptionenthalpie von linear gebundenem CO [129]. Zwar steigt die Adsorptionsenergie für verbrückt adsorbiertes CO bei vergrößerten Pt-Partikeln, diese ist jedoch für die O_2 -Reduktion durch CO weniger relevant, d.h. sie spielt nur bei CO-, nicht jedoch bei O-dominierten Oberflächen eine Rolle [131, 132]. Auch Cyanid ($-\text{CN}$) kann bei $2100 - 2086\text{ cm}^{-1}$ auf SiO_2 oder Pt adsorbieren, etwa bei der Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Stickoxiden [92]. Diese müssen bei spektroskopischen Untersuchungen durch entsprechende Überwachung möglicher Kontaminanten ausgeschlossen werden.

3.3.2 Stickoxide auf Platin

NO_2 liegt auf Platin nur in seltenen Fällen molekular adsorbiert vor und dissoziiert größtenteils sowohl auf polykristallinem Platin wie auch auf der (111)-Oberfläche bereits bei Tieftemperaturexperimenten [133].

Auf Pt(111) ist die Dissoziation von adsorbiertem NO_2 zu adsorbiertem NO und O mit $-0,08$ eV energetisch begünstigt [134], die Pt(111)–O-Bindung ist stärker als die konkurrierende O–NO-Bindung [135]. Somit läuft mindestens bei geringen Oberflächenbedeckungen dieser Prozess bevorzugt ab und die Pt-Oberfläche wird mit NO und O bedeckt. Bei sauerstoffdominierten Oberflächen kann dieser Prozess allerdings potenziell zum Erliegen kommen, was zu einer Stabilisierung von molekular adsorbiertem NO_2 führen kann [135]; hierbei ist die NO_2 -Dissoziationsrate deutlich weniger von der O-Bedeckung abhängig als dies bei O_2 -Dissoziation der Fall ist [136]. Da beobachtet wurde, dass auf Platin adsorbiertes NO Sauerstoff mit koadsorbiertem ^{18}O austauscht [137], ist davon auszugehen, dass unter oxidativen Bedingungen zumindest kurzlebige NO_2 -Spezies in geringer Konzentration auf der Oberfläche vorhanden sind. Langlebigeres NO_2 -Adsorbat ist wie auch N_2O vorwiegend bei tiefen Temperaturen (<100 K) zu erwarten [138].

Da NO_2 in verschiedenen Orientierungen adsorbieren kann, erstreckt sich das Frequenzspektrum auch bei gleichartigen Adsorptionsplätzen über einen weiten Bereich. Laut den vorwiegend auf DFT-Berechnungen beruhenden Analysen von Getman et al. [135, 136] kann NO_2 bei geringen Bedeckungen auf Pt(111) in der μ -N,O-nitrito-Konfiguration (ca. $-1,4$ eV) adsorbieren, bei der eine N–O-Bindung zwei Pt-Atome verbrückt und parallel zur Oberfläche orientiert ist und die andere N–O-Bindung aufrecht steht. Die Schwingung der von der Oberfläche aufragenden Bindung kann bei 1560 cm^{-1} auftreten. Energetisch ungünstiger ist die O,O'-nitrito-Orientierung, bei der beide O-Atome an jeweils einem Pt-Atom anbinden und die eine symmetrische und eine asymmetrische Schwingungsmoden vorweist. Diese konnte experimentell bislang nicht abschließend identifiziert werden. DFT-Berechnungen folgend liegen die Schwingungsbanden bei ca. 1146 cm^{-1} und 1274 cm^{-1} . Ebenfalls energetisch ungünstiger ist die nitro-Konfiguration, bei der vergleichbar mit NO das N-Atom an ein Pt-Atom anbindet. Auch hier liegen eine symmetrische (DFT: 1266 cm^{-1} , exp: 1270 cm^{-1}) und eine asymmetrische (DFT: 1497 cm^{-1}) Schwingungsmoden vor. Zumindest die symmetrische Mode ist experimentell dokumentiert.

Nitrat (NO_3^-) lagert sich nach derzeitigem Wissensstand nicht auf Platin oder anderen Übergangsmetallen an, sondern dissoziiert [139]. Auf anderen Oberflächen wie u.a. Edelmetallen, Metalloxiden und Salzen zeigt NO_3^- Schwingungen in einem (weiten) Bereich um 1350 cm^{-1} . Die Reduktion von NO oder NO_2 über Pt geht meist einher mit der Bildung von Lachgas (N_2O) [140]. Dieses kann damit als Indikator für katalytische Aktivität genutzt werden. Die Betrachtung von Bader-Ladungen der verschiedenen Stickoxidspezies auf Pt(111) zeigt, dass die Adsorbate nicht nur jeweils ein konfigurationsabhängiges Dipolmoment aufweisen, sondern es darüber hinaus auch zu einem Transfer negativer Ladung aus dem Platin kommt. Auf Muldenplätzen (fcc und hcp) adsorbiertes NO erhält eine Gesamtladung von $0,5$ e^- , atop adsorbiertes NO $0,15$ e^- . NO_2 erhält $0,45$ e^- bei μ -N,O'-nitrito-Adsorption, $0,4$ e^- bei O,O'-nitrito-Adsorption, und $0,35$ e^- bei nitro-Adsorption. Dies sind etwas geringere Ladungstransfers als diejenigen für atomar adsorbierten Sauerstoff mit ca. $0,8$ e^- [135]. Die Distanz zwischen Pt und N beträgt dabei knapp $0,2$ nm, die intramolekulare Distanz zwischen N und O beträgt ca. $1,2$ nm [141], [135].

Bezüglich des jeweiligen Netto-Ladungstransfers erscheint somit der Unterschied zu einer vollständig unbedeckten Pt(111)-Oberfläche jeweils größer als derjenige zwischen den (jeweils gleich großen) Bedeckungen mit den verschiedenen hier betrachteten Adsorbaten. Für eine stimmigere Betrachtung muss allerdings die gesamte Ladungsverteilung in Adsorbat und Oberfläche berücksichtigt werden.

3.3.3 Stickstoffmonoxid auf Platin

Die Literatur zur Adsorption von NO auf Pt, vor allem auf Pt(111) muss insofern mit Umsicht gesichtet werden, dass viele frühe Interpretationen von einem später korrigierten Modell ausgingen, nach dem NO bevorzugt verbrückt anbinden sollte [142]. Durch das Aufkommen überlegener Analysemethoden zur Oberflächengüte, wie Elektronenrückstreuanalyse (EBSA), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnte die Qualität der betrachteten Einkristallobereflächen besser sichergestellt werden. Verbesserte in-situ-Messungen wie u.a. mittels PM-IRRAS und in-situ-Rasterelektronenmikroskopie (STM) ermöglichten eine vollständigere Betrachtung der Adsorbatzustände, und auch seitens der theoretischen Möglichkeiten dank leistungsfähiger Computer (DFT, Reactive Force Field-Simulationen) kam es im Lauf der 90er Jahre zu einem Wechsel der Betrachtungsweise. Dies ist ein schönes Beispiel für einen wissenschaftlichen (kleinen) Paradigmenwechsel im Sinne von Thomas S. Kuhn [143], zugleich müssen allerdings viele an sich sehr wertvolle Experimente dadurch im Nachhinein neu und anders interpretiert werden.

IR-Intensitätstransfer

Bei NO-Adsorption wird oft beobachtet, dass niederfrequente Zustände mit deutlich geringerer Intensität im Spektrum zu sehen sind als dies aufgrund ihrer Gesamtmenge zu vermuten wäre [144]. Wie von Aizawa et al. [145] mittels DFT-Rechnungen überzeugend dargelegt, wird bei NO auf Pt(111) die IR-Intensität (d.h. das Quadrat des dynamischen Dipolmoments) der einzelnen Adsorptionsmodi stark von benachbartem NO beeinflusst. So bewirkt das Vorhandensein von 1/4 ML atop-gebundenem NO eine Abschwächung der Signalintensität von 1/4 ML des thermodynamisch günstigerem ($-2,09$ eV für fcc vs. $-1,61$ eV für atop) 3-fold hollow (=Muldenadsorption) gebundenem NO um einen Faktor von ca. 10. Die Ursache hiervon scheint nur zu einem geringen Teil der oft zur Erklärung solcher Effekte angeführte [144] Intensitätstransfer aufgrund der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung zu sein. Diese tritt bei nahe (ca. 10 cm^{-1}) beieinanderliegenden Frequenzen auf. Stattdessen ist der vorliegende Intensitätstransfer vorwiegend verbunden mit einem Wechsel des elektronischen Zustandes des gesamten Adsorptionssystems durch die zusätzliche Anwesenheit der verkippten atop-Spezies auf der Oberfläche. Ein ähnlicher Effekt wurde bislang nicht beobachtet, wenn kein atop-NO vorliegt. Dass es tatsächlich vorwiegend ein Intensitätstransfer und nicht lediglich ein Abdämpfen ist, wird aus Auftragungen der integrierten Gesamtintensität aller Moden im Vergleich zur Gesamtbedeckung deutlich [146]. Somit erlaubt die Gesamtintensität der NO-Streckschwingungen durchaus Rückschlüsse auf die NO-Gesamtbedeckung. Bei das IR-Spektrum dominierender atop-Adsorption und stark abgeschwächten Banden aller anderer NO-Spezies liefert somit die Intensität dieser Bande direkt eine relativ gute Abschätzung der Gesamtbedeckung.

Adsorption auf Pt(111)

Die Experimente von Matsumoto et al. [147, 148] und Tsukahara et al. [149] bestätigen die DFT-Berechnungen von Aizawa et al. [145]. Bei geringen Bedeckungen adsorbiert NO auf Pt(111) zunächst in fcc-Position (exp. $1484 - 1490\text{ cm}^{-1}$, theor. 1512 cm^{-1}). Bei steigender Bedeckung wird zunächst die atop-Position (exp. $1715 - 1700\text{ cm}^{-1}$, theor. 1703 cm^{-1}) in verkippter Geometrie besetzt, wodurch die Schwingungsfrequenz der fcc-Spezies absinkt (theor. 1447 cm^{-1}) und ihre IR-Intensität auf ca. 1/9 abgeschwächt wird. Anschließend wird durch Besetzung der hcp-Positionen (exp. 1508 cm^{-1} , theor. 1540 cm^{-1}) die Sättigungsbedeckung von 0,75 ML erreicht. Nun schwingt die atop-Spezies laut Theorie bei 1708 cm^{-1} und die fcc-Spezies bei 1463 cm^{-1} ,

die IR-Intensität der fcc-Spezies beträgt nun nur noch ca. 1/60 ihres Anfangswertes und auch die hcp-Spezies ist nur schwach zu erkennen. Ein alternatives Modell postulierten 2000 Metka et al. [150] und stützen sich dabei auf polarisationsvariierte SFG-Messungen. Sie fanden bei Sättigungsbedeckung mit ca. 22° verkipptes, atop-adsorbiertes NO bei 1724 cm⁻¹, was in perfekter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit in Kapitel 7 präsentierten Messungen ist. Nimmt die Bedeckung aufgrund erhöhter Temperatur oder geringen Partialdruckes stark ab, sinkt die Schwingungsfrequenz auf Werte von 1721 – 1716 cm⁻¹ und das atop-adsorbierte NO richtet sich auf. Sie postulieren, dass bis 0,25 ML NO ausschließlich in fcc-Position vorliegt, anschließend NO lediglich atop adsorbiert. Ab einer Gesamtbedeckung von 0,5 ML wechselt dann das ursprünglich fcc-adsorbierte NO zu verbrückten Adsorptionsplätzen, während die atop-Konfiguration in einen verkippten Zustand übergeht. Allerdings kann die beobachtete Verkipfung auch im Modell von Aizawa et al. durch das Auftreten der hcp-adsorbierten Spezies begründet werden, was durch hochauflösende XPS-Messungen 2003 bestätigt wurde [151].

Höher indizierte Einkristall-Oberflächen

Pt(111)-Terrassen sind deutlich weniger reaktiv als höher indizierte Oberflächen bzw. als Stufen und andere Defekte, an denen NO dissoziieren und u.a. N₂O bilden kann [140, 144, 152, 153]. Dies deckt sich mit früheren Beobachtungen von 1988 [154] auf Pt(110). Dort weist NO eine deutlich geringere Dissoziationsrate auf als dies auf polykristalliner Pt-Folie der Fall ist. Auch dies wies schon auf die Bedeutung von Stufen- und Kantenplätzen für die katalytische Aktivität hin. Für die katalytische Aktivität der Platinoberfläche scheint für NO der ratenlimitierende Schritt der Dissoziationsprozess des NO zu sein, wohingegen Adsorption und Desorption eine untergeordnete Rolle spielen [144]. Diese NO-Dissoziation kann durch atomar adsorbierten Sauerstoff unterbunden werden, was die Bildung von N₂ und N₂O zum Erliegen bringt [155]

Fiorin et al. messen bei minimaler Bedeckung Adsorptionenthalpien für NO von $\Delta_{\text{ads}}H = -1,89$ eV auf Pt(111), $-1,99$ eV auf Pt(211) und $-2,25$ eV auf Pt(411); bei Pt(111) und Pt(211) fallen diese Werte schon bei einer Bedeckung von 0,25 ML auf ca. 2/3 des Anfangswertes, beim stärker gestuften Pt(411) ist dies erst bei einer Bedeckung von ca. 0,5 ML der Fall [153]. Auf Pt(100) adsorbiert NO bei geringer Bedeckung mit $-1,83$ eV auf der hex-Oberfläche und mit $-2,07$ eV auf der 1×1-Oberfläche, was nur minimal unter den entsprechenden Beträgen für CO liegt [112]. NO atop auf (111)-Terrassen erscheint insgesamt deutlich schwächer gebunden als NO an Stufen; am stärksten gebunden erscheint NO in hcp- oder fcc-Konfiguration auf (111)-Terrassen. Sowohl NO wie auch O scheint bevorzugt verbrückt an der Stufenkante zu adsorbieren, berechnete Werte für NO sind hier $-2,50$ eV Bindungsenthalpie und 1621 cm⁻¹ für die Adsorbatschwingung. Diese Frequenz ist auch bei verbrückter Adsorption auf der gestuften Pt(211)-Oberfläche zu finden, da diese Oberfläche gleichartige Adsorptionsplätze bereitstellt; dort treten zusätzlich Adsorbatschwingungen auf bei 1576 cm⁻¹ (ebenfalls verbrückt auf Stufen) und bei 1688 cm⁻¹ (atop auf Terrassen) [155].

Insgesamt adsorbiert NO auf Pt(100) und Pt(110) deutlich stärker (mit über 50% größerer Adsorptionenthalpie) als auf Pt(111); auf diesen Oberflächen sind IR-Frequenzen bei 1610 cm⁻¹ und 1760 cm⁻¹ auf Pt(110) [156], sowie 1690 cm⁻¹ und 1790 cm⁻¹ [156] bzw. 1636 cm⁻¹ und ca. 1800 cm⁻¹ auf Pt(100) dokumentiert [156]. Eine Übersicht über verschiedene Oberflächen findet sich in [157]. Auf stufenreichen Oberflächen wie Pt(533) [144] zeigt sich eine bei weitem größere Menge verschiedener Schwingungsfrequenzen von NO-Adsorbat (1490, 1590, 1634, 1705 und 1820 cm⁻¹ [107]) als dies bei Pt(111) der Fall ist. Auf Stufen zeigt NO dabei linear gebunden Wellenzahlen bis ca. 1815 cm⁻¹. Des Weiteren lagert sich NO bevorzugt nahe den Stufen mit einer Wellenzahl von ca. 1594 cm⁻¹ an, was als entweder verbrückt gebundenes oder stark durch die benachbarte Stufe beeinflusstes und dadurch in der Frequenz verschobenes NO atop auf

(111)-Terrassen interpretiert wird [144]. Bei maximaler Bedeckung ist auch auf rauhen Oberflächen lediglich eine einzige ausgeprägte und sehr scharfe Bande bei ca. 1720 cm^{-1} zu sehen [107, 158] - was durch die Intensitätsverlagerung [145] zwischen den Schwingungen der verschiedenen Adsorptionsmodi gut verständlich wird. Somit sind diese Spezies auf der Oberfläche weiterhin vorhanden, allerdings wird die IR-Intensität durch das Vorhandensein der verkippten atop-Spezies in deren Schwingungsbande gebündelt. Diese Bande ist auch bei Koadsorption mit Sauerstoff prominent bei 1720 cm^{-1} zu sehen [155].

Partikel-Systeme

Bourane et al. [159] beobachteten auf porösem Pt/Al₂O₃ im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400°C mit 1% NO in Helium NO-Adsorptionsbanden in einem weiten Bereich ($1850 - 1200\text{ cm}^{-1}$), besonders ausgeprägt sind die der atop-Adsorption zugeschriebenen IR-Peaks bei $1778 - 1764\text{ cm}^{-1}$ auf Defektstellen und 1710 cm^{-1} auf (111)-Terrassen.

Schon bei 250°C fanden Captain und Amiridis [92] auf mit Pt angereichertem porösen SiO₂ keine nachweisbaren Mengen von adsorbierten NO_x-Spezies.

Wechselwirkung von Koadsorbent

Banholzer und Masel [160] betrachteten 1983 die Wechselwirkung zwischen NO und CO und beobachteten, dass das Vorhandensein des jeweils anderen Gases auf der Oberfläche zu einer starken Verschiebung in den Wellenzahlen führen kann. Teilweise formen sich jedoch auch nur jeweils eine Verbindung beinhaltende Inseln aus, die erst bei Temperaturen oberhalb ca. 130°C miteinander wechselwirken.

Agrawal und Trenary [107] konnten 1991 durch O-Blockade von Defektstellen bei tiefen Temperaturen zeigen, dass NO in Gegenwart von Sauerstoff auf Defekten im Bereich $1820 - 1840\text{ cm}^{-1}$ atop und bei $1609 - 1634\text{ cm}^{-1}$ in einer weiteren Konfiguration adsorbiert, die zu dem Zeitpunkt noch als verkippte atop-Adsorption interpretiert wurde, sich später aber als verbrückte Konfiguration herausstellte.

Bartram et al. [142] berichteten 1989 davon, wie auf Pt(111) präadsorbierter Sauerstoff die Adsorption von NO-Molekülen beeinflusst. Wenngleich sie fälschlich von verbrückter anstatt von atop-Adsorption sprechen, lassen sich ihre Spektren dahingehend interpretieren, dass bei deren Experiment dissoziierter Sauerstoff die ansonsten energetisch günstigeren fcc-Positionen blockiert, NO deswegen als scharfer atop-Peak zu sehen ist. Dies wurde 2003 von Zhu et al. [161] durch hochauflösende XPS-Messungen bestätigt. Hiermit im Einklang sind PM-IRRAS-Messungen im Zuge der vorliegenden Arbeit in Kapitel 7: sobald einer Pt-Oberfläche neben NO noch ein weiteres oxidierendes Gas (O₂ oder NO₂) angeboten wird, wird NO auf die atop-Position verdrängt und tritt als scharfer Peak bei ca. 1720 cm^{-1} auf. Darüber hinaus ist die Gesamtmenge von adsorbiertem NO stark durch Sauerstoff beeinflussbar; NO kann mindestens bei tiefen Temperaturen nur diejenigen Plätze auf der Pt(111)-Oberfläche einnehmen, die nicht durch präadsorbierten Sauerstoff blockiert sind [161].

Mukerji et al. [138, 155, 162] beobachten bei NO/O-Koadsorption auf Pt(211) eine Bande bei 1801 cm^{-1} , die sie einem O-NO-Komplex zuordnen, sowie eine Bande bei 1609 cm^{-1} , die sie als NO identifizieren, das verbrückt an Stufen adsorbiert. Andere, ohne Sauerstoff zu beobachtende Peaks verschwinden dagegen aus dem Spektrum. Der O-NO-Komplex ist bis zum Einsetzen der NO-Oxidation bei ca. 150°C zu beobachten.

Simulationen für NO- und O-Adsorption auf Pt-Einkristallen

Unterstützende DFT- und Reactive Force Field-Rechnungen wurden von Timo Jacob an der Universität Ulm durchgeführt, wie sie u.a. in [85, 163] beschrieben sind. Es handelt sich hierbei um Simulationen zur Adsorption von NO, von O, sowie zur Koadsorption beider Spezies auf Pt(111)-Oberflächen mit monoatomaren {111}- bzw. {100}-Stufen.

Auf der freien Pt(111)-Oberfläche adsorbiert NO nach diesen Berechnungen bis $\Theta_{\text{NO}} = 0,25$ ML bevorzugt in fcc-Position. Die Werte für hcp und atop sind lediglich zum Vergleich angegeben. Dissoziierter Sauerstoff adsorbiert auf der (111)-Oberfläche ebenfalls in fcc-Position und kann in dieser Position bis $\Theta_{\text{O}} = 0,5$ ML anbinden. In Tabelle 3.1 sind die Adsorptionseenthalpien für verschiedene Positionen aufgelistet. Bis zu einer Bedeckung von 0,25 ML ändert sich demnach die Adsorptionswärme nur unwesentlich.

Adsorbat	Oberfläche	Position	Bedeckung Θ	Adsorptionseenthalpie $\Delta_{\text{ads}}H$
NO	Pt(111)	fcc	0,11 ML	-2,07 eV
			0,25 ML	-2,08 eV
NO	Pt(111)	hcp	0,11 ML	-1,93 eV
NO	Pt(111)	atop	0,25 ML	-1,89 eV
			0,11 ML	-1,14 eV
			0,25 ML	-0,99 eV
NO	Pt[4(111) \times (100)]	atop	0,14 ML	-2,68 eV
NO	Pt[4(111) \times (111)]	atop	0,15 ML	-2,40 eV
O	Pt(111)	fcc	0,11 ML	-1,19 eV
		fcc	0,25 ML	-1,20 eV
O	Pt[4(111) \times (100)]	atop	0,14 ML	-1,54 eV
O	Pt[4(111) \times (111)]	verbrückt	0,15 ML	-1,35 eV
NO + O	Pt(111)	beide fcc	je 0,11 ML	ges. -3,18 eV
NO + O	Pt[4(111) \times (100)]	NO verbrückt an der Kante, O fcc	je 0,14 ML	ges. -3,89 eV
NO + O	Pt[4(111) \times (111)]	NO verbrückt an der Kante, O fcc	je 0,15 ML	ges. -3,51 eV

Tabelle 3.1: DFT-Berechnungen für Adsorptionseenthalpien von NO und O auf Pt(111), durchgeführt von T. Jacob an der Universität Ulm. Die angegebenen Wellenzahlen sind wurden im gleichen Modellsystem berechnet.

Die in Ulm berechneten Wellenzahlen weichen z.T. deutlich von den aus der Literatur bekannten Werten ab und sind besonders für die Muldenplätze deutlich zu hoch. Das hier verwendete Vorgehen mittels Reactive Force Field scheint besser für die verlässliche Berechnung von Adsorptionseenthalpien und Gleichgewichtszuständen, nicht jedoch für präzise Schwingungsfrequenzen geeignet.

Die Adsorptionseenthalpien dagegen sind in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen und Messungen anderer Arbeitsgruppen auf Pt(111) [145, 148], auch wenn Aizawa et al. für atop eine deutlich größere Adsorptionseenthalpie errechnen (fcc -2,09 eV und 1512^{-1} , hcp -1,92 eV und 1539^{-1} , atop -1,61 eV und 1683^{-1}). Allerdings tritt atop-Adsorption bei Pt(111) erst

ab einem Bedeckungsgrad von ca. 0,25 ML auf, und das Vorhandensein des fcc-gebundenen NO verändert in diesem Fall den Wert für atop-Adsorption nochmals wesentlich. Aizawa et al berechnen für jeweils 0,25 ML fcc und atop eine gesamte Bindungsenthalpie je 2×2 -Einheitszelle von $-3,63$ eV, d.h. $-1,82$ eV je NO-Molekül.

Weitere Simulationen aus Ulm beleuchten die Situation für gestufte Oberflächen; das betrachtete System ist dabei eine Pt(111)-Oberfläche, die zur darunterliegenden Schicht zwei Arten von Stufen bilden kann: die (111)-Stufe, bzw. die (100)-Stufe. In Abbildung 3.4 sind einige der Ergebnisse schematisch dargestellt.

Liegt nur Sauerstoff allein vor, so adsorbiert dieser atomar in fcc-Konfiguration auf der (111)-Terasse und an der (111)-Stufe, sowie verbrückt an der {100}-Stufe. Die repulsive Wechselwirkung führt zu einem möglichst großen Abstand zwischen den Atomen. Die Bindungsenthalpie nimmt dabei mit steigender Bedeckung ab. Wie in Tabelle 3.1 dargestellt ist für $\Theta > 0,25$ ML fcc die günstigste Adsorptionsposition mit $-1,20$ eV.

An den monoatomaren Stufen liegt Sauerstoff unterschiedlich vor: während O an der (100)-Stufe mit $-1,54$ eV verbrückt adsorbiert, liegt es an der (111)-Stufe in fcc-Position mit $-1,35$ eV vor. Die mit den Terrassenplätzen verglichen deutlich höheren Bindungsenthalpien an den Kanten führen dazu, dass die Adsorption erst an den Kanten stattfindet, und erst bei höheren Bedeckungen die Terrassenplätze besetzt werden.

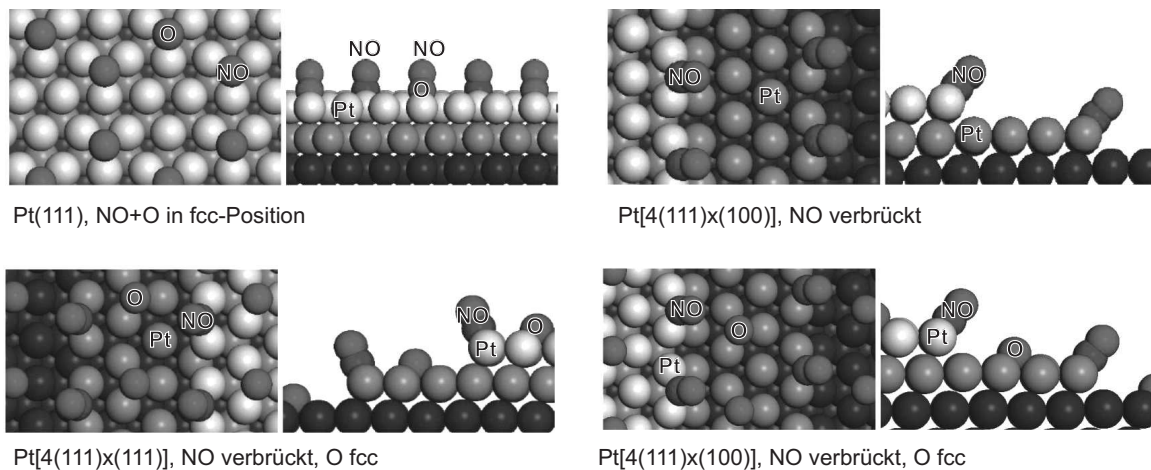


Abbildung 3.4: Visualisierte Simulationsergebnisse bzgl. der Adsorption von NO und O auf der gestuften Pt[4(111)x(100)]-Oberfläche mit (111)-Terrassen, modifiziert von einer von T. Jacob. bereitgestellten Übersicht.

Liegt NO allein vor, so adsorbiert dieses ebenfalls in fcc-Konfiguration auf der (111)-Terasse, und verbrückt an beiden Stufenformen. Auch hier werden zuerst die mit $-2,68$ eV bzw. $-2,40$ eV energetisch günstigeren Stufenplätze besetzt, bevor die Terrassenplätze mit $-2,07$ eV bevölkert werden.

Atop auf Pt-Partikeln adsorbiertes NO findet sich bei 1776 cm^{-1} , verbrücktes bei 1600 cm^{-1} [164]. Weitere experimentelle Ergebnisse können verglichen werden mit den Jacob'schen Enthalpie-Berechnungen an Stufen der Pt(111)-Oberfläche (s. Tabelle 3.1 und Abbildung 3.4): $-2,597$ eV und 1512 cm^{-1} atop und $-2,610$ eV und 1497 cm^{-1} verbrückt an der (100)-Stufe, $-2,518$ eV und 1478 cm^{-1} atop an der (111)-Stufe. Allerdings sind die mittels dem Reactive-Force-Field berechneten Frequenzen erstaunlich gering im Vergleich zu Literaturwerten für die Adsorption an Stufen und sind vermutlich mit einem relativ großen Fehler behaftet.

Im kompetitiven Fall von NO und O zeigt sich eine repulsive Wechselwirkung; je nach Stufenart lagert sich das eine Molekül verbrückt, das jeweils andere in fcc-Position an. Dabei scheint es unerheblich zu sein, welche Spezies zuerst auf der Oberfläche vorhanden ist. Liegen sowohl NO

als auch O auf Pt(111) in fcc-Position vor, so führt auch hier wieder eine repulsive Wechselwirkung zum größtmöglichen Abstand zwischen den Koadsorbaten. Prinzipiell ist damit eine Verdrängung durch das Koadsorbant möglich.

Bei Koadsorption von NO und O an Pt-Kanten auf gestuftem Pt[4(111)x(100)] liegt bei der günstigsten Koadsorption mit einer Gesamtbilanz von $-3,89$ eV NO verbrückt an der Kante und O in fcc-Position oberhalb der Stufe vor. Dabei wird die Bindungsenthalpie des verbrückten NO durch O-Koadsorption von $\Delta_{\text{ads}}H(\text{NO}) = -2,04$ eV auf $-1,98$ eV herabgesetzt.

Auch auf der gestuftem Pt[4(111)x(111)]-Oberfläche liegt bei Koadsorption gleicher Mengen beider Gase im mit $-3,51$ eV günstigsten Fall NO verbrückt vor, während O die fcc-Position oberhalb der Stufe bevorzugt. Dabei nimmt der Sauerstoff bei NO-Koadsorption eine mit $\Delta_{\text{ads}}H(\text{O}) = -1,11$ eV etwas ungünstigere Position ein, als dies ohne NO der Fall wäre ($\Delta_{\text{ads}}H(\text{O}) = -1,35$ eV); gleiches gilt für den O-Einfluss auf NO ($\Delta_{\text{ads}}H(\text{NO}) = -2,00$ eV anstatt $-2,40$ eV).

Die aus den präsentierten Simulationen von T. Jacob abzuleitende Annahme, dass Stickoxid generell dazu neigt, Sauerstoff von Kantenplätzen zu vertreiben, scheint zunächst im Widerspruch zum Gros der Literatur zu Adsorptionsexperimenten zu stehen. Auch in den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten erscheint es plausibler, dass Stickoxid durch Sauerstoff von Kantenplätzen verdrängt wird und lediglich auf (111)-Terrassen adsorbiert. Eine mögliche Erklärung für diesen Widerspruch könnte die bevorzugte Bildung von Platin-Oberflächenoxid (s. Abbildung 3.5 und 3.6) an den Kanten und anderer Defektstellen sein.

Die durchgeführten Simulationen beziehen sich auf $1/2$ O₂. Deswegen ändert sich die Betrachtung deutlich, sobald atomarer Sauerstoff auf anderem Weg bereitgestellt wird, z.B. aus NO₂; unklar bleibt dabei, inwieweit die Rekombination zu O₂ und anschließende Desorption dann eine Rolle spielen kann.

Bildet sich Oberflächenoxid aus, tritt dieses zuerst an Stufen und Kanten auf. Bei höherem (virtuellen) Sauerstoffpartialdruck entsteht die Bienenwaben-Struktur auf der (111)-Oberfläche, wodurch die zuvor flache Oberfläche aufgeraut wird. Die energetisch bevorzugten Positionen des NO befinden sich nicht direkt auf, sondern nahe dem Oxid. Die Oberflächenoxidation kann NO-Adsorption demzufolge blockieren, was eine wesentliche Erkenntnis für die Interpretation der im Experimentalteil unter 7.1.2 dargestellten PM-IRRAS-Ergebnisse ist. Die unter oxidierenden Bedingungen über einen längeren Zeitraum kontinuierlich abnehmende NO-Bedeckung kann mit diesem Wissen als ein Zeichen für die fortschreitende Bildung von Oberflächenoxid verstanden werden.

Da Kanten anfälliger für die Oxidation sind als Terrassen, wurde die NO-Adsorption in der Umgebung der oxidierten (100)- und (111)-Stufe betrachtet. Bei der (100)-Oxidstufe adsorbiert NO bevorzugt unterhalb in Mulden-Konfiguration mit einer Adsorptionenthalpie von $-2,10$ eV, was vergleichbar mit derjenigen auf der (111)-Terrasse ist. Die berechnete Schwingungsfrequenz mit 1614 cm⁻¹ ist eher vergleichbar mit verbrückter Adsorption auf Terrassen. An der (111)-artigen Oxidstufe ist die energetisch günstigste Position direkt oberhalb in verbrückter Konfiguration, mit $-2,41$ eV und 1485 cm⁻¹. Auch hier muss bei den Frequenzen eine recht große Ungenauigkeit angenommen werden. Die Enthalpie der NO-Adsorption scheint durch das Platinoxid nicht wesentlich verändert zu werden.

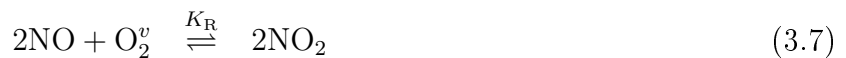
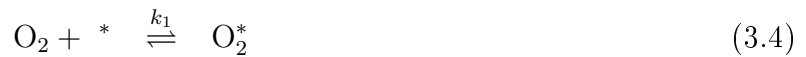
Unklar bleibt der Einfluss von koadsorbiertem Sauerstoff bzw. Oberflächenoxid auf die IR-Intensität des adsorbierten Stickoxids. Da in oxidierender Atmosphäre auf Platin allerdings zumeist fast ausschließlich der scharfe Peak der atop-Adsorption bei ca. 1720 cm⁻¹ beobachtet wurde und dies ohne Sauerstoff oder NO₂ nicht der Fall ist, liegt es nahe, dass es hier zu einer Beeinflussung kommt.

NO-Oxidation auf Platin

Die auf einer realen nanoporösen Platinschicht ablaufende heterogene Katalyse kommt unter Vorhandensein von NO, NO₂ und O₂ vermutlich nicht oder nur nach sehr langer Zeit zu einem Gleichgewichtszustand. Bhatia et al. [62] zeigen hierzu, dass es zu einer langsamen „Vergiftung“ der Platinoberfläche kommt. Dies wird vermutlich durch Sauerstoff hervorgerufen, der die Oberfläche entweder in atomar chemisorbierter Form bedeckt oder Platinoxid bildet. Besonders das Vorhandensein von NO₂ als starkes Oxidationsmittel konnte dies unterstützen.

Kleine Pt-Cluster zwischen 1 und 8 nm zeigen einen Passivierungseffekt, der mit abnehmender Clustergröße zunimmt und die NO-Oxidation hemmt [165]. Bei derart kleinen Clustern überwiegt die Anzahl nieder koordinierter Defektstellen derart, dass Sauerstoff die gesamten Partikel bedeckt, z.T. Oberflächenoxid bildet und die Partikel keine freien Adsorptionsplätze mehr für Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bereitstellen. Es liegt allerdings auch bei 2 nm kleinen Pt-Partikeln lediglich Oberflächen- und kein Volumenoxid vor. Die starke Hemmung der NO-Oxidation durch vorhandenes NO₂ impliziert, dass die Dynamik der NO₂-Adsorption die NO-Oxidationsrate kontrolliert.

Die wesentlichen bei der NO-Oxidation auf Pt ablaufenden Schritte können folgendermaßen zusammengefasst werden [165], wobei „*“ für Adsorbat bzw. einen freien Adsorbatplatz steht:



3.3.4 Sauerstoff auf Platin

Die Adsorption und Desorption unter Berücksichtigung möglicher Dissoziation auf der metallischen Oberfläche konnte schon 1999 weitgehend modelliert werden [166], allerdings genügt dies aufgrund der möglichen Oxidbildung noch nicht zum Verständnis der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Platin.

Sauerstoffadsorption

Solange Sauerstoff nicht durch Koadsorbat (CO, NO, etc) beeinflusst wird, liegt Sauerstoff auf Pt(111) unabhängig von der Gesamtbedeckung bevorzugt atomar in fcc-Position vor, mit einer Adsorptionenthalpie für geringe Bedeckungen von theoretisch ca. $\Delta_{\text{ads}}H(\text{O}) = -1,6$ eV und experimentell zwischen $-1,11$ eV und $-1,58$ eV pro adsorbiertem Atom. Diese Werte steigen dann stufenweise mit zunehmender Bedeckung [167] an auf $-1,62$ eV bis $\Theta = 0,25$ ML, $-1,38$ eV bis $\Theta = 0,5$ ML und $-1,01$ eV bis $\Theta = 0,75$ ML [124]. Höhere Bedeckungen mit adsorbiertem Sauerstoff sind generell nicht möglich [124, 167]. Oberhalb von 230°C sind nur noch Bedeckungen von maximal 0,5 ML, oberhalb von 570°C bis 1130°C Bedeckungen von 0,25 ML möglich.

Bei noch höheren Temperaturen ist die freie Platinoberfläche thermodynamisch bevorzugt [124].

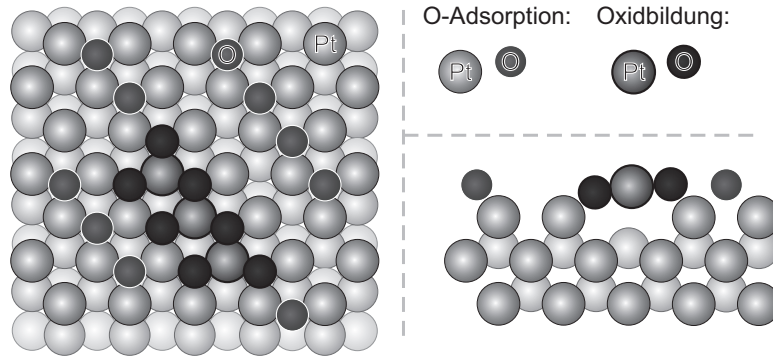


Abbildung 3.5: Bildung von Oberflächenoxid auf Pt(111). **Links:** Draufsicht auf einen kleinen Oxidcluster. **Rechts:** Seitenansicht, durch die Oxidation werden Pt-Atome aus der obersten Lage herausgehoben.

Fiorin et al. [153] bestimmen die O-Adsorptionenthalpie zu $-1,55$ eV auf Pt(111) und $-1,92$ eV auf Pt(211) bei sehr geringen Bedeckungen, wobei sie auf Pt(111) bei steigender Bedeckung deutlich schneller abfällt als bei den höher indizierten Oberflächen. Die O-Atome nehmen eine Konfiguration ein, bei der sie ihren Abstand zueinander maximieren. Neben dieser thermodynamisch günstigsten Konfiguration können allerdings auch energetisch höher liegende, metastabile Konfigurationen eingenommen werden.

Platin-Oxidation

Nach Getman et al. [167] kann in reiner O_2 -Atmosphäre keine Bedeckung höher als $\Theta = 0,5$ ML erreicht werden, während in zusätzlicher Gegenwart von stärkeren Oxidationsmitteln wie O_3 oder N_2O höhere Bedeckungen erreichbar sind. NO_2 -Dekomposition oder NO -"unterstützte" O_2 -Dissoziation können demnach Bedeckungen bis zu $2/3$ ML erreichen. Für kleine (2,5 nm) Pt-Cluster können allerdings mit $-1,4$ eV pro $1/2 O_2$ auch in Sauerstoff schon höhere Bedeckungen als auf Pt(111) erreicht werden [165]. Die O-Adsorption steht allerdings in Konkurrenz mit der Bildung von Oberflächenoxid [124, 167]; eine Überlage aus α -PtO₂ ist beim absoluten Nullpunkt schon im Bereich moderater O-Bedeckung laut Theorie stabil. Schon O-Bedeckungen zwischen 0,25 und 0,5 ML dürften hiernach metastabil gegenüber der Bildung von Oberflächenoxid sein und die Oberflächenoxidation ist zunächst nur kinetisch gehemmt. Smeltz et al. [134] postulieren die Möglichkeit, dass Platin ein thermodynamisch stabiles Volumenoxid ausbildet, das dann hemmend auf katalytische Prozesse wirken kann [168]. Allerdings scheint es in Sauerstoffatmosphäre und Raumdruck auch bei kleinen Pt-Partikeln nicht möglich, Platin-Volumenoxid zu erzeugen. Es kann jedoch vor allem auf sehr kleinen Partikeln eine Passivierung durch stark auf der Oberfläche gebundenen Sauerstoff stattfinden [165], der teilweise als Oberflächenoxid der Form PtO vorliegt. Höhere Oxidationsstufen, die für PtO₂ sprechen würden, wurden auf Nanopartikeln i.A. nicht gefunden [169].

Die Stabilität der Grenzfläche des Platins zu einer sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre ist durch die Gibbs'sche Enthalpie der Oberfläche gegeben [85]

$$\gamma(T, p_{Pt}, p_{O_2}) = \frac{1}{A} [G - N_{Pt}\mu_{Pt}(T, p_{Pt}) - N_{O_2}\mu_{O_2}(T, p_{O_2})], \quad (3.9)$$

wobei A die Oberfläche angibt und G die Gibbs'sche Enthalpie des Bulk-Materials mit N_{Pt} Platinatomen und $N_O = 2N_{O_2}$ Sauerstoffatomen ist. Die chemischen Potentiale μ_{Pt} und $\mu_{O_2} = 2\mu_O(T, p_{O_2})$ sind abhängig von Temperatur T und Partialdruck p_{O_2} .

Für die Bildung von Platin-Bulkoxid Pt_xO_y mit der Gibbs'schen Enthalpie $g_{\text{Pt}_x\text{O}_y}^{\text{bulk}}$ ergibt sich hieraus nach [85]

$$\gamma(T, p_{\text{O}_2}) = \frac{1}{A} \left[G - \frac{N_{\text{Pt}}}{x} g_{\text{Pt}_x\text{O}_y}^{\text{bulk}} + \left(y \frac{N_{\text{Pt}}}{x} - N_{\text{O}} \right) \mu_{\text{O}} \right]. \quad (3.10)$$

Auf Pt(111) ist als Oberflächenoxid PtO_2 thermodynamisch günstig, auf Pt(100) ist PtO bei einer Sauerstoffbedeckung von 1 ML bevorzugt, während bei höheren Bedeckungen Pt_3O_4 zumindest thermodynamisch bevorzugt ist [124]. Für PtO_2 beträgt die Bildungsenthalpie pro O-Atom ca. $-0,7$ eV, während PtO mit ca. $-0,5$ eV energetisch ungünstiger ist [85]. Als energetisch günstigstes Volumenoxid ist PtO_2 bei einem Sauerstoffdruck von 1 bar unterhalb von 600°C thermodynamisch stabil, während anschließend bis 700°C Pt_3O_4 begünstigt ist. Oberhalb davon ist nur die metallische Phase möglich [124]. Das Oberflächenoxid stellt eine kinetische Barriere dar und fungiert dadurch als Passivierung gegenüber der Oxidation des Volumenmaterials [96].

Bei entsprechendem chemischen Potenzial bzw. temperaturabhängig hinreichend großem (virtuellen) Sauerstoffpartialdruck bildet sich zunächst an Stufen und Kanten Oberflächenoxid [170]; auf der (111)-Oberfläche bilden sich in diesem Übergangsbereich zunächst einzelne stegförmige, aus der Oberfläche herausgehobene kleine Oxidcluster. Ackermann et al. [171] konnten die Bildung des Oberflächenoxids ab einer O-Bedeckung von ca. 0,40 ML bei 450 K mit STM-Aufnahmen verfolgen. Die Cluster wachsen sukzessive und bilden bei einer O-Bedeckung von 0,71 ML bei 450 K eine Art Wabenmuster entlang der Symmetrieachsen der Kristallstruktur. Bei weiter erhöhter Bedeckung oxidiert auch der Rest der Oberfläche. In Abbildung 3.5 ist die Bildung des Oberflächenoxids auf Pt(111) schematisch dargestellt, Abbildung 3.6 zeigt Simulationsergebnisse von T. Jacob für zwei verschiedene gestufte Platinoberflächen für ansteigende Sauerstoffbedeckung. In dieser Betrachtung dürfte sich das Oberflächenoxid erst ab einer O-Bedeckung von ca. 1 ML auf den Terrassen bilden, während die Stufen schon bei ca. 0,6 ML oxidiert werden. Mittels Gleichung 3.3 kann die Druckabhängigkeit des chemischen Potenzials des Sauerstoffs bei vorgewählter Temperatur berechnet werden, wie im oberen Teil der Abbildung 3.6 dargestellt.

Große Partikel, die weitgehend durch (111)-Facetten dominiert sind, erscheinen unempfindlicher gegenüber Oxidation zu sein [134, 173], während Cluster aus einer abzählbaren Anzahl von Atomen vielfältige Oxide bilden können und selbst bei geringsten Sauerstoffpartialdrücken oxidisch vorliegen dürften [174, 175, 173]. Allerdings dürften sich unter stark oxidativen Bedingungen bei erhöhten Temperaturen auch noch dickere, mehrlagige Oxidschichten ausbilden, speziell die relativ „offene“ Pt(111)-Oberfläche erscheint Sauerstoff einen guten Zugang zu bieten und bildet dann zunächst das etwas dickere und stressfreie Pt_3O_4 [124].

Platinoxidation unter dem Einfluss von Stickoxid

Wird ein starkes Reduktionsmittel wie CO oder H_2 bzw. ein schwaches Reduktionsmittel wie NO zugegeben, reagiert dieses auf der Pt(111)-Oberfläche mit dem adsorbierten Sauerstoff. Im Fall starker Reduktionsmittel kann dieses demnach die Oberfläche dominieren und nahezu allen Sauerstoff entfernen. NO-Oxidation zu NO_2 ist bei Temperaturen zwischen 0 und 500°C dagegen durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert, so dass selbst im stöchiometrischen Fall (doppelter Partialdruck NO zu O_2) noch eine O-bedeckte Platinoberfläche vorliegt. Zudem erhöht das Vorliegen von NO_2 wiederum die Oberflächenbedeckung mit Sauerstoff. Bei Sauerstoffüberschuss in der Gasphase ist bei Anwesenheit von Stickoxid laut Getman et al. somit sogar

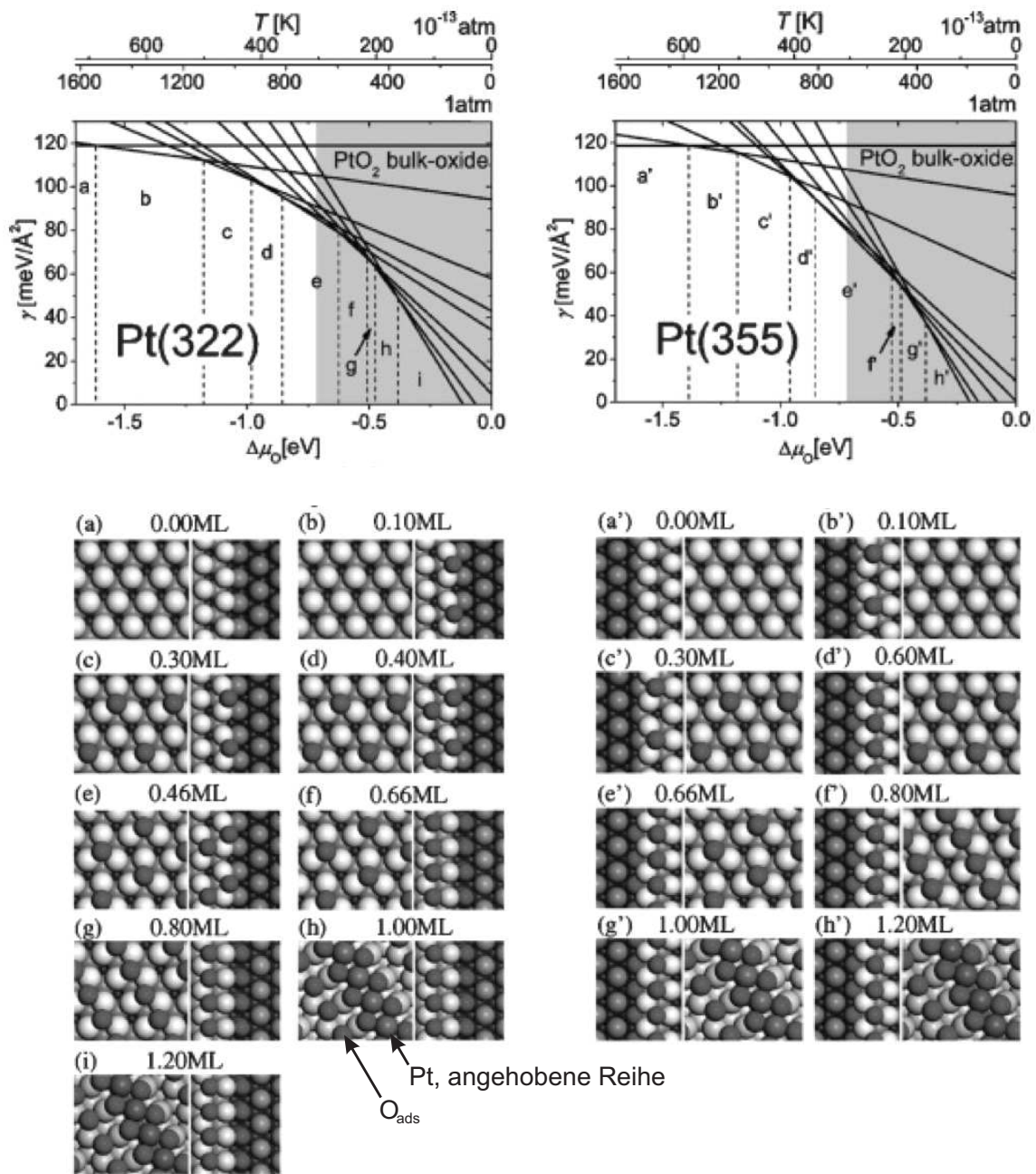


Abbildung 3.6: Sauerstoffbedeckung und Oberflächenoxidation zweier gestufter Platinoberflächen in Abhängigkeit vom chemischen Potenzial μ_{O} des Sauerstoffs, berechnet und zusammengefasst von T. Jacob. **Links:** Pt(111) mit (100)-Stufe, **Rechts:** mit (111)-Stufe. In den oben dargestellten Auftraggungen der Oberflächenenthalpien sind immer die Konfigurationen mit der niedrigsten Enthalpie stabil. Angepasst übernommen von [172].

mit höheren O-Bedeckungen zu rechnen. Wird direkt NO_2 zugegeben, so ist das Konzentrationsverhältnis von NO_2 zu NO entscheidend und nur bei einem Verhältnis von $P_{\text{NO}_2}/P_{\text{NO}} > 10^4$ können O-Bedeckungen oberhalb von 0,5 ML erreicht werden. Bei Anwesenheit von 0,1 bar (d.h. 10% bei Raumdruck) O_2 können zwischen 0 und 400°C solch hohe O-Bedeckungen schon bei $P_{\text{NO}_2}/P_{\text{NO}} > 1$ erreicht bzw. kann entsprechend viel Pt-Oberflächenoxid gebildet werden - durch Einsatz von Sauerstoffplasma können bei 125°C schon Bedeckungsgrade von 3 ML erreicht werden, hierbei bildet sich spätestens ab 0,75 ML inselförmig das Oberflächenoxid mit einem stöchiometrischen Verhältnis nahe dem von PtO_2 , das bis zu einer Temperatur von $400\text{--}430^\circ\text{C}$ stabil bleibt, anschließend desorbiert Sauerstoff aus der chemisorbierten Phase, während das Oxid als Sauerstoffreservoir fungiert [74] und Sauerstoff für den adsorbierten Zustand bereitstellt.

Aufbauend auf dieser Betrachtung formulieren Weiss und Iglesia [165] das Konzept eines virtuellen O_2 -Druckes $p_v(\text{O}_2)$, der gegeben ist durch

$$p_v(\text{O}_2) = [p(\text{NO}_2)]^2 [p(\text{NO})]^{-2} K_R^{-1} \quad (3.11)$$

mit K_R als Gleichgewichtskonstante der Reaktion



Dieser virtuelle O_2 -Druck repräsentiert das chemische Potenzial des Sauerstoffs an der Oberfläche während der Katalyse und bestimmt die O-Bedeckung bzw. die Bildung von Platinoxiden. Die Gleichgewichtskonstante K_3 (Gleichung 3.6) für die dissoziative NO_2 -Adsorption ist dabei darstellbar als

$$K_3 = (K_O/K_R)^{1/2} \quad (3.13)$$

woraus sich eine Rate $r_{\text{NO}}^{\rightarrow}$ für die NO-Oxidation darstellen lässt

$$r_{\text{NO}}^{\rightarrow} = \frac{k_1 \cdot p(\text{O}_2)}{K_O^{1/2} \cdot [p_v(\text{O}_2)]^{1/2}} \quad (3.14)$$

die lediglich von der Kinetik und dem thermodynamischen Gleichgewicht der Sauerstoffadsorption abhängt und unabhängig ist von den Bindungseigenschaften des NO und des NO_2 . Ebenso wird eine Rate $r_{\text{NO}}^{\leftarrow}$ für die NO_2 -Dekomposition formuliert

$$r_{\text{NO}}^{\leftarrow} = \frac{k_1}{K_O^{1/2}} \cdot [p_v(\text{O}_2)]^{1/2}. \quad (3.15)$$

Für kleine Aktivierungsenergien der dissoziativen Sauerstoffadsorption nahe der Sättigungsbedeckung korrespondiert diese mit der Aktivierungsenergie für die NO-Oxidation. Die Aktivierungsenergie beträgt auf nanoporösen Platin ca. $-1,35$ eV pro $1/2 \text{ O}_2$ [165] und ist damit in vergleichbarer Größe mit der Adsorptionenthalpie von Sauerstoff auf Platin. Somit sind sowohl die NO-Oxidation als auch die entsprechende Rückreaktion möglich.

Nachweis von Oberflächenoxid

Hendriksen und Frenken konnten mittels in-situ-STM-Messungen auf Pt(110)-Oberflächen bei ca. 150°C eine für die CO-Oxidation hochreaktive oxidische Oberflächenphase und eine weniger reaktive CO-dominierte metallische Phase nachweisen. Die oxidische Phase zeigt dabei erhöhte Oberflächenrauheit mit Höhen von ca. 0,2–0,4 nm. Sie untersuchten CO- und O₂-Partialdrücke von 0,5–1,25 bar und fanden bei 0,5 bar O₂ und ca. 15 mbar CO einen abrupten, reversiblen Übergang zwischen diesen beiden Phasen [78]. Auch andere Übergangsmetalle der Pt-Gruppe zeigen dieses Verhalten, wobei Rh schon bei einem 3-4mal geringeren O₂/CO-Verhältnis als Pt in die hochreaktive Phase übergeht [79]. Bei entsprechenden äusseren Bedingungen führt dies zu Oszillationen zwischen der oxidierten und der reduzierten Oberflächenphase; die Reaktion lässt sich nicht mehr einzeln durch den Langmuir-Hinshelwood-, bzw. den Mars-van-Krevelen-Mechanismus beschreiben, da gerade der Phasenübergang selbst wesentlicher Teil des Reaktionsprozesses wird [73].

Die Bedeckung und mögliche Oxidation einer Oberfläche haben starken Einfluss auf deren IR-Reflexionseigenschaften. Dies ist u.a. in von Urakawa et al. durchgeführten PM-IRRAS-Messungen [176, 177] deutlich zu sehen. Dies dürfte eine Mischung zweier Effekte sein - einerseits kann die durch Adsorbate bzw. Reaktanten veränderte elektronische Struktur der Metallschicht unmittelbar zu einer Reflektivitätsänderung führen. Dies wird aus in Unterkapitel 7.6 durchgeführten Potenzialmodulationen deutlich. Andererseits kann die Oberflächenoxidation auch direkt zu einer größeren Rauheit führen [78]. Dieser Effekt wurde auch auf den verschiedenen in dieser Arbeit spektroskopisch untersuchten Oberflächen in Kapitel 7 festgestellt und ausgewertet. Es zeigt sich eine starke Korrelation zu den Spannungssignalen von im Konstantstrommodus betriebenen ChemFETs, was auf einen sauerstoffdominierten Signalmechanismus schließen lässt. Derry und Ross [178] beobachteten mittels Kelvin Probe Messungen, dass sich auf Pt(111) die Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ proportional zur Sauerstoffbedeckung Θ_{O} verändert. Fehlstellenhaltige Oberflächen zeigen schon bei geringen Bedeckungen abrupte Sprünge in der Austrittsarbeit, sobald Sauerstoff auf Defekten adsorbiert.

Atomar adsorbierter Sauerstoff ist mittels IR-Spektroskopie bei ca. 600-500 cm⁻¹, Oberflächenoxid bei ca. 760 cm⁻¹ [179] oder 600 cm⁻¹ [168] aufzufinden. Mit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten PM-IRRAS-Apparatur war dieser Spektralbereich allerdings nicht zugänglich; indirekte Beobachtungsmöglichkeiten mittels PM-IRRAS werden in 4.2 diskutiert.

3.3.5 Wasserstoff auf Platin

Wasserstoff adsorbiert auf Platin bei geringen Temperaturen in vollständig dissoziierter, leicht positiv geladener Form. Auf Pt(111) sind zwei Adsorptionszustände zu finden, die unter UHV-Bedingungen bei ca. -50°C und +50°C beginnen zu desorbieren und deren Adsorptionenthalpien ca. $\Delta_{\text{ads}}H(\text{H}) = -0,36$ eV und $-0,45$ eV betragen. Auf Pt(111) findet die Desorption demnach schon unterhalb von 150–200°C nahezu vollständig statt, jedoch kann Adsorption auf höher indizierten Facetten und Oberflächendefekten deutlich höhere Adsorptionenthalpien (bis ca. $-1,09$ eV) aufweisen [180, 181, 182]. Chemisorbierter Wasserstoff auf Defektstellen zeigt eine noch geringere positive Ladung, die Bindung ist überwiegend kovalent [183]. Wasserstoff zeigt darüber hinaus einen starken reduzierenden Effekt und kann die Oberflächenstruktur von Pt-Partikeln beeinflussen [97]. Der Energiegewinn durch Adsorption auf Pt ist im Fall von Wasserstoff lediglich ca. halb so groß wie bei Sauerstoff [66], zudem reagieren beide dissoziierten Komponenten miteinander. Es ist davon auszugehen, dass Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen nicht in wesentlichen Mengen auf Platin vorliegt; allerdings kann H₂ als starkes Reduktionsmittel dazu beitragen, auch unter Vorhandensein von Sauerstoff dessen chemisches

Potenzial derart stark abzusenken, dass die Platinoberfläche von der oxidischen zur metallischen Phase reduziert wird.

3.4 Gasadsorption auf Rhodiumoberflächen

Rhodium besitzt eine fcc-Kristallstruktur und schmilzt bei 2237 K / 1964°C. Es kann in den Oxidationsstufen +1 bis +6 vorliegen. Die stabilste Stufe ist +3, in der es auch im Volumenoxid Rh_2O_3 vorliegt. Daneben ist auch RhO_2 als Festkörper stabil und kann unter stark oxidativen Bedingungen aus Rh_2O_3 gebildet werden. Rhodium ist aufgrund seiner exzellenten CO- und NO-Konversionsraten gerade bei hohen Schadgaskonzentrationen von großem Interesse für die Katalyse, ist jedoch noch seltener als Platin [14, 16]. Die stark unterschiedliche katalytische Selektivität zwischen nanoporösem Pt, Rh und anderen Übergangsmetallen [184] kann ausgenutzt werden, um durch entsprechende Materialauswahl eine gewünschte Selektivität zu erreichen.

3.4.1 Sauerstoff auf Rhodium

Rhodium ist insgesamt deutlich leichter oxidierbar als Platin [9], selbst unter reduktiven Bedingungen wie etwa der NO-Reduktion durch CO kann Sauerstoff Oberflächenoxid bilden und auch ins Rh-Volumenmaterial eindiffundieren [185, 186]. Dissoziierter Sauerstoff kann Rhodium von Rh^0 bzw. Rh^+ zu Rh^{2+} oxidieren, was die Adsorption von NO und die katalytische Aktivität stark hemmen kann [186, 187]. Das Volumenoxid Rh_2O_3 wird ab einem chemischen Potenzial des Sauerstoff von ca. $-1,75$ eV gebildet und hat eine Korundstruktur [75].

O-Adsorption und Rh-Oxidation

Auf Rh(111) adsorbiert Sauerstoff bis zur Bedeckung von fast 1 ML zunächst in fcc-Position (bedeckungsabhängig $-2,3$ eV bis $-1,4$ eV pro O-Atom) auf der Oberfläche und bildet anschließend ein Oberflächenoxid (ca. $-1,2$ eV bis $-0,9$ eV pro O-Atom). Der adsorbierte Sauerstoff wechselt dabei von fcc- zu hcp-Plätzen. Bei noch höherer Bedeckung bilden sich zweidimensionale Subsurface-Oxid-Inseln aus, wodurch die Metalloberfläche destabilisiert und stark aufgeraut wird [188]. Bei Rh-Nanopartikeln bewirken in UHV-Umgebung schon geringe O_2 -Partialdrücke von ca. $3 \cdot 10^{-5}$ mbar, dass durch die Sauerstoffadsorption die Fläche der (111)-Facetten abnimmt und die (100)- bzw. (001)-Facetten anwachsen [75, 84]. Bei höheren Partialdrücken bildet sich von Stufen und Kanten ausgehend zunächst das Oberflächenoxid in Form einer O-Rh-O-Dreifachlage, die zugleich als kinetische Barriere gegenüber der Bildung von Rh_2O_3 -Volumenoxid wirkt [189, 190]; auf (001)-Facetten bildet sich ferner eine $p(3 \times 1)$ -Struktur, die als Precursor zum Oberflächenoxid fungiert [75]. Interessanterweise ist das Oberflächenoxid auf Rh(111)-Facetten thermodynamisch ungünstiger als das Volumenoxid, während es auf Rh(100)-Facetten zumindest in einem schmalen Energiebereich von 50 meV energetisch bevorzugt ist. Der Diffusionsstrom J_i weiterer Sauerstoffionen kann mittels der Diffusionsgleichung für Ionen in einem elektrischen Feld E beschrieben werden [191]:

$$J_i(x, t) = -D_i \frac{dC_i(x, t)}{dx} + \mu_i E c_i(x, t), \quad (3.16)$$

wobei D_i der Diffusionskoeffizient, μ_i die Mobilität und $c_i(x, t)$ die Konzentration von Ionen der Spezies i ist. Hieraus lässt sich für das Oxidwachstum eine Zeitabhängigkeit der Schichtdicke d in

der Form $d(t) \propto \sqrt{t}$ ableiten, sofern die Diffusion als der limitierende Schritt angesehen werden kann [75]. Auch Rh(110) bildet ein sehr vergleichbares Oberflächenoxid wie die beiden zuvor erwähnten Oberflächen [192], somit können durch die Oberflächenoxidation stärker gerundete Partikel entstehen. Das Oberflächenoxid kann unter Umständen auch während der gesamten Bildung des Volumenoxids erhalten bleiben [75].

Rh-Nanopartikel

Kleinere Nanopartikel (ca. 4 nm) mit kleineren Facetten und einem größeren Kantenanteil an der Gesamtoberfläche werden deutlich leichter oxidiert als größere Nanopartikel (8 – 9 nm); bei 400°C und 10^{-4} mbar bilden kleine Rh-Partikel ohne kinetische Hemmung Rh_2O_3 , während bei größeren Partikeln aufgrund des Oberflächenoxids dies erst zwischen 0,1 und 10 mbar bei 530°C erfolgt [75].

Rh-Oxidation unter Stickstoffeinfluss

Auch dissoziierter Stickstoff kann bei niederen Temperaturen auf Rhodiumoberflächen eine Rolle spielen und ggf. in Wettbewerb zu adsorbiertem Sauerstoff treten [193], wie dies auch bei Ru(0001) der Fall ist - hier adsorbiert N_2 dissoziativ und ist anschließend atomar mit $-1,54$ eV gebunden [194]. Rhodium zeigt allerdings eine deutlich geringere Empfindlichkeit gegenüber N-Vergiftung als beispielsweise Palladium [195]. Nimmt man an, dass der im Raumdruck-System vorhandene Stickstoff bei den vorliegenden Bedingungen zu vernachlässigen ist, sollte bei den in dieser Arbeit betrachteten Systemen Rhodium stets zur Oxidation tendieren, sobald O_2 (1%) oder NO_2 (20-1000 ppm) angeboten wird. Auch bestand in den Experimenten, die in dieser Arbeit vorausgegangenen Studien [8, 34] durchgeführt wurden, zumeist die Möglichkeit, dass unter nominellem Sauerstoffausschluss noch bis zu 1000 ppm (1 mbar) O_2 vorhanden war. Allerdings bleibt zunächst unklar, inwieweit im betrachteten Temperaturbereich von 25 – 350°C die kinetische Hemmung aufgrund des Oberflächenoxides dennoch die metallische Phase zumindest in Teilen vor der Oxidation bewahrt.

3.4.2 Wasserstoff auf Rhodium

Wasserstoff adsorbiert selbst dissoziiert nur schwach auf Rhodium. Im Limit minimaler Bedeckung beträgt die Adsorptionenthalpie lediglich $\Delta_{\text{ads}}H = -0,81$ eV pro Molekül und fällt bei 0,5 ML Bedeckung betragsmäßig auf ca. die Hälfte davon [196]. Rh-Oberflächenoxid kann durch Wasserstoff schnell und vollständig reduziert werden [197]; somit hat Wasserstoff einen starken Einfluss auf Systeme, in denen Rhodiumoxid vorliegt. Dieser Umstand eröffnet eine alternative Interpretation der Wasserstoffsensitivität der betrachteten Sensorelemente. Zuweilen zeigt die Oxidation und Reduktion von Rhodium durch Sauerstoff und Wasserstoff eine Hysterese, d.h. es ist ein höherer Wasserstoffpartialdruck notwendig, um zu einer reaktiven Oberfläche mit Koadsorbent zurückzugelangen [198].

3.4.3 CO auf Rhodium

Lange Zeit war man der Meinung, dass sich CO auf Rhodiumoberflächen ähnlich anlagert wie auf Platin [111]. Beden et al. [199] beschreiben zwei Adsorptionszustände von CO in wässriger Lösung auf Rh: 2030 cm^{-1} als atop-Adsorption, 1900 cm^{-1} als verbrückt oder mehrfach

gebundene Konfiguration, für Pt finden sie 2090 cm^{-1} (atop) und 1860 cm^{-1} (verbrückt). Allerdings wird zuweilen darüber spekuliert, ob sich auf Rh, anders als auf Pt, nicht auch mehrere CO-Moleküle am gleichen Oberflächenatom anlagern können [187].

Rh-Einkristalle

Neuere Messungen mittels Niederenergie-Elektronenbeugung (LEED) zeigen, dass CO auf der Rh(111)-Oberfläche zunächst in atop-Position adsorbiert und anschließend beide Muldenpositionen (3fold-hollow) besetzt, d.h. hcp und fcc. Die Sättigungsbedeckung bei tiefen Temperaturen ist $0,75\text{ ML}$, eine Einheitszelle beinhaltet dann ein atop-, ein fcc- und ein hcp-adsorbiertes CO-Molekül [200], was in Übereinstimmung mit DFT-Berechnungen [145, 201] ist. Nach Hadjiivanov und Vayssilov [90] und Weaver et al. [202] sind zwei Banden bei $2090 - 2050\text{ cm}^{-1}$ (atop) und $1855 - 1925\text{ cm}^{-1}$ (verbrückt oder hollow) zu finden; diese Adsorbate scheinen laut [90] allerdings nicht so stabil zu sein, wie dies bei Adsorption auf Rhodiumoxid der Fall ist. Der Literaturstand für Adsorption auf Rhodium ist deutlich weniger umfangreich und weniger präzise als für Platin.

CO-Oxidation

Rhodium-Nanopartikel neigen zur Oxidbildung [9], wodurch ihre Reaktivität drastisch abgesenkt werden kann. So läuft die CO-Oxidation lediglich nahe dem stöchiometrischen Verhältnis ideal ab, da es ansonsten zur Oberflächenvergiftung durch das jeweils dominierende Edukt kommen kann [186]. Mittels dem Wechsel zwischen CO und O_2 können bei ca. 330°C schon bei geringen Drücken von 10^{-5} mbar reversible Gestaltwechsel der Rh-Nanopartikel induziert werden; dieser Prozess wirkt bis ins Volumenmaterial hinein, da die Partikel von monokristalliner zu polykristalliner Konfiguration übergehen [75, 81].

Auf Rhodiumoxid können sich nach Hadjiivanov und Vayssilov [90] Carbonyle bilden, wobei die typischsten Banden die des $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ -Komplexes mit symmetrischer Mode bei $2120 - 2075\text{ cm}^{-1}$ und asymmetrischer Mode bei $2053 - 1989\text{ cm}^{-1}$ sind. Bulk- Rh^+ -CO-Spezies zeigen eine Bande bei 2174 cm^{-1} , jedoch erscheint die Bildung von Dicarbonylen energetisch günstiger zu sein und je nach Gasumgebung bis zu hohen Temperaturen (ca. 450°C) stabil zu sein. Auf stärker oxidiertem Rhodium (Rh^{2+} bzw. Rh^{3+}) bindet CO nur schwach und bei tiefen Temperaturen an. Auch scheint das Trägermaterial die Adsorptionseigenschaften von Rh-Partikeln stark zu beeinflussen.

3.4.4 NO auf Rhodium

Die IR-Absorptionsbanden für NO auf Rh erstrecken sich über einen deutlich größeren Bereich als im Fall von Pt. Es erscheint derzeit unklar, ob auf Rh(110) überhaupt eine atop-adsorbierte NO-Spezies existiert. Vermutlich verbrücktes NO ist dokumentiert im Bereich von ca. $1630 - 1480\text{ cm}^{-1}$ auf Rh(111) und $1710 - 1560\text{ cm}^{-1}$ auf Rh(110) [82]. Auf Rh-Nanopartikeln wird von einer Rh^- -NO-Spezies bei 1630 cm^{-1} berichtet und (nur unter Anwesenheit von Sauerstoff, bzw. mit entsprechender Vorbehandlung) einer Rh^+ -NO-Spezies bei $1900 - 1930\text{ cm}^{-1}$ [71, 187, 203], die Oxidation des Rhodiums ist dabei entweder durch Sauerstoff, NO_2 , oder sogar direkt durch NO verursacht. Weitere Banden auf metallischem Rh wurden gefunden bei 1853 cm^{-1} (atop), und bei ca. 1730 cm^{-1} , $1625 - 1610\text{ cm}^{-1}$ und $1580 - 1540\text{ cm}^{-1}$ (i.d.R. identifiziert als hcp oder fcc) [71, 204].

NO-Adsorbatstruktur

Nach den Berechnungen von Loffreda et al. [205] adsorbiert NO bevorzugt in den Muldenplätzen mit $\Delta_{\text{ads}}H(\text{NO}) = -2,50 \text{ eV}$ für hcp und $-2,45 \text{ eV}$ für fcc und zeigt Schwingungsbanden bei ca. 1590 cm^{-1} . Bis zu einer Bedeckung von 0,5 ML werden diese beiden Adsorptionsplätze gefüllt. Anschließend werden die atop-Plätze (dann $-2,13 \text{ eV}$) bis zu einer Gesamtbedeckung von 0,75 ML befüllt; nun sollten zwei Banden bei ca. 1840 cm^{-1} (atop) und 1515 cm^{-1} (hollow) zu finden sein. Verbrückte Adsorption ist energetisch ungünstiger, würde aber bei $1680-1640 \text{ cm}^{-1}$ auftreten. Somit dürften die oben genannten und nicht weiter zugeordneten Banden zu Fehlstellen gehören, bzw. bei Koadsorption mit anderen Molekülen und entsprechender Verdrängung von den energetisch bevorzugten Plätzen auftreten. Dies wird von den Messungen von Weaver et al. [202] unterstützt. In [204] ist die bedeckungsabhängige Verschiebung der Absorptionsbanden zu höheren Wellenzahlen experimentell erfasst; Adsorbat in Muldenplätzen (fcc oder hcp) ist somit auf der nahezu freien Oberfläche bei ca. 1480 cm^{-1} zu finden und verschiebt sich linear mit ansteigender Bedeckung zu ca. 1600 cm^{-1} bei 0,5 ML und ca. 1620 cm^{-1} bei der Sättigungsbedeckung von ca. 0,68 ML. Atop-Adsorption tritt oberhalb von 0,4 ML bei ca. 1800 cm^{-1} auf und verschiebt sich ebenfalls linear zu ca. 1840 cm^{-1} bei 0,68 ML. Bei geringen Bedeckungen zeigt sich zudem Adsorbat auf Fehlstellen bei $1610-1640 \text{ cm}^{-1}$.

Lizzit et al. [206] fanden zudem neben den drei dominierenden und bis dato bekannten „aufrechten“ Adsorptionsformen zusätzlich in einem relativ engen Bedeckungsbereich unterhalb von 0,4 Monolagen eine liegende („lying down“), bzw. stark gekippte NO-Spezies auf Rh(110) und Rh(100), nicht aber auf Rh(111). Diese wird von ihnen als ein Precursor für die NO-Dissoziation interpretiert, wurde bei 270 K und geringen Bedeckungsgraden beobachtet und verschwindet bei ansteigender Gesamtbedeckung der Rh-Oberfläche mit NO. Schon ab ca. 200 K beginnt die Dissoziation von NO in Sauerstoff und Stickstoff.

Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung

Altmann und Gorte [154] beschreiben, dass in Desorptionsexperimenten auf Pt- bzw. Rh-Nanopartikeln auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\{0001\}$ dieselben Desorptionszustände zu beobachten sind wie auf den jeweiligen Einkristalloberflächen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Pt und Rh scheint in der Abhängigkeit von den kristallographischen Flächen zu liegen - während sich verschiedene Pt-Oberflächen stark unterschiedlich auswirken, erscheint dies bei Rh deutlich weniger der Fall zu sein. Hierdurch ist der Unterschied zwischen Partikeln und Einkristallen bei Platin betonter als bei Rhodium, zumindest solange beide Elemente nicht oxidierenden Bedingungen ausgesetzt sind.

Dissoziation und Koadsorption

Bei tiefer Temperatur untersuchte Koadsorption mit Sauerstoff zeigt die teilweise Verdrängung von NO von den Muldenplätzen, was zu einem Anwachsen der atop-Bande bei 1840 cm^{-1} und einer weiteren Bande bei 1750 cm^{-1} führt [207].

Die NO-Dissoziation und damit einhergehende Konversion von NO zu Stickstoff und Sauerstoff setzt bei SiO_2 -geträgerten Rh-Nanopartikeln bei Temperaturen knapp unterhalb von 300°C ein, NO_2 wird in größerer Menge ab ca. 400°C gebildet [71].

3.5 Platin-Rhodium-Mischsysteme

Legierungen tendieren stets zur Oberflächenbedeckung mit demjenigen Element, das die freie Enthalpie der Oberfläche minimiert. Bei einem PtRh-Mischsystem ohne Gasumgebung würde Platin an die Oberfläche segregieren [208], wie auch in Abbildung 3.7 dargestellt. Da sowohl Pt wie auch Rh in der selben fcc-Kristallstruktur vorkommen, hat auch deren gemeinsame Legierung diese Struktur.

Ein „atmender“ Katalysator

Bei wechselnder oxidierender und reduzierender Atmosphäre zeigt die stochastische PtRh-Legierung ein „atmendes“ Verhalten. Weiteres dazu in den Erläuterungen zu Abbildung 3.8. PtRh-Mischsysteme können darüber hinaus im Vergleich zu Rh- oder Pt-Katalysatoren schon bei niedrigeren Temperaturen (ab ca. 140°C) hohe NO_x-Konversionsraten zeigen (ab ca. 230°C) [15]

Bagot et. al waren in der Lage, mittels einer 3D-Atom Probe die Adsorption und Reaktion von NO an Pt-, PtRh- und PtRhRu- bzw. PtRhIr-Oberflächen zu betrachten [86, 209, 210]. Im Allgemeinen wurden hier vergleichsweise hohe Partialdrücke von 10 mbar analysiert, d.h. bei Raumdruck läge eine jeweilige Schadgaskonzentration von ca. 1% vor. Während NO auf einer weitgehend monokristallinen PtRh-Spitze bei Raumtemperatur vorwiegend lediglich adsorbiert, treten bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 300°C bis 400°C deutliche Oberflächenveränderungen auf. Die Oberfläche facettiert und sowohl Rhodium- wie auch Platinoxid wird gebildet. Sie waren ferner in der Lage zu zeigen, dass in oxidierender Umgebung (Luft) Rhodium schon bei 250°C merklich an die Oberfläche segregiert; interessanterweise tritt diese Segregation bei weiter erhöhten Temperaturen und damit einhergehend höherer Mobilität im Volumenmaterial facettierungsabhängig auf. Rhodium migriert aus dem Volumen zur Oberfläche an (111)-Facetten, an denen Metalloxid bevorzugt gebildet wird, Platin ist ab ca. 530 K dagegen verstärkt an den kristallographischen (001)-, (011)- und (012)-Regionen zu finden, die dann Rh-verarmt sind. Auch scheint bei diesen Temperaturen laterale Rh-Diffusion aufzutreten, Rhodium wandert also von anderen Facetten hin zu denen mit (111)-Orientierung. In Vakuum, Stickstoff- oder CO-Atmosphäre tritt keinerlei Segregation auf. NO wirkt aufräudend sowohl auf Pt- wie auch PtRh-Oberflächen. Durch die Gasbeaufschlagung oxidierte Oberflächen zeigen eine erhöhte Fähigkeit NO zu dissoziieren.

Dass hierbei sowohl O₂ wie auch N₂O denselben Effekt wie NO haben und in allen Fällen dissoziierter Sauerstoff auf der Oberfläche gefunden wurde, ist ein überzeugender Hinweis darauf, dass es sich im wesentlichen um einen Oxidationseffekt handelt.

Des weiteren stellten Bagot et. al fest, dass die PtRh-Legierung besonders beim gemeinsamen Vorliegen von NO und O₂ Sauerstoff bis weit ins Bulkmaterial einbauen kann und diese Prozesse bei 300°C auch nach ca. 30 min noch nicht notwendigerweise ihren Gleichgewichtszustand erreicht haben.

Sinterprozesse und deren Stabilisierung

Bagot et al. beschreiben darüber hinaus die mögliche Stabilisierung von Oberflächen durch die Zugabe geringer Mengen weiterer Elemente wie Ru oder Ir. Schon durch die Anwesenheit geringer Mengen anderer Elemente können die Sintereigenschaften von Nanopartikeln stark beeinflusst werden [211].

Auch Oxid-bildende Metalle der dritten und vierten Hauptgruppe sind dafür geeignet, die laterale Diffusion zu unterbinden. Es bildet über einen weiten Temperaturbereich stabiles Oxid aus,

welches auf der Oberfläche von PtRh-Partikeln deren Mobilität einschränkt, und ein Versintern der Einzelpartikel zu einer Schicht mit geringerer Porosität verhindert. Aus diesem Grund sind die in Kapitel 6 verwendeten nanoporösen PtRh-Beschichtungen mit solch einem Sinterhemmer versehen. Da ein solches Oxid selbst weitgehend inert ist, ist davon auszugehen dass es die auf den Metallpartikeln ablaufenden Prozesse nicht signifikant beeinflusst. Gleichwohl können die selben Effekte auftreten, wie dies bei den nachfolgenden Betrachtungen zum Substrateinfluss und den reichlich vorliegenden Dreiphasengrenzen dargestellt ist.

Simulativer Vergleich der Einflüsse von O und NO

In weiteren Simulationen aus Ulm wird die Adsorption von NO und O auf einem PtRh-Einkristall mit (111)-Oberfläche betrachtet:

In Vakuum ist es energetisch günstiger, wenn Platin die Oberfläche bildet und Rhodium im Volumen verteilt ist. Wird eine einzelne Rh-Schicht innerhalb des Pt-Volumenmaterials platziert, scheint diese eine mögliche Präferenz für die Position direkt unterhalb der Oberfläche zu haben, deren Wert allerdings geringer als die Unsicherheit in der Simulation ist. Wird statt einer vollständigen Rh-Schicht lediglich der Bruchteil einer Monolage betrachtet, ist auch dieser minimale Effekt nicht mehr festzustellen. Dagegen ist der Unterschied zwischen der Platzierung als oberste Lage und einer beliebigen tieferen Lage dramatisch: Wird eine geschlossene Rh-Lage betrachtet, so ist diese im Vergleich zur Oberflächenposition um $-0,37$ eV günstiger direkt unterhalb der Oberfläche platziert. Für 0,11 ML Rh beträgt der Enthalpiegewinn pro Rh-Atom sogar $-0,51$ eV, wenn die Rh-Schicht von der Oberfläche zur eine Lage tiefer liegenden Position verschoben wird. Für die freie Oberflächenthalpie γ , die aufgebracht werden muss, um aus der Bulkstruktur die Oberfläche zu konstruieren gilt

$$\gamma = \frac{1}{A} (E_{\text{slab}}^{\text{tot}} - N_{\text{Rh}} \cdot g_{\text{bulk}}^{\text{Rh}} - N_{\text{Pt}} \cdot g_{\text{bulk}}^{\text{Pt}}), \quad (3.17)$$

wobei A die betrachtete Fläche ist, $E_{\text{slab}}^{\text{tot}}$ die Gibbs'sche freie Enthalpie der Oberfläche, N_i die Anzahl der Atome der Spezies i und g_{bulk}^i die Gibbs'sche freie Enthalpie des jeweiligen Bulkmaterials [69]. Siehe hierzu Abbildung 3.7.

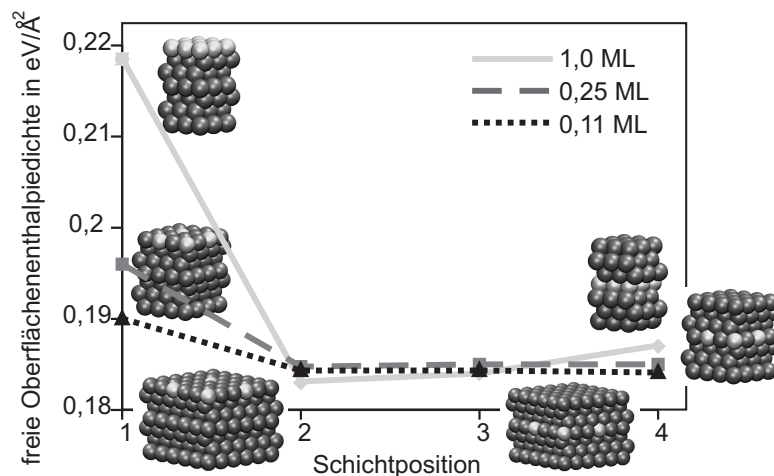


Abbildung 3.7: Bevorzugte Position einer Rh-Lage unterschiedlicher Gesamtbedeckung in einem Pt-Einkristall im Vakuum, berechnet von T. Jacob. Die Pt-terminierte Oberfläche ist energetisch begünstigt.

Sauerstoff adsorbiert auf Rh(111) wie auch auf Pt(111) am günstigsten in fcc-Konfiguration. Bei 0,25 ML ist die fcc-Position mit $\Delta_{\text{ads}}H(\text{O}) = -2,41$ eV etwas günstiger als die hcp-Konfiguration mit $-2,35$ eV und deutlich bevorzugt gegenüber verbrückter Adsorption mit $-1,99$ eV bzw. atop-Adsorption mit $-1,00$ eV. Für fcc sind in Abbildung 3.8 links die verschiedenen Schichtpositionen des Rhodiums im Platin durchgespielt und die Bindungsenthalpie des Sauerstoffs aufgetragen. Es fällt auf, dass Rh stets energetisch günstiger an der Oberfläche platziert ist, sobald Sauerstoff vorhanden ist; auch unter Berücksichtigung der bevorzugten Position des Rhodiums im Vakuumfall überwiegt hier der Adsorbateinfluss leicht. Es ist also davon auszugehen, dass sich beim Vorliegen von dissoziiertem Sauerstoff Rhodium an und zu einem gewissen Grad unmittelbar unter der (111)-Oberfläche ansammelt. Dies passt gut mit den Feldionisationsmikroskopie-Analysen (FIM) von Bagot et al [86] zusammen. Auch für NO-Adsorption kann diese Berechnung durchgeführt werden. Auch hier ist die energetisch günstigste Position auf der (111)-Oberfläche die fcc-Konfiguration.

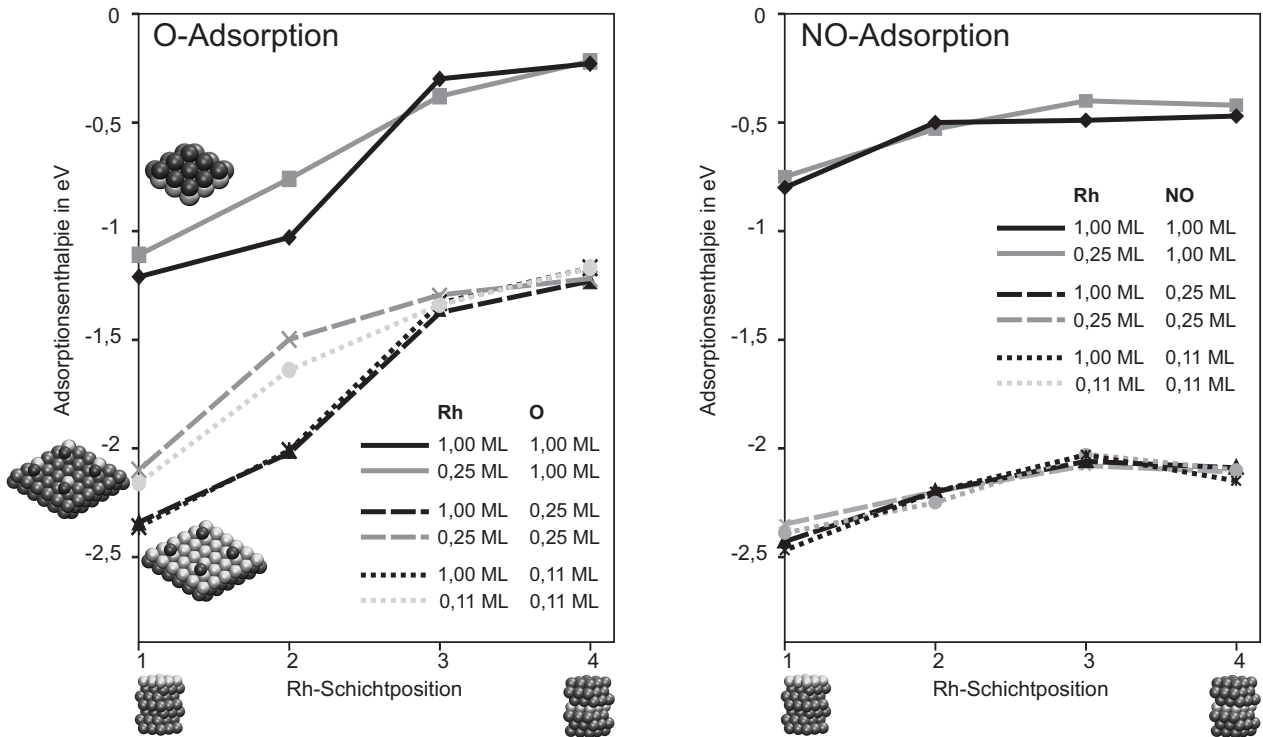


Abbildung 3.8: Bevorzugte Position der Rh-Lage unterschiedlicher Gesamtbedeckung unter Adsorbateinfluss, berechnet von T. Jacob. **Links:** verschiedene Sauerstoffbedeckungen. **Rechts:** verschiedene Stickstoffmonoxidbedeckungen. In beiden Fällen ist die Rh-Terminierung begünstigt, Sauerstoff hat hierbei einen stärkeren Einfluss als NO.

Die Ulmer Simulationsergebnisse von T. Jacob für Adsorption von NO und O sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Der Versuch, die zugehörigen Schwingungsfrequenzen im gleichen Modell zu berechnen, lieferte keine klaren Tendenzen und ist darum hier nicht dargestellt. Ohne Adsorbat neigt Rh also für alle Rh-Konzentrationen dazu, sich im Pt-Bulk zu verteilen oder sich direkt unterhalb der Oberfläche anzureichern. Es bildet sich eine freie Pt(111)-Oberfläche. Die Rh-Segregation wird thermodynamisch getrieben, aber mag kinetisch bestimmt sein und erst bei entsprechend hohen Temperaturen auftreten. Sowohl Sauerstoff als auch NO bevorzugen Adsorption an Rh gegenüber der Adsorption an Pt, insofern sollten sowohl O wie auch NO zu einer Anreicherung von Rh an der (111)-Oberfläche führen. Erreichen die beiden Koadsorbatte gemeinsam eine Bedeckung von mehr als 0,25 ML, so kommt es zu den adsorptionseherabsetzenden repulsiven Wechselwirkungen. Es ist insgesamt deutlich erkennbar, dass

Rh/Pt(111) eine „atmende“ Katalysatoroberfläche darstellt, die bei erhöhten Temperaturen oder in Abwesenheit von Stickoxid und Sauerstoff eine Pt-dominierte Oberfläche zeigt, während sich ansonsten Rh an der Oberfläche anreichert. Die molekulare NO-Adsorption erscheint hierbei etwas stärker ausgeprägt als atomare O-Adsorption (referenziert auf $1/2 \text{ O}_2$). Dies ändert sich jedoch deutlich, sobald atomarer Sauerstoff auf anderem Weg bereitgestellt wird, z.B. aus NO_2 .

Adsorbat	Oberfläche	Position	Bedeckung Θ	Adsorptionsenthalpie $\Delta_{\text{ads}}H$
NO	Pt(111) mit 1 ML Rh	fcc	0,25 ML	-2,43 eV
		hcp	0,25 ML	-2,35 eV
		verbrückt	0,25 ML	-2,32 eV
		atop	0,25 ML	-1,80 eV
NO	Pt(111) mit 0,25 ML Rh	hcp, 2Pt & 1Rh	0,25 ML	-2,43 eV
O	Pt(111) mit 1 ML Rh	fcc	0,25 ML	-2,41 eV
		hcp	0,25 ML	-2,35 eV
		verbrückt	0,25 ML	-1,99 eV
		atop	0,25 ML	-1,00 eV
O	Pt(111) mit 0,25 ML Rh	fcc, 2Pt & 1Rh	0,25 ML	-2,34 eV
NO + O	Pt(111) mit 0,25 ML Rh	NO hcp, 2Pt & 1Rh	je 0,25 ML	ges. -4,09 eV
		O fcc, 2Pt & 1Rh		
NO + O	Pt(111) mit 0,11 ML Rh	NO hcp, 2Pt & 1Rh	je 0,11 ML	ges. -4,72 eV
		O fcc, 2Pt & 1Rh		
NO + 2O	Pt(111) mit 0,11 ML Rh	NO hcp, 2Pt & 1Rh O fcc, 2Pt & 1Rh	NO 0,11 ML, O 0,22 ML	ges. -6,67 eV

Tabelle 3.2: Adsorptionsenthalpien $\Delta_{\text{ads}}H$ für NO und O auf PtRh(111), berechnet von T. Jacob.

Messungsrelevanz

Ein ähnlicher Effekt der Schichtabhängigkeit wurde von Schlapka für CO und O_2 auf Pt/Ru berechnet [87], auch hier liegt ein „atmender“ Katalysator vor. Die dynamische Eigenschaft des Legierungssystems muss bei der Interpretation entsprechender IR-Messungen unter wechselnden Umgebungen [212] berücksichtigt werden und kann potenziell für die Signalgebung an den untersuchten mit PtRh-Nanopartikeln beschichteten ChemFETs eine wesentliche Rolle spielen.

3.6 Substrateinflüsse

Das Substrat kann auf verschiedene Weisen auf die Metallisierung einwirken, und prinzipiell auch direkt mit dem Gas wechselwirken. Auf die Signalgebung kann somit das Substrat im Wesentlichen auf vier Wegen Einfluss nehmen:

- Beeinflussung der elektronischen Bandstruktur der Metallpartikel. Kleine Cluster können in ihren Adsorptionseigenschaften und ihrer Reaktivität stark durch die Unterlage beeinflusst werden. Dieser Effekt ist allerdings durch die kleine Debyelänge des Metalls sehr kurzreichweitig und auf wenige Å an der unmittelbaren Grenzfläche begrenzt.
- Passivierung der Metallpartikel durch Einkapselung oder Legierungsbildung. Platin und Rhodium können Silizide bzw. Aluminide bilden. Das Gatemetall diffundiert dadurch ins Metalloxid. Auf mit Platinpartikeln beschichteten Siliziumwafern mit nativem Oxid konnte mittels XPS die Silizidbildung nachgewiesen werden. Aluminid wurde auf Saphirsubstraten nicht gefunden.
- Direkte Wechselwirkung mit dem Gas ohne Beeinflussung durch die Metallisierung. Dies kann durch Adsorption, Oberflächenreaktionen wie Oxidation oder Reduktion, sowie durch Eindiffusion erfolgen.
- Einfluss der Dreiphasengrenze, z.B. durch Spill-Over-Effekte vom katalytischen Gate auf das Dielektrikum. Hierdurch könnten geladene Spezies und Radikale auf das Dielektrikum gelangen, ebenso kann der in der Oberfläche des Dielektrikums gebundene Sauerstoff für Reaktionen zur Verfügung stehen. In diesem Fall sollten die Menge an Dreiphasengrenzen und die jeweilige Oberflächenterminierung von Bedeutung sein.

Einen exzellenten Überblick über die Wechselwirkungen von Edelmetallpartikeln auf oxidischen Substraten bieten die Arbeiten von Fu und Wagner [33] und Goniakowski et al. [213].

3.6.1 Substrateinflüsse auf das katalytische Metall

Die freie Enthalpie γ der Platin- bzw. Rhodiumoberfläche wie auch ihre Austrittsarbeit Φ ist größer als die von Metalloxiden [33]. Edelmetalle haben aus diesem Grund auf SiO_2 und Al_2O_3 Kontaktwinkel nahe 90° , während Metalloxidpartikel andere Oxidoberflächen benetzen und dazu neigen, sich auf diesen bei höheren Temperaturen auszubreiten [97]. Platin- und Rhodiumpartikel bewahren weitgehend ihre Form. Es kann jedoch zu Legierungsbildung [33] kommen und die Einkapselung von Metallpartikeln durch das Substrat ist möglich. Diese Einkapselung ist allerdings bevorzugt bei Substraten mit geringer freier Oberflächenenthalpie der Fall, wohingegen SiO_2 und Al_2O_3 relativ hohe Werte aufweisen. Dieser Prozess ist somit weiterhin möglich, sollte jedoch nur eingeschränkt ablaufen.

Je nach vorliegender Konfiguration des Substrates kann Rhodium oberhalb von ca. $500 - 600^\circ\text{C}$ bei oxidierenden Bedingungen in Aluminiumoxid eindringen, was zu einer reversiblen Passivierung führen kann. Deswegen wird in Katalysatoren Rhodium bevorzugt auf Materialien geträgert, bei denen dieser Effekt wie auch bei SiO_2 nicht eintritt [214]. Dies betrifft allerdings in erster Linie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, und nicht das wesentlich stabilere $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16]. Die Form der Metall-Substrat-Wechselwirkung ist jedoch stark abhängig von der Vorbehandlung des Substrats und des weiteren Präparationsprozesses nach Aufbringen der Metallisierung [213]. Es sind dabei große Unterschiede zwischen Pt und Rh feststellbar, die sich z.T. auf die stärkere Tendenz des Rhodiums zur Oxidbildung zurückführen lassen [215]. Der Einfluss vieler Trägermaterialien wie Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 und $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ auf Platinpartikel ist gering, wie durch Messungen der Adsorptionswärme von CO bestimmt wurde [216]. Einzelatome und Cluster zeigen dagegen einen deutlichen Einfluss des jeweiligen Trägersubstrates [217], jedoch ist die Substrat-Metall-Wechselwirkung hier stark eingegrenzt auf den Bereich der direkten Grenzfläche [33].

Durch Erhöhung der Acidität des Supports kann die Einsatztemperatur der Konversion von NO zu NO_2 auf Rh-Nanopartikeln um über 100 K gesenkt werden, was u.a. durch die Zugabe von Schwefel möglich ist [71].

Platin bildet schon bei 230°C mit Silizium Platinsilizid [218, 219], dieses kann als Pt₂Si mit einer Standard-Bildungsenthalpie von -63 kJ/mol bzw. -0,65 eV pro Molekül, als PtSi mit -60 kJ/mol bzw. -0,62 eV oder PtSi₂ mit -50 kJ/mol bzw. -0,52 eV auftreten [220]. Inwieweit epitaktische SiO₂-Filme auch unter reduzierenden Bedingungen gegenüber dieser Reaktion stabil sind ist nicht abschließend geklärt, zumal die nanoporösen Gatemetallisierungen im Präparationsprozess zum Teil Temperaturen bis 700°C in oxidierender und reduzierender Atmosphäre ausgesetzt werden. In Versuchen mit gesputtertem Platin auf oxidierten Siliziumwafern konnte mittels Röntgen(X-ray)-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) deutliche Silizidbildung festgestellt werden. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 6.3 dargestellt.

Auch Rhodium kann Silizide bilden; Rh₂Si ist mit einer Standard-Bildungsenthalpie von -64 kJ/mol bzw. -0,66 eV pro Molekül nahezu gleichwertig mit Pt₂Si, RhSi mit -76 kJ/mol bzw. -0,79 eV pro Molekül energetisch sogar noch etwas stärker begünstigt [220].

3.6.2 Adsorption auf dem Substrat

CO und NO_x auf Siliziumoxid

NO adsorbiert nur schwach mit $\Delta_{\text{ads}}H(\text{NO}) = -0,17$ eV auf einer hydroxylierten SiO₂-Oberfläche, was deutlich weniger ist als die Adsorptionenthalpien für H₂O mit -0,59 eV bzw. NH₃ mit -0,55 eV [221]. Wäre direkte Adsorption auf dem Dielektrikum relevant, müssten also Wasser und Ammoniak wesentlich signalkräftiger sein als das Stickoxid.

Beebe et al. [222] konnten nachweisen, dass bei tiefen Temperaturen (83 K) CO auf OH-terminiertem SiO₂ in zwei spektral nahe beieinander liegenden Modi bei 2158 cm⁻¹ und 2140 cm⁻¹ adsorbiert. Allerdings sind die Adsorptionenthalpien derart gering, dass diese Zustände bei Raumtemperatur nicht nachweisbar sind und für die ChemFET-Signalgebung keine Rolle spielen dürften. Die Arbeitsgruppe um Hadjiivanov gibt an, dass CO auf porösem SiO₂ (Aerosil) nicht adsorbiert und begründen dies mit der geringen Lewis-Acidität von SiO₂. Auch NO adsorbiert demnach nur bei sehr tiefen Temperaturen und bildet keine Nitrosil-Komplexe auf der SiO₂-Oberfläche [223]. Sie berichten weiterhin von NO₂-Spezies auf SiO₂ mit einer Bande bei 1681 cm⁻¹ und zum Teil dimerisiert als N₂O₄ mit Banden bei 1744 und 1710 cm⁻¹. Allerdings ist keine dieser Spezies bei Temperaturen oberhalb von 120°C mehr nachweisbar.

CO und NO_x auf Aluminiumoxid

In den zusammenfassenden Arbeiten von Hadjiivanov [90], [203] findet man Berichte von mehreren CO- und NO_x-Adsorbatspezies auf porösem Al₂O₃, z.T. bei Raumtemperatur. In erster Linie handelt es sich bei den Adsorptionsplätzen um Lewis-saure Al³⁺-Ionen, die Banden liegen für CO zumeist um 2200 cm⁻¹, für NO bei 1985 cm⁻¹; auf α-Al₂O₃ (Saphir, Korund) scheint CO-Adsorption lediglich bei Tieftemperaturexperimenten aufzutreten. Auf vielen Metalloxiden und Salzen bilden sich Nitrosonium-Ionen (NO⁺) bzw. Nitronium-Ionen (NO₂⁺), deren Absorptionsbanden zwischen 2300 und 2110 cm⁻¹ dokumentiert sind [203].

Bourane et al. [127] fanden bei ihren IR-Messungen an porösem Pt/Al₂O₃ im Wellenzahlbereich 1650 – 1200 cm⁻¹ mehrere Banden, die sie Nitrit- und Nitratspezies auf dem Al₂O₃-Support zuschreiben und die sie auch noch bei ca. 230°C beobachten, ebenso Schießer et al. [224], die von schwacher, durch Platin unterstützter NO-Adsorption auf Aluminiumoxid bei 1751 cm⁻¹ und 1807 cm⁻¹ berichten. Hadjiivanov [203] berichtet von Stabilität zumindest bei Raumtemperatur. Koukiou et al. [70] beobachten mehrere Banden, die sie auf NO₂ zurückführen. Eine Bande bei ca. 1260 cm⁻¹ schreiben sie in Übereinstimmung mit Hadjiivanov Nitritionen (NO₂⁻) auf mit Natrium angereichertem nanoporösem Pt/Al₂O₃ zu. Zwei Banden bei 1230 – 1260 cm⁻¹ und

1330 cm^{-1} schreiben sie verbrücktem Nitrit oder einer Nitro-Spezies auf dem Aluminiumoxid in Pt/ Al_2O_3 zu. Schießer et al. [224] schreiben ihre bei 1263 cm^{-1} und 1293 cm^{-1} auf einem Pt/ Al_2O_3 -System bei ca. 230°C aufgefundenen Banden NO_2 -Dimeren auf dem Aluminiumoxid zu. In Mischsystemen sind diese jedoch nicht immer zu beobachten [225]. Auf Al_2O_3 wurden mit den Experimenten der vorliegenden Arbeit keine derartigen Spezies gefunden.

Weitere Substratadsorptionen

Auf Siliziumnitrid und Hafniumoxid konnten mittels Time-of-Flight-Sekundärionenmassenspektroskopie (ToF-SIMS) bei Raumtemperatur stabile NO_2 -Spezies und eine, wenn auch geringe, katalytische Aktivität für die NO-Oxidation bei 300°C nachgewiesen werden [34].

NH_3 , O_2 und H_2O können auf SiO_2 adsorbieren, was zumindestens im sichtbaren Bereich mit einer leichten, reversiblen Erhöhung des Brechungsindex einhergeht. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt im Bereich $150 - 250^\circ\text{C}$ [226]. Die Begrenzung bei niederen Temperaturen ist vermutlich kinetischen Charakters, während zu hohen Temperaturen hin die Bedeckung aus thermodynamischen Gründen abnimmt. Sauerstoff adsorbiert selbst auf porösem Aluminiumoxid und Siliziumoxid bei weitem nicht in dem Maß wie auf Platin. Selbst die Anwesenheit eines Katalysators trägt nicht zu deutlich messbarem Spill-Over von atomarem Sauerstoff bei [168].

Temperaturabhängig kann SiO_2 katalytische Aktivität zeigen, wobei diese bei porösem Material mit entsprechend größerer Oberfläche und einer erhöhten Anzahl von Defektstellen deutlich ausgeprägt ist [34, 184]. Die verschiedenen Phasen von Aluminiumoxid zeigen stark voneinander abweichende Sensitivität ihrer Oberflächenterminierung auf reduzierende bzw. oxidierende Bedingungen, womit eine starke Veränderung der Oberflächenpolarität einhergeht [213]. Eine genauere Untersuchung diesen Aspekts würde jedoch den Umfang der vorliegenden Arbeit überschreiten. Da bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten auf SiO_2 - und Al_2O_3 -Proben ohne Metallisierung keinerlei Adsorbat festzustellen war, lässt vermuten dass im untersuchten Temperatur- und Druckbereich auf diesen Oberflächen zumindest keine signifikante Adsorption von CO oder Stickoxiden stattfindet.

3.6.3 Beeinflussung der Substrat-Oberflächenterminierung durch die Gasumgebung

Sowohl Siliziumoxid (SiO_2) also auch Aluminiumoxid (Al_2O_3) können in einer Vielzahl verschiedener Konfigurationen auftreten. Die stabilste Konfiguration von SiO_2 ist α -Quarz mit trigonal-trapezoedrischer Konfiguration.

α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ bildet als stabilste Form die hexagonale Korund- bzw. Saphirstruktur, in der entlang der (0001)-Richtung eine Sequenz R sich wiederholt, definiert als $\text{R} = \text{Al}-\text{O}_3-\text{Al}$. Alternativ ist dieses System auch als $\dots \text{Al}_2-\text{O}_3-\text{Al}_2-\text{O}_3 - \dots$ darstellbar. Die einzelnen Metalllagen sind relativ gut voneinander getrennt, die Einheitszelle enthält sechs Einheiten bzw. 30 Atome. Die (0001)-Orientierung stellt die thermodynamisch günstigste Oberfläche von Aluminiumoxid dar. Diese kann, wie in Abbildung 3.9 dargestellt, wiederum in drei möglichen Terminierungen vorliegen. Im UHV und bis mindestens 1 bar Sauerstoff ist der stöchiometrische Fall der einfachen Al-Terminierung ($\text{Al}-\text{O}_3-\text{Al}-\text{R}-$) stabil. Die O-Terminierung (mit einer variablen Menge Sauerstoff als oberster Lage ($\text{O}_i-\text{Al}-\text{R}-$, $i = 1, 2, 3$)) stellt sich bei stark oxidierenden Bedingungen ein, die metallreiche Terminierung mit zwei Al-Lagen ($\text{Al}-\text{R}-$) ist nur nach entsprechender Vorbehandlung im UHV oder unter stark reduzierenden Bedingungen stabil [213, 227, 228, 229]. Nach LEED-Studien [230, 231] und DFT-Berechnungen [232, 233, 234]

ist davon auszugehen, dass bei den meisten in der hier vorliegenden Arbeit betrachteten Bedingungen die einfache Al-Terminierung als Grenzfläche zur Gasphase vorherrscht. Neben dieser ist lediglich die vollständig hydroxylierte Oberfläche thermodynamisch stabil. Allerdings ist es denkbar, dass sich in Abhängigkeit vom chemischen Potenzial des in der Gasphase vorhandenen Sauerstoffs bzw. Stickstoffdioxids ein kleiner Anteil von O-terminierten Oberflächenplätzen bildet.

Die Einheit R zeigt kein Dipolmoment, weswegen die stöchiometrische, Al-terminierte Oberfläche unpolar ist. Die anderen Terminierungen tragen ein Oberflächendipolmoment, da die O-Terminierung zu einer negativen Ladungsansammlung, die Al-Terminierung zu einer positiven Ladungsansammlung an der Oberfläche führt. Da die Oberflächenrelaxierung noch kontrovers diskutiert wird, ist die reale Ladungsverteilung und damit die terminierungsabhängige Polarität quantitativ nicht abschließend geklärt.

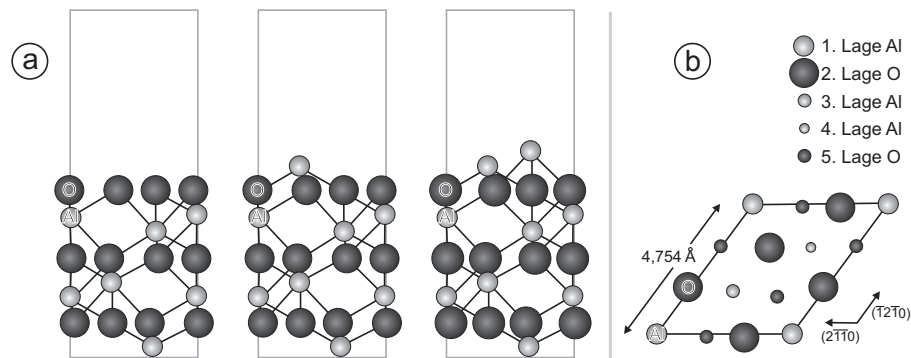


Abbildung 3.9: Sequenz der Atomlagen für die (0001)-Oberfläche der Korundstruktur von Al_2O_3 nach [213] und [229]. **a** in Seitenansicht, **b** in Obenansicht.

a, links: Sauerstoffreiche O-Terminierung ($\text{O}_3\text{-Al-R-}$). **a, Mitte:** Stöchiometrische Al-Terminierung (R-). **a, rechts:** Metallreiche Al_2 -Terminierung (Al-R-). **b:** Draufsicht für stöchiometrische Al-Terminierung.

Wasserstoff kann sich auf der Aluminiumoxidoberfläche durch Hydroxylierung [232, 234] stark anlagern und ist noch bei 1100°C nachweisbar [228]. In diesem Fall ist die O-terminierte Oberfläche stabilisiert [235], allerdings können bei vorhandenen Spuren von H_2O sowohl die Al-terminierte, als auch die O-terminierte Oberfläche vorliegen [234]. Dieser Prozess dürfte für die Signalgebung bei wasserstoffhaltigen Gasen bedeutsam sein.

Die Oberflächenhydroxylierung kann zudem einen starken Einfluss auf die Adhäsion von Metall auf dieser Oberfläche haben [236, 237, 238].

Auf Aluminiumoxidoberflächen binden Übergangsmetalle bevorzugt an den Sauerstoff des AlO -Gitters an [217], in einer deckenden Schicht bindet Platin wie die meisten Metalle insgesamt relativ schwach an Aluminiumoxid, mit ca. $-0,6 \text{ eV}$ [239, 240]. Diese Metallbedeckung kann allerdings dazu führen, dass speziell bei hohem Sauerstoffpartialdruck die O-terminierte Oberfläche stabilisiert wird [241] bzw. die Metallschicht den Wasserstoff von der O-terminierten Oberfläche verdrängt und selbst dessen Plätze einnimmt [242, 243].

Auch aus Simulationen von Timo Jacob (Universität Ulm) geht hervor, dass Platinpartikel eine deutlich stärkere Anbindung auf der O-terminierten im Vergleich zur Al-terminierten Oberfläche zeigen. Ferner scheinen vor allem kleine Platinpartikel ($1 - 2 \text{ nm}$) auf Al_2O_3 eine deutlich stärkere Tendenz zur Oxidbildung zu zeigen, wenn diese eine O-Terminierung aufweist. Dies kann bei kleinen Partikeln (Clustern) bis hin zur vollständigen Oxidation führen, was dann mit einem Auseinanderfließen („wetting“) auf dem Aluminiumoxid einhergeht. Auch hier ist der Oberflächeneinfluss nur kurzreichweitig und betrifft im wesentlichen lediglich einen Bereich von weniger als 1 nm über dem Aluminiumoxid; größere Partikel (ca. 4 nm), bei denen die Pt-Pt-Bindung im Volumenmaterial dominierend wirkt, und Partikel auf der Al-terminierten

Oberfläche bleiben dagegen weitgehend erhalten. Der Prozess der Platinoxidation scheint dabei wesentlich vom Substratsauerstoff in Form eines Mars-van-Krevelen-Mechanismus beeinflusst zu sein.

Der Einfluss der Dreiphasengrenze wird in den Abbildungen 2.13 und 2.14 vor allem für die oxidischen Dielektrika deutlich. Siliziumnitrit als nicht-oxidisches Dielektrikum zeigt hier ein qualitativ deutlich abweichendes Verhalten und insgesamt geringere Gasempfindlichkeit.

Wird als Trägergas Stickstoff (90% N₂, 10% O₂, Gesamtdruck ca. 1 bar, 600 K) angeboten, so kann dieser bevorzugt molekular auf der Al-terminierten Oberfläche adsorbieren, was temperaturabhängig zu einer sterischen Hemmung der Sauerstoffadsorption führen kann. Zusätzliches NO (1%) führt zu keiner wesentlichen strukturellen Veränderung, während die gleiche Menge NO₂ mit oder ohne anwesendes NO zu einer wesentlich stärkeren Oxidation der Pt-Partikel führt. Bei vorhandenem NO verändert die Zugabe von NO₂ deutlich die Oberflächeneigenschaften, während im umgekehrten Fall die Zugabe von NO keinen großen Einfluss auf das NO₂ enthaltende System hat. Der Simulationsbefund für ein nanoporöses System ist in guter Übereinstimmung mit den PM-IRRAS-Messungen in Abschnitt 7.1.2 auf Platinoberflächen. Sobald vorhanden, dominiert NO₂ durch Dissoziation die Oberflächendynamik.

3.6.4 Schichtbildung auf dem Metall durch Kontamination

In mehreren Experimenten wurde eine zunehmende SiO₂-Bedeckung der Probenoberflächen durch kontinuierliche Kontamination betrachtet. Hierbei sind zwei Modi erkennbar, der eine bei 1208 – 1220 cm⁻¹, der andere bei 1134 – 1180 cm⁻¹, was der longitudinal optischen (LO) und der transversal optischen (TO) Mode entspricht [244]. In Bulk-SiO₂ liegt die Frequenz der LO-Mode bei 1255 cm⁻¹ und die der TO-Mode bei 1090 cm⁻¹ [245].

Die beobachteten Frequenzen sind verschoben zu den in bulk-SiO₂ vorkommenden Frequenzen. In dünnen, mittels CVD erzeugten SiO₂-Filmen sind drei Schwingungsmodi zu finden: Streck-schwingungen bei 1000 – 1100 cm⁻¹, Biegeschwingungen um 810 cm⁻¹ und Schaukelschwingung bei 450 – 500 cm⁻¹ [246]. Durch den Berreman-Effekt [247, 248] sind die in dünnen Schichten zu beobachtenden Schwingungsmodi verschoben gegenüber denen in Bulk-Materialien. Aus dieser Sicht heraus ist auch der beobachtete Frequenzshift zu höheren Wellenzahlen bei ansteigender SiO₂-Bedeckung erklärbar. Chowdhuri et al. [245] wiesen nach, dass dieser Frequenzshift unterhalb einer Schichtdicke von 3 nm in zunehmendem Maß auftritt. Die Metallisierung bleibt auch bei starker SiO₂-Ansammlung noch für Adsorbat zugänglich. Es liegt aufgrund dieser beiden Beobachtungen die Vermutung nahe, dass im vorliegenden Fall SiO₂ in Clustern akkumuliert. Derartige Kontamination wurde auch in anderen auf Platin durchgeführten Adsorptionsuntersuchungen [176] festgestellt, jedoch dort als für die Oberflächenreaktionen unwesentlich erachtet.

3.6.5 Störung durch Adsorption auf IR-Fenstern

Auf KBr und anderen für IR-Experimente verwendeten Fenstermaterialien kann sich Nitrat (NO₃) niederschlagen. Verstärkt wird dieser Prozess durch den Umstand, dass diese Fenster i.A. kühler sind als das Kammerinnere. Nitrat ist stabil bis zu hohen Temperaturen und sammelt sich somit in zunehmendem Maße an, was im Extremfall zu einer Transmissionslücke führen kann. Freie Nitrat-Anionen sind planar und zeigen eine IR-aktive asymmetrische Mode bei 1380 cm⁻¹ und eine nicht-IR-aktive symmetrische Mode bei 1050 cm⁻¹. Bei Oberflächen-nitraten spaltet diese Mode jedoch in mehrere IR-aktive Moden auf [203]. Auf Kaliumbromid liegt die dominierende Bande bei ca. 1360 cm⁻¹. Durch die fortlaufend erfolgende Nitratakku-

mulation ist der Wellenzahlbereich von ca. $1440 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ schlecht zugänglich, weswegen keine abschließenden Aussagen über möglicherweise auf den untersuchten Oberflächen auftretende Nitratspezies gemacht werden können. Allerdings wurde bei Tests mit frischen und damit kontaminationsfreien Fenstern kein Nitrat auf den untersuchten Proben festgestellt. Wie in [203, 249] erwähnt, haben derartige Nitrat-Störungen zur falschen Zuweisung von Banden in manchen Publikationen geführt.

3.7 Einfluss elektrischer Felder

Beckey und Röllgen [250] beschreiben den Einfluss starker elektrischer Felder auf chemische Reaktionen und definieren als „Hochfeld-Chemie“ Prozesse, die in Feldern von $10^7 - 10^9 \text{ V/cm}$ bzw. $1 - 100 \text{ V/nm}$ ablaufen. Hierzu gehören Feldionisation, Felddesorption, Felddissoziation, Protonen-Transfer-Reaktionen, Assoziations-Reaktionen, Feldpolymerisation, Feldinduzierte Mikronadelbildung. Deshlahra et al. [251] berechneten den Feldeinfluss auf die Adsorption von CO auf Pt(111) und nehmen an, dass CO bei einem Feld der Stärke von ca. -1.9 V/nm von der atop-Position zur fcc-hollow-Position wechselt. Dies ist konsistent mit den Berechnungen von Koper und van Santen [252], die für hinreichende negative Potenziale einen Positionswechsel für CO von atop auf hollow annehmen. NO scheint dagegen bei allen betrachteten Potenzialen die hollow-Position zu bevorzugen. Bei entsprechend dünnen Schichten ist es prinzipiell möglich, auch bei einem ChemFET bzw. einer MIS-Struktur Felder dieser Größenordnung zu erzeugen, wie dies in Abbildung 3.10 dargestellt ist. Vermutlich treten in manchen Bereichen direkt unterhalb des nanoporösen Gates Felder von ca. 1 V/nm auf; allerdings könnten dann einzelne Stellen durch die Rauheit der Metallschicht noch darüber hinausgehende Feldüberhöhungen zeigen. Ob die vorliegenden Felder hinreichend groß sind um Oberflächenreaktionen zu beeinflussen wird durch ein Experiment im Unterkapitel 7.6 analysiert.

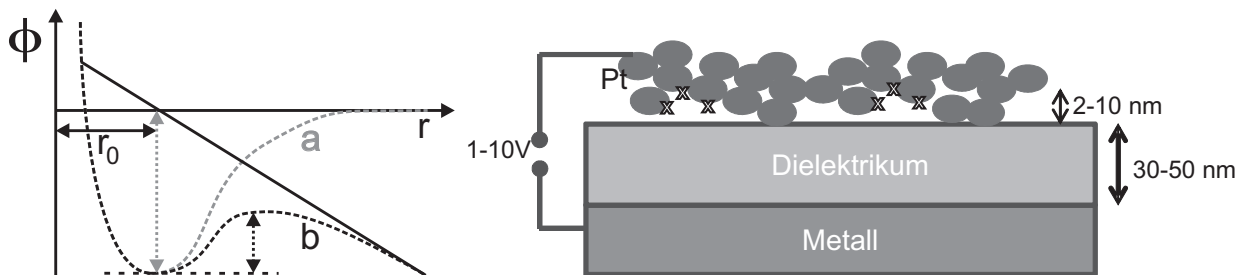


Abbildung 3.10: **Links:** Schematische Darstellung der Bindungsenergie eines adsorbierten Atoms ohne (a) und mit (b) äußerem elektrischen Feld, nach [250]. **Rechts:** Kontaktierung für den Test des Potenzialeinflusses mit Angaben zur Dimensionierung. Die potenziell beeinflussbaren Adsorbatplätze am Gatemetall sind mit 'X' gekennzeichnet.

Externe elektrische Felder können möglicherweise einen starken Einfluss auf Prozesse der heterogenen Katalyse haben, wie u.a. in den von Voss und Kruse in [253] und [254] beschriebenen Experimenten mittels Feldionenmikroskopie (FIM). Bei einer äußeren Feldstärke von 8.5 V/nm und einer Temperatur von 525 K verändert eine mit NO bedeckte Pt-Spitze merklich ihre Oberflächenstruktur. Hatte diese ursprünglich weitgehend die Form einer Halbkugel ohne dominierende Facetten, so bewirkte die Kombination aus NO-Beaufschlagung und externem Feld die verstärkte Bildung von (111)- und (001)-Facetten. Voss und Kruse spekulieren hierbei über den Bildung mobiler PtO_x -Spezies, die aufgrund ihres Dipolmoments vom E-Feld bewegt

werden. Es ist allerdings unklar, inwieweit der Effekt hierbei vom NO und inwieweit vom äusseren Feld beeinflusst ist.

Bagot et. al. [86] stellen in ihren FIM-Experimenten keine wesentlichen Feldeinfluss fest, solange die Feldstärke noch nicht zu Materialabtrag führt.

In einem weiteren FIM-Experiment beschreiben Bär et al [255] den Einfluss von NO bei 400 K auf eine Silberspitze ohne den Einfluss eines äusseren Feldes. Auch hier bildeten sich mehrere nieder indizierte Facetten aus. Als Auslöser hierfür erachten sie allerdings den aus dem dissoziierten Stickoxid stammenden Sauerstoff. In Experimenten zur Rhodiumoxidation und anschließenden H₂-induzierten Reduktion lässt sich der Reduktionsprozess bei 130 – 230°C von einem Feld der Stärke 8 – 12 V/nm beeinflussen [198].

3.8 Zusammenfassung

Ein abschließender Überblick soll einige besonders bedeutsame Aspekte hervorheben.

- Die auf Übergangsmetallen dominante Stickoxidspezies ist NO, welches stets mit dem Stickstoff zum Metall orientiert adsorbiert. Auf Platin(111) adsorbiert NO bei steigender Bedeckung hcp, atop und fcc. Stufen und Kanten werden bevorzugt und liefern weitere, teilweise auch verbrückte Adsorbatkonfigurationen. Bei Rhodium zeigen die unterschiedlichen Facetten geringere Unterschiede als bei Platin.
- Der Intensitätstransfer hin zur Schwingung des atop-NO stellt eine Herausforderung an die quantitative Analyse von IR-Messungen dar und muss sorgfältig berücksichtigt werden.
- NO₂ dissoziiert auf der Metalloberfläche und stellt atomaren Sauerstoff bereit. Das Modell eines virtuellen Sauerstoffpartialdrucks legt nahe, dass in diesem Fall Oberflächenoxidation begünstigt wird.
- Adsorbierter Sauerstoff sollte nicht in der Lage sein, NO von den stark bindenden Stufen- und Kantenplätzen zu verdrängen. Allerdings zeigen diese Stellen auch eine erhöhte Tendenz der Oxidbildung, wodurch die NO-Verdrängung plausibel wird.
- Die Struktur und Oberflächenzusammensetzung von Nanopartikeln kann stark von der Gasumgebung beeinflusst werden. Die Stabilitätsgrenze für die Oxidation von Platin und Rhodium kann strukturabhängig über einen weiten Bereich des chemischen Potentials verbreitert werden und liegt innerhalb des ChemFET-Sensitivitätsbereichs von ca. 100 – 500°C.
- Die variable Polarität der Substratoberfläche liefert ein Erklärungsmodell für die Substratabhängigkeit der ChemFET-Sensitivität. Deren Gasempfindlichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit kann durch katalytisch aktive Übergangsmetalle nahe der Dreiphasengrenze deutlich erhöht werden.

Eine geeignete Kombination experimenteller Methoden zur Analyse der Oberflächenprozesse und zur Verknüpfung mit dem Sensor-Signalverhalten wird im nachfolgenden Kapitel 4 präsentiert. Der Einfluss der verschiedenen Adsorptions- bzw. Reaktionsplätze auf die Signalbildung im ChemFET wird im Simulationskapitel 5 betrachtet.

Kapitel 4

Analysemethoden

Um belastbare Aussagen über ein komplexes Realsystem wie die ChemFET-Elektrode unter Einsatzbedingungen zu erlangen, muss sowohl der „pressure gap“ als auch der „material gap“ überwunden werden. Aus diesem Grund wurde eine größere Anzahl von Methoden betrachtet, um eine der Fragestellung angemessene Analysekombination zu finden. Eine Übersicht ist in Tabelle 4.1 gegeben, auch wenn diese aufgrund der Vielfalt der mittlerweile entwickelten Methoden unvollständig bleiben muss. Die wichtigsten verwendeten Methoden sind nachfolgend beschrieben, Details zum verwendeten Aufbau sind in Anhang B dargestellt.

4.1 Reflektions-Absorptions-Infrarotspektroskopie (IRRAS)

Die zumeist als IRRAS oder RAIRS abgekürzte Methode stellt neben der Transmissionsspektroskopie den einfachsten Fall von Infrarotspektroskopie dar. Diese Methode kann für vielfältige Fragestellungen leicht und schnell eingesetzt werden, da sie vorwiegend ex situ, also nicht unter Reaktionsbedingungen verwendet wird [256].

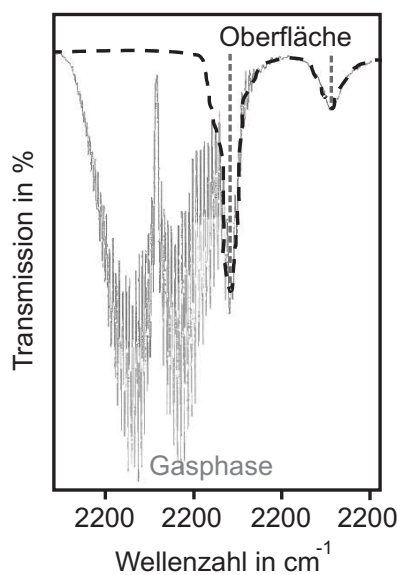


Abbildung 4.1: Darstellung eines IRRAS-Spektrums von adsorbiertem CO auf Palladium, einschließlich des zugehörigen, teilweise von der Gasphase verdeckten, Oberflächensignals. Modifiziert von [9].

Infrarotes Licht wird an der Probenoberfläche reflektiert, infrarotaktive Schwingungen sind als

Methode	Messprinzip	in situ?	T -Bereich	Probe	Erhaltene Information
IRRAS	IR, Reflektion	ja	bis ca. 400°C	$\leftrightarrow \mu\text{m}^2$ bis cm^2 $\updownarrow \mu\text{m}$	IR-aktive Adsorbate, Oberflächenoxid. Keine Separierung von Oberfläche und Gasphase
DRIFTS	IR, diffuse Reflektion	ja	bis ca. 500°C	$\leftrightarrow \text{cm}^2$ $\updownarrow \mu\text{m}$	IR-aktive Adsorbate, OF- & Bulkoxid. Keine Separierung von Oberfläche und Gasphase, i.A. poröse Proben
ATR	rückseitige IR-Spek.	ja	bis ca. 200°C	$\leftrightarrow \text{cm}^2$ $\updownarrow \mu\text{m}$	IR-aktive Adsorbate, Oberflächenoxid. v.a. Oberflächensignal komplizierte Probenherstellung
PM-IRRAS	IR, Reflektion	ja	bis ca. 400°C	$\leftrightarrow \text{cm}^2$ $\updownarrow \text{nm}$	IR-aktive Adsorbate, Oberfläche und Gasphase getrennt. Einfache Proben
Raman-Spek.	Laser-Spek.	ja	bis ca. 500°C	$\leftrightarrow \mu\text{m}^2$ $\updownarrow \mu\text{m}$	Raman-aktive Oberflächenkomponenten
SERS	Laser-Spek.	ja	bis ca. 300°C	$\leftrightarrow \mu\text{m}^2$ $\updownarrow \text{nm}$	Raman-aktive Oberflächenkomponenten und Adsorbat
SFG	Laser- & IR-Kombination	ja	bis ca. 400°C	$\leftrightarrow \text{mm}^2$	IR- und Raman-aktives Adsorbat
MS	Downstream-Massenspek.	ja	beliebig	$\leftrightarrow \text{cm}^2$	gasförmige Reaktionsprodukte
TPD	Desorptionsmessungen	nein	beliebig	$\leftrightarrow \text{cm}^2$	Desorptionseigenschaften von Adsorbat
LEED	Elektronenbeugung	nein	beliebig	$\leftrightarrow \text{cm}^2$	Oberflächen- und Adsorbatstrukturen
AES	Auger-Elektronenspektroskopie	nein	beliebig	$\leftrightarrow \text{cm}^2$	Oberflächen- und Adsorbatstrukturen
BET	N_2 -Absorption	nein	Tief-temp.	$\leftrightarrow \text{cm}^2$	Flächenbestimmung einer (porösen) Oberfläche
REM	Elektronenmikroskopie	nein	bis ca. 300°C	$\leftrightarrow \mu\text{m}^2$ $\updownarrow \mu\text{m}$	Oberflächenmorphologie und elementare Zusammensetzung
AFM, STM	Oberflächenabtastung	nein	RT	$\leftrightarrow \mu\text{m}^2$	Oberflächenmorphologie
TEM	Elektronenmikroskopie	nein	RT	$\leftrightarrow \mu\text{m}^2$	Probenmorphologie
ToF-SIMS	Oberflächen-Massenspektroskopie	nein	RT	$\leftrightarrow \text{mm}^2$ $\updownarrow \text{Å}$	Oberflächenkomponenten, langzeitstabiles Adsorbat, Tiefenprofile
XPS	Oberflächen-Elementanalyse	nein	RT	$\leftrightarrow \text{mm}^2$ $\updownarrow \text{nm}$	Oberflächenkomponenten und Bindungszustände, Tiefenprofile

Tabelle 4.1: Übersicht einiger gängiger Methoden zur Analyse von Oberflächenprozessen.

\leftrightarrow stellt die Probendimensionierung da, \updownarrow ist die (zumeist vertikale) Auflösung. Die fett gedruckten Methoden wurden im Zuge dieser Arbeit eingesetzt. Zur Klärung der Abkürzungen siehe u.a. die Liste in Anhang C.

Verluste im Spektrum erkennbar. Zumeist wird der einfallende Strahl mittels eines Interferometers über den zu betrachtenden Spektralbereich durchgestimmt. Alternativ kann ein Prismen- oder Gitterspektrometer verwendet werden, das dann oftmals detektorseitig angebracht wird. Als infrarotaktiv werden Schwingungsmoden bezeichnet, die schwingende elektrische Dipole darstellen, also ein dynamisches oder Übergangs-Dipolmoment besitzen. Jede polare Bindung ist IR-aktiv. Beispielsweise zeigen NO und NO₂ IR-Aktivität, während dies bei O₂ und H₂ nicht der Fall ist. Auf Oberflächen bilden manche ansonsten nicht IR-aktiven Verbindungen ein Dipolmoment aus und können mittels IRRAS beobachtet werden, atomar vorliegendes Adsorbat zeigt eine IR-aktive Schwingung gegenüber der Oberfläche, was z.B. die Beobachtung von atomarem Oberflächensauerstoff ermöglicht. In den Anfängen der Forschung zur heterogenen Katalyse kam diese Methode oftmals zum Einsatz. Störenden Einfluss hat hierbei die IR-Absorption der Gasphase, die wie in Abbildung 4.1 zu sehen je nach Versuchsanordnung das Signal der Oberfläche stark überlagern kann. Um dennoch Oberflächeninformationen zu erhalten [160], sind eine sorgfältige Referenzierung und stabile Versuchsbedingungen nötig. Dennoch sind Signale von Submonolagen oft mit relativ großem Rauschen belastet.

Alle IR-Methoden können bei entsprechenden Oberflächenstrukturen signalverstärkende Resonanzeffekte aufweisen [257, 258]. Hierbei handelt es sich sowohl um als physikalische Verstärkung bezeichnete Plasmonresonanzen wie auch um molekülspezifische, sogenannte chemische Verstärkungen.

4.2 Polarisationsmodulierte IRRAS

Da bei IRRAS die Intensität des Gasphasensignals z.T. mehrere Größenordnungen über dem des Oberflächenadsorbats liegt, ist eine Separierung der beiden Signale wünschenswert. Dies kann durch die Modulation der linearen Polarisation des eingestrahlten Lichtes erfolgen, da die Gasphase isotrop ist, die Oberfläche dagegen einen Symmetriebruch bewirkt.

Mittlerweile hat sich die Polarisationsmodulierte Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (PM-IRRAS) als Standardmethode in der Forschung zur heterogenen Katalyse [9, 177, 259, 260] etabliert. PM-IRRAS nutzt den Effekt der Phasensensitiven Detektion (PSD) [261] aus, um den störenden Einfluss des Gasphasensignals zu umgehen.

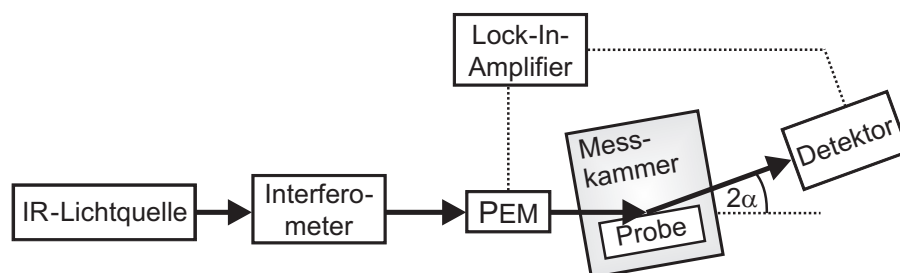


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Strahlverlaufs im PM-IRRAS. Weitere Details zum verwendeten Aufbau sind im Anhang B.5 zu finden.

In Abbildung 4.2 ist der Gesamtaufbau eines PM-IRRAS zu sehen, in Abbildung 4.3 ist der Strahlenverlauf auf einer reflektierenden Probe dargestellt. Der unpolarisierte IR-Strahl wird vor dem Photoelastischen Modulator (PEM) linear polarisiert. Der PEM besteht aus einem ZnSe-Kristall, mit dessen Hilfe die PolarisationsEbene periodisch moduliert gedreht werden kann. Dies erfolgt mit einer Frequenz von 100 kHz. Bei korrekter Kalibrierung wechselt der IR-Strahl fortwährend zwischen p- und s-Polarisation auf der Oberfläche. Im statischen Fall

gilt für eine metallische Oberfläche die elektromagnetische Randbedingung, dass das Feld parallel zur Oberfläche null ist ($E_{\parallel} = 0$). Im dynamischen Fall gelten die Fresnel'schen Formeln [262]. Demnach hat die s-polarisierte Phase R_s (senkrecht zur optischen Ebene, somit parallel zur Metalloberfläche) ein Minimum direkt an der Oberfläche, auch kommt es zu einem $\lambda/2$ -Phasensprung für R_s . R_s „sieht“ somit die Oberfläche nicht und ist deswegen identisch zum klassischen IR-Gasphasenspektrum [9], während die p-polarisierte Phase (parallel zur optischen Ebene) zusätzlich Informationen der Oberfläche enthält. Somit ist die Methode allerdings lediglich sensitiv für (Adsorbat-)Schwingungen, die ein effektives dynamisches Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche besitzen.

Gemessen wird unter einem möglichst flachen Einfallswinkel α , so dass die p-Polarisation na-

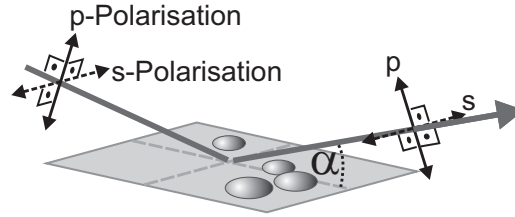


Abbildung 4.3: Schema des Strahlverlaufs auf der Probe.

hezu senkrecht zur Probenoberfläche steht und dort ihre nahezu volle Intensität behalten kann. Im Vorliegenden Fall wurde $\alpha = 10^\circ$ gesetzt.

Der Detektor erfasst kontinuierlich das Reflektionssignal, welches mittels eines mit dem PEM synchronisierten Lock-In-Amplifiers ausgewertet wird. Hieraus wird mittels eines Frequenzfilters ein Differenzsignal ΔR und ein Summensignal R generiert. Deren Verhältnis $\Delta R/R$ ergibt sich zu [263]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{g \cdot |(\gamma R_p - R_s) \cdot J_2(\phi_0)|}{(\gamma R_p + R_s) \pm (\gamma R_p - R_s) \cdot J_0(\phi_0)}. \quad (4.1)$$

Hierbei ist g eine Konstante, die die unterschiedliche Verstärkung und das Ausfiltern in der elektronischen Verarbeitung der beiden Kanäle berücksichtigt. Die Polarisationseffekte der optoelektronischen Komponenten werden durch $\gamma = C_p/C_s$ berücksichtigt, wobei C_p und C_s die jeweiligen Gesamtantworten des optoelektronischen Setups für die p- und s-Polarisation sind. $J_0(\phi_0)$ und $J_2(\phi_0)$ sind die Besselfunktionen nullter und zweiter Ordnung bzgl. der maximalen Phasenkompensation ϕ_0 des photoelastischen Modulators (PEM). Abhängig davon, ob die p- oder die s-Polarisation vor dem PEM als Referenz verwendet wird, kann ϕ_0 einen konstanten Wert von $\frac{\pi}{2}$ enthalten (d.h. 90°). In der vorliegenden Arbeit wird die s-Polarisation verwendet.

Der Zähler in Gleichung 4.1 beinhaltet in erster Linie die Oberflächeninformation, während in dem im Nenner stehenden Summensignal die Gasphaseninformation dominiert.

Der Nenner kann zu $R_p + R_s$ unter der Voraussetzung vereinfacht werden, dass die Oberfläche stark reflektierend ist. Für Metalle gilt $R_p \approx R_s$, d.h. $\gamma = 1$. Dann ergibt sich

$$\frac{\Delta R}{R} = g \frac{J_2(\phi_0)}{J_0(\phi_0)} \cdot \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s}. \quad (4.2)$$

Die Absorptionsbanden der Oberfläche tragen nur mit wenigen Prozent zum Summensignal $R_p + R_s$ bei. Dann enthält $R_p + R_s$ weitgehend nur die Gasphaseninformation von innerhalb und ausserhalb der Messzelle, d.h. ist äquivalent zum unpolarisierten Strahl einer Transmissionsmessung [176, 263].

Ein nach diesem Prinzip berechnetes Spektrum ist in Abbildung 4.4 dargestellt. In diesem ist die

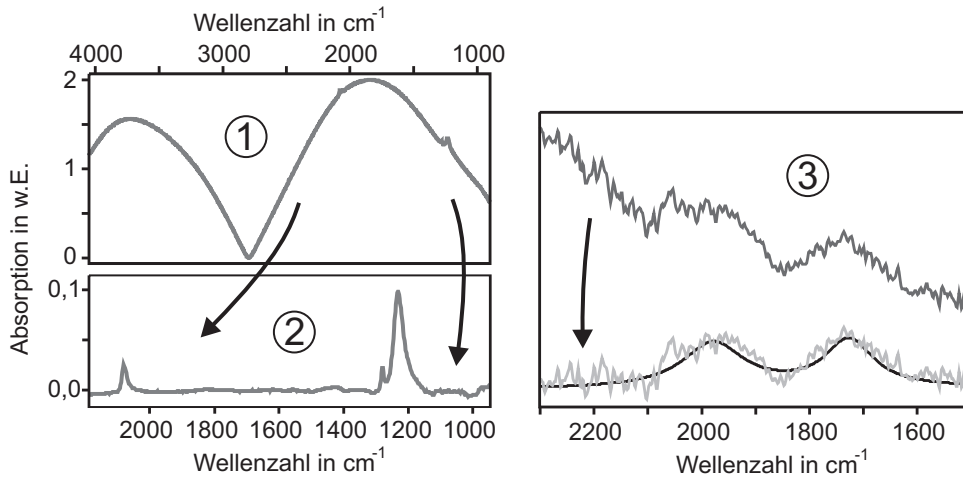


Abbildung 4.4: Verrechnung des PM-IRRAS-Signals. **1:** unbearbeitetes Signal $\frac{\Delta R}{R}$. **2:** Oberflächensignal S_{OF} . **3:** Grundlinienkorrektur, um die Adsorbatschwingungen aufzufinden.

Besselfunktion noch deutlich zu erkennen. Um zum reinen Oberflächensignal S_{OF} zu gelangen, kann dieses entweder mit einer gefitteten Besselfunktion oder dem Spektrum einer unbedeckten Oberfläche $(\Delta R/R)_{\text{ref}}$ referenziert werden, wobei die Konstante g und die Besselfunktionen entfallen:

$$S_{\text{OF}} = \frac{(\Delta R/R)}{(\Delta R/R)_{\text{ref}}} - 1. \quad (4.3)$$

Es ist Erfahrungsbereichen zu entnehmen und hat sich auch in den im Zug dieser Arbeit durchgeführten Messungen herausgestellt, dass bessere Ergebnisse erzielt werden, wenn ein unmittelbar vor der jeweiligen Gasbeaufschlagung aufgenommenes Spektrum als Referenz verwendet wird. Hierdurch werden ggf. störende Einflüsse der die Messkammer umgebenden Atmosphäre besser ausgeglichen und lediglich Probenveränderungen werden registriert.

Zur Identifikation einzelner Adsorptionszustände ist es zudem zuweilen nötig, anschließend eine manuelle Grundlinienkorrektur durchzuführen, da manche Adsorbatesonanzen ansonsten nur schwer vom Hintergrundrauschen zu unterscheiden sind und der Grundlinienversatz dominiert. In dieser Weise aufbereitete Spektren sind in Abbildung 4.5 zu sehen.

Der Grundlinienversatz ist abhängig von der Gasumgebung und lässt sich als nichtresonanter Schwingungsuntergrund beschreiben.

Unter oxidierenden Bedingungen ist i.d.R. ein positiver Grundlinienversatz zu beobachten. Dieser birgt zusätzliche Information, mittels der weitere Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit gewonnen werden können. Urakawa et al. [176] betrachten den Bereich eines möglichen effektiven Brechungsindex der durch Sauerstoff beeinflussten Oberfläche. In Vergleich zu metallischem Platin muss nach deren Abschätzung der Realteil angestiegen, bzw. der Imaginärteil abgesunken sein. Da sie dies ausschließlich bei oxidierenden Bedingungen beobachteten und keine signifikante Grundlinienveränderung zwischen einer freien und CO-bedeckten Oberfläche feststellten, vermuten sie einen Phasenwechsel der Oberfläche von der metallischen zur einer oxidischen Phase.

Da das für den PEM verwendete Zinkselenid allerdings unterhalb von ca. 800 cm^{-1} den IR-Strahl nahezu vollständig absorbiert, sind mittels PM-IRRAS lediglich Messungen im Bereich von ca. $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$ möglich. Aufgrund der Komplexität einer rauen Oberfläche mit einem möglichen Oxid von unbekannter Schichtdicke und Verteilung lassen sich hierzu zwar keine Absolutwerte angeben, eine halbquantitative Auswertung beweist allerdings eine starke Korre-

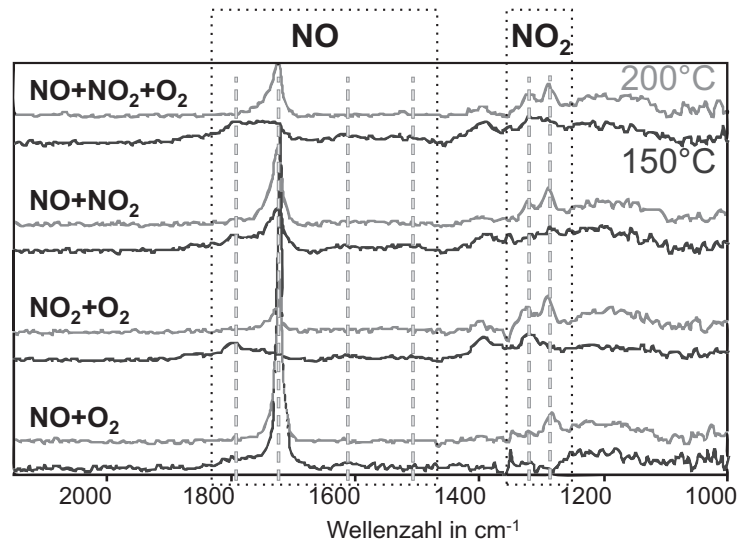


Abbildung 4.5: PM-IRRAS auf teilweise SiO_2 -bedecktem polykristallinem Platin, 2% O_2 und jeweils 200 ppm ΣNO_x (d.h. $\text{NO}+\text{NO}_2$). Alle Messungen fanden bei Raumdruck in N_2 -Atmosphäre statt. Die Spektren sind mit einer Aufnahmezeit von ca. 300 s jeweils knapp nach Beginn der Gasdosierung aufgenommen.

lation mit ChemFET-Spannungssignalen und eröffnet hieraus zusätzliche Analysemöglichkeiten des Signalbildungsprozesses.

In Abbildung 4.6 ist der gasinduzierte Grundlinienversatz des IR-Spektrums bei einem PtRh-Einkristall dargestellt. Um diese Größe auswerten zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit über die Bereiche des Spektrums integriert, in denen keine IR-aktiven Schwingungsbanden auftraten. Dies musste an die jeweilige Versuchssituation angepasst werden, da z.B. adsorbierende Stickoxide und Kohlenmonoxid an unterschiedlichen spektralen Positionen auftreten.

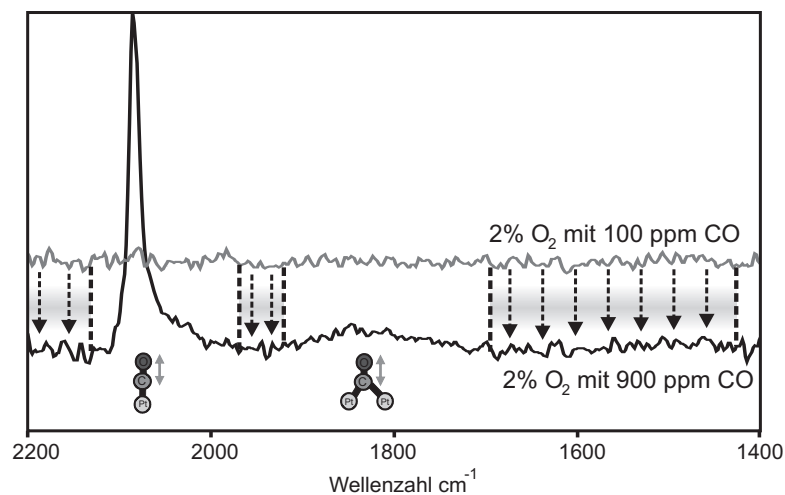


Abbildung 4.6: Schematisches Beispiel des spektralen Grundlinienversatzes bei der Erhöhung der CO-Konzentration von 100 auf 900 ppm mit zusätzlichem Sauerstoffhintergrund auf einem PtRh-Einkristall. Zur Quantifizierung wird über die "freien" Bereiche des IR-Spektrums integriert, die keine Schwingungsbanden aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit wird dieser Effekt zumeist phänomenologisch als "PM-IRRAS-Offset" bezeichnet.

Besonders bei sehr dünnen und bei rauen Schichten ist die Interpretation der Spektren erschwert. Bei entsprechend dünnen Schichten liegen nicht mehr notwendigerweise ideale Reflektionsbedingungen vor. Ein Teil des Lichts kann das Metall durchdringen, das Differenzi-

gnal aus den beiden Polarisationsrichtungen stellt nicht mehr notwendigerweise hinreichend gut das Oberflächensignal dar. Dies führt dazu, dass Adsorbatsignale nicht mehr als klare, quantifizierbare Peaks auftreten. Bei großer Oberflächenrauheit können zudem Resonanzeffekte auftreten, wie sie in der oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie (SEIRA) ausgenutzt werden [105, 157, 258, 264, 265]. Diese Resonanzen führen wiederum dazu, dass Adsorbatschwingungen nicht mehr als lorentzförmige Peaks auftreten, sondern eher die Form von Fano-Resonanzen [266] annehmen, wie sie auch u.a. bei photonischen Kristallen auftreten [267, 268, 269]. Beide Effekte können prinzipiell bei der Spektroskopie von (teilweise inhomogenen) nanoporösen Dünnschichten auftreten und wurden beobachtet, jedoch ohne den Versuch zu unternehmen, diese Effekte zu separieren.

Durch Modulation eines Anregungsparameters wie z.B. der eindosierten Gaskonzentration kann phasenselektiv zwischen unbeteiligten und aktiven Adsorbatspezies unterschieden werden [270]. Eine neuere Entwicklung ist die Nutzung eines freie-Elektronen-Lasers als Lichtquelle [271]. In dieser Weise sind laterale Auflösungen von ca. $12\ \mu\text{m}$ möglich, was direkte Messungen auf der ChemFET-Gateelektrode ermöglichen könnte.

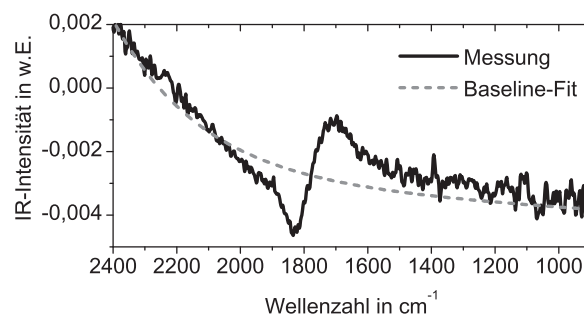


Abbildung 4.7: Oberflächenresonantes PM-IRRAS-Signal einer nanoporösen PtRhX-Schicht

Eine weitere Methode, um unter praxisnahen Nicht-UHV-Bedingungen adsorbierte Submonolagen zu analysieren bietet die Summenfrequenzspektroskopie (SFG). Diese nutzt einen Effekt der nichtlinearen Optik, durch den sich die Frequenzen eines sichtbarer Laserstrahls und eines durchstimmbaren Infrarotlasers auf einer Probenoberfläche bei entsprechender Kalibration addieren lassen. Im SFG-Signal zeigen sich diejenigen Adsorbat-Schwingungsmoden, die sowohl Raman- als auch IR-aktiv sind. Da ein solches Signal lediglich direkt auf der symmetriebrechenden Oberfläche erzeugt werden kann, ist es weitgehend unabhängig von der Gasumgebung - allerdings zeigt sich Gasphasenabsorption in der Intensität des eingestrahlt IR-Strahls.

Mittels SFG war es erstmal möglich, weitgehend ungestört von der Gasphase Adsorptionsprozesse aus der Gasphase zu beobachten [109, 272, 273, 274]; ein Vergleich der Möglichkeiten von SFG und PM-IRRAS findet sich in [9] und [259]. Da PM-IRRAS einen i.A. einfacheren Aufbau aufweist, wurde mit dem Aufkommen dieser Methode SFG allerdings bei der Analyse von katalytischen Prozessen weitgehend abgelöst. Ein Vorteil von SFG ist allerdings die Möglichkeit, durch Variation der Polarisation des eingestrahlt sichtbaren Laserstrahls Informationen über mögliche Verkippungswinkel von Adsorbatspezies relativ zur Oberfläche zu erhalten [150].

4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Auflösung von Oberflächenstrukturen im Bereich oberhalb von $10\ \text{nm}$ ist Rasterelektronenmikroskopie (REM) eine nahezu ideale Methode. Mittels eines Elektronenstrahls wird im UHV die Probe abgerastert. Messungen unter Reaktionsbedingungen sind somit nicht möglich. An den Probenatomen wird ein Teil der Elektronen rückgestreut, ein Teil erzeugt Sekundärelektronen. Es stehen verschiedene Arten von Detektoren zur Verfügung um diese aufzufangen.

Über die zeitliche Korrelation mit dem Elektronenstrahl kann aus dem Detektorsignal ein Bild der analysierten Probe berechnet werden. Während die Anzahl der Rückstreuielektronen stark von der Materialart der Oberfläche abhängt, spielt für das Sekundärelektronensignal die Oberflächenmorphologie eine deutlichere Rolle. Ein klassischer Detektortyp ist neben den selektiven Detektoren für die Sekundär- und die Rückstreuielektronen der sogenannte Inlens-Detektor. Dieser Detektortyp ist direkt in der Fokussieroptik des Elektronenstrahls positioniert und nimmt ein Mischsignal aller von der Oberfläche in seine Richtung emittierten Elektronen auf. Er ist sensitiver auf nichtleitende Oberflächenkomponenten, hat einen guten Materialkontrast und kann u.a. auch dafür genutzt werden zu untersuchen, ob Probenbereiche leitfähig miteinander verbunden sind.

Generell kann die elektrische Aufladung der Probenoberfläche eine saubere Bildgebung erschweren oder sogar verhindern. Nichtleitende Proben sind deswegen nur eingeschränkt messbar. Abhilfe gegen Aufladung kann die Kontaktierung leitender Probenbereiche mit Kohlenstoffklebern oder Silberleitpaste bringen, die gezielte Eindosierung von Stickstoff dient bei entsprechend ausgerüsteten Geräten zum Ladungsabtrag bei nichtleitenden Proben. Spielt lediglich die Morphologie eine Rolle, so können Proben auch vor dem Einbringen ins REM mit einem dünnen Metallfilm bedampft werden.

Durch Variation der Beschleunigungsspannung (üblicherweise ca. 2 bis 20 kV) für den Elektronenstrahl kann die Eindringtiefe der Elektronen und damit die Oberflächensensitivität beeinflusst werden. Bei schrägem Einfall dringen die Elektronen ebenfalls nicht so tief ins Material ein. In Verbindung mit der stärker räumlichen Perspektive trägt dieser Umstand zum Nutzen von Messungen auf einem zum Strahl verkippten Probenstisch bei.

Zur direkten Elementanalyse im REM kann die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) eingesetzt werden. Dabei wird der Elektronenstrahl zur Erzeugung von Röntgenstrahlung genutzt, deren Energie Aufschluss über das die Strahlung emittierende Element gibt. Durch das birnenförmige Anregungsvolumen mit einem von der Beschleunigungsspannung abhängigen Durchmesser von 0,1 bis 3 μm ist die räumliche Auflösung dieser Methode deutlich geringer als die Morphologiemessungen. Für oberflächensensitive Elementanalysen müssen andere Methoden wie z.B. XPS (s.u.) gewählt werden.

REM- und damit verbunden EDX-Messungen wurden intensiv für die Qualitätskontrolle bei der Probenherstellung und zum Auffinden möglicher Störeinflüsse eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit sind in erster Linie nur die unmittelbar die jeweiligen Proben betreffenden Oberflächenbilder dargestellt.

4.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Wesentlich für XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ist die Nutzung des photoelektrischen Effekts. Mit dieser Methode können sowohl chemische Elemente identifiziert als auch deren Bindungszustand analysiert werden. Schichtdickenbestimmungen sind durch winkelabhängige Messungen möglich. Die Eindringtiefe beträgt 1 – 5 nm, weswegen bei senkrechtem Einfall die vertikale Auflösung zumeist mit 3 – 5 nm angesetzt wird.

Die eingesetzte monochromatische Röntgenstrahlung wird von den Atomen der zu untersuchenden Oberfläche absorbiert, die daraufhin Rumpfelektronen emittieren. Da diese zuvor mit einer diskreten Energie E_{Bind} gebunden waren, besitzen sie im freien Zustand eine für das Element und den chemischen Bindungszustand charakteristische kinetische Energie E_{kin} , aus der die seinen Oxidationszustand beschreibende Bindungsenergie

$$E_{\text{Bind}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Spek}} \quad (4.4)$$

berechnet werden kann. $h\nu$ ist die Energie des Röntgenphotons, Φ_{Probe} und Φ_{Spek} sind die bei Austritt aus der Probe bzw. Eintritt ins Spektrometer zu überwindenden elektrischen Potentiale, die als Kalibriergrößen bestimmt werden müssen. Eine gängige Vorgehensweise ist die Kalibrierung mittels eines bekannten Bindungszustandes von einem auf der Probe vorliegendem Element. Meist wird hierfür Kohlenstoff verwendet, der auf allen der Umgebungsluft ausgesetzten Proben, oftmals mit über 10% vorhanden ist.

Da die elektronische Bindungsenergie von der chemischen Umgebung des emitierenden Atoms abhängt, bewirkt eine Änderung des Bindungszustands des Atoms einen sogenannten „chemical shift“ in der Energie des Elektrons, der beispielsweise bei Silizium ca. 4 eV zwischen den Si^0 und Si^{4+} beträgt [256]. Die Messungen werden unter UHV-Bedingungen durchgeführt, weswegen XPS vorwiegend als ex situ-Methode eingesetzt wird. Mittels eines darauf optimierten XPS lassen sich Adsorptionsprozesse bei geringen Drücken auch direkt beobachten. So sind diverse Studien zur Adsorption von O und CO auf Metalloberflächen zu finden, in denen noch weniger als 0,01 ML adsorbierter Sauerstoff nachgewiesen werden konnte [60, 275, 276].

Wenngleich die Messapparaturen sperrig und teuer sind, findet XPS eine weite Verwendung bei Oberflächenanalysen [102]. Für ein umfangreiches Screening vielfältiger Materialien sind die meisten dieser zuweilen anfälligen Apparaturen aufgrund des Messaufwands allerdings ungeeignet.

4.5 Massenspektrometrie

Das Messprinzip eines Quadrupol-Massenspektrometers besteht in der Bestimmung des Verhältnisses von Masse zu Ladung m/e geladener Teilchen. Mittels einer Glühkathode werden die neutralen Gasbestandteile durch Elektronenstoß ein- oder mehrfach ionisiert und werden durch ein statisches elektrisches Feld in die Filterstrecke gezogen. Diese besteht aus vier stabförmigen Elektroden, die das Quadrupol-Wechselfeld erzeugen und von den Ionen durchlaufen werden muss. Das durchstimmbare elektrische Wechselfeld bewirkt, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt alle Teilchen ausgefiltert werden, die nicht das jeweilig betrachtete Verhältnis m/e aufweisen. Anschließend werden die Ionen mithilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers detektiert.

Ein Teil der Gasmoleküle wird durch den Ionisierungsprozess in Fragmente aufgebrochen, weswegen sich diese Methode nur nach entsprechender Kalibrierung zur quantitativen Bestimmung der Gaszusammensetzung eignet.

Massenspektrometrie ist eine hilfreiche Ergänzungsmethode zur Lichtspektroskopie, da nicht alle Molekülspezies IR-aktiv sind. Aus diesem Grund wurde ein klassisches Quadrupol-Massenspektrometer zur Analyse der in der Gasphase vorliegenden Verbindungen eingesetzt. Dazu wurde hinter der Probenkammer (d.h. abgasseitig) eine Probenentnahme in der sich auf Raumdruck befindlichen Gasleitung installiert. Über eine Drehschieberpumpe wurde der Gaseinlass in die UHV-Kammer des Massenspektrometers differenziell gepumpt, so dass am Spektrometer der Druck nicht über 10^{-6} mbar stieg. Dies ermöglicht einerseits Rückschlüsse auf den katalytischen Gasumsatz, ist andererseits aber auch eine sehr hilfreiche Form der Kontrolle der ursprünglichen Gaszusammensetzung, was vor allem durch die Überwachung der Signale von Wasserstoff ($m/e = 1$ oder 2), Sauerstoff ($m/e = 8, 16$ oder 32), sowie NO ($m/e = 15$ oder 30), NO_2 ($m/e = 22$ oder 44) und N_2O ($m/e = 23$ oder 46) möglich war. Das Vorliegen von Stickstoff als zumeist über 3 bis 6 Größenordnungen dominierendem Trägergas verhinderte die Analyse von Fragmentierungsprodukten. Weitere überwachte Gase waren Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Argon. Dieses Edelgas lag im Reinstickstoff in deutlich höherer Konzentration vor als in den einzelnen stickstoffdominierten Gasgemischen und stellte damit eine zusätzliche Möglichkeit dar die zur Gasdosierung verwendeten Massenflussregler zu überwachen.

Die Komponenten des verwendeten MS sind in [256] dargestellt. Der Aufbau ist beschrieben in Anhang B.4.

4.6 Eingesetzte Methodenkombination

In Abbildung 4.8 ist die Vorgehensweise und die verwendete Methodenkombination dargestellt.

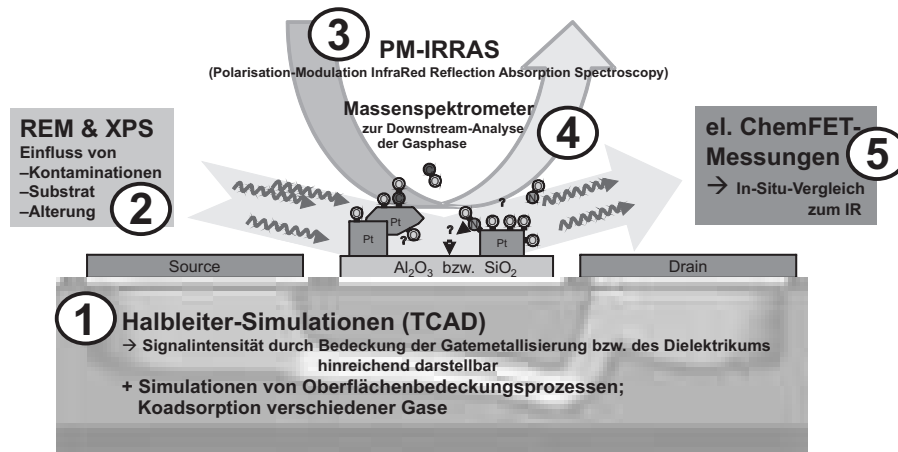


Abbildung 4.8: Schema der verwendeten Methodenkombination.

1: Mittels FE-Simulationen werden die Einflüsse verschiedener Adsorbate und Adsorbatpositionen am ChemFET-Gate untersucht, dies ist in Kapitel 5 ausführlich dargestellt. Hieraus ergibt sich, dass sowohl auf dem Gatemetall als auch auf dem Dielektrikum adsorbierte elektrische Dipole (z.B. Stickstoffmonoxid) oder Monopole (z.B. dissoziierter Sauerstoff) als Signalgeber in Frage kommen, da sie potenziell hinreichend große elektrische Signale bewirken können. Reactive Force Field-Simulationen für Sauerstoff und Stickstoffmonoxid, durchgeführt an der Universität Ulm, sowie eine thermodynamische Simulation zur Kohlenmonoxidoxidation auf der (111)-Oberfläche eines Platin-Einkristalls, bereitgestellt über die Universität Heidelberg, unterstützen das theoretische Verständnis der Oberflächenprozesse. **2:** die Probenvor- und -nachanalyse mittels REM, XPS und AFM dient neben der Qualitätskontrolle der Beobachtung von Kontaminationsprozessen und zur Bewertung des Substrat-Einflusses auf die nanoporöse Metallisierung, was wiederum potenziell die Adsorptionsprozesse stark beeinflussen kann. **3:** Der experimentelle Fokus liegt auf der IR-spektroskopischen Methode PM-IRRAS. Neben der direkten Beobachtung einzelner Adsorbatspezies durch die Intensität und Lage einzelner Resonanzpeaks kann aus dem Signaloffset auf die Sauerstoffbedeckung bzw. die Oxidation der jeweiligen Oberfläche rückgeschlossen werden. **4:** Ein Quadrupolmassenspektrometer dient zum einen zur Überwachung der Katalyseprodukte, eine wesentliche Funktion der Apparatur ist allerdings auch die Überwachung der Systemreinheit gegenüber möglicher Gaskontaminanten. **5:** Für den Abgleich der Einzelbeobachtungen und zur Auffindung belastbarer Korrelationen zwischen den einzelnen Messmethoden (v.a. PM-IRRAS) und ChemFET-Signalen werden in-situ Abgleiche mit ChemFETs durchgeführt. Hierfür birgt eine neu konstruierte Messkammer die Möglichkeit, parallel unter den selben Bedingungen eine großflächige, IR-taugliche Probe und einen ChemFET potenziell gleicher Beschaffenheit zu vermessen.

Kapitel 5

Elektronische Simulationen

Nachfolgend sollen die Einfüsse der verschiedenen in Kapitel 3 dargestellten Oberflächenprozesse abgeschätzt werden. Hierzu wird die Anlagerung von Dipolen und Ladungen auf einem vereinfachten Modellsystem betrachtet.

Durch die Variation der Art der angelagerten Ladungs- bzw. Dipolschicht und der Adsorbatposition, sowie durch die Veränderung des Designs der Gateelektrode werden verschiedene Signalbildungsmechanismen und Einflussbereiche untersucht.

Das verwendete Modell und die daraus abgeleiteten Erkenntnisse sind stark beeinflusst von produktiven Diskussionen mit Gottfried Döhler von der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und aufbauend auf Betrachtungen von Richard Fix, Denis Kunz und Martin Schreivogel (die letzteren drei aus der zentralen Forschung der Robert Bosch GmbH).

5.1 Theoretische Vorbetrachtungen bzgl. Energiebändern und Adsorbaten

Als potenziell signalgebende Adsorbate werden sowohl Dipole (z.B. NO) wie auch Monopole (z.B. H^+ oder O^{2-}) betrachtet. Hierbei wird ausser Acht gelassen, dass auch Ionen ein Dipolmoment aufweisen können, und umgekehrt Dipole auch zusätzlich durch eine Ladungsverschiebung zwischen Adsorbat und Untergrund selbst zusätzlich als Monopole wirken können. Im Nachfolgenden werden die Effekte von Monopol- bzw. Dipoladsorbat weitestgehend unabhängig von deren physikalischer Zusammensetzung diskutiert. Die tatsächlich auftretenden Signalmechanismen werden sich als Superposition aus Dipol- und Monopoladsorption zusammensetzen. Auch wird die gesamte Gatemetallisierung als Pt(111)-Oberfläche angenommen. Es wird also nicht zwischen verschiedenen Facetten der Gatemetallisierung unterschieden, weder bezüglich der unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften noch bezüglich der unterschiedlichen Austrittsarbeiten [277] für verschiedene kristallographische Orientierungen.

Ein ChemFET kann auf zwei unterschiedliche Arten betrieben werden: entweder in Konstantspannungsmessung, bei der die Gatespannung konstant gehalten wird, und der Strom zwischen Source und Drain ausgelesen wird, oder als Konstantstrommessung, bei der der Source-Drain-Strom konstant gehalten und die Gatespannung entsprechend nachgeregelt wird. In beiden Fällen wird die Spannung zwischen Source und Drain konstant gehalten. Beide Methoden haben ihre spezifischen Einsatzmöglichkeiten - der Konstantspannungsbetrieb bedarf keiner aktiven Nachregelung und liefert bei gut gewählter Spannung große Signale (in der Größenordnung von ca. $100 \mu A$, bzw. 10% des Gesamtstroms). Diese Betriebsweise ist für den Einsatz im Abgasstrang geplant. Der Konstantstrombetrieb dagegen bedarf einer aktiven Nachregelung

der Gatespannung, um zu gewährleisten, dass die den Source-Drain-Strom definierende Ladungsverteilung im Halbleiter konstant bleibt. Der Vorteil dieser aufwendigeren Betriebsweise liegt allerdings darin, dass hier unabhängig von der angelegten Spannung zwischen Source und Drain direkte Informationen über die Oberflächenbelegung erlangt werden können. Aus diesem Grund werden die im experimentellen Teil in dieser Arbeit präsentierten ChemFETs i.A. im Konstantstrombetrieb vermessen. Ebenso konzentrieren sich die nachfolgenden theoretischen Betrachtungen und die Simulationen auf diesen Fall.

Um den Strom im Bauteil konstant zu halten, muss sichergestellt werden, dass die Raumladungszone im Halbleiter konstant bleibt, die durch das zwischen Gate und Rückseite anliegende Potenzial beeinflusst wird. Der ChemFET funktioniert im Wesentlichen wie ein Feldeffekttransistor mit Luftspalt zwischen Gate und Kanal (Suspended-Gate-FET, SG-FET). Entscheidend ist das elektrische Feld im Halbleiter, das zu dessen Bandverbiegung im Grenzbereich zum Dielektrikum und dadurch zur Veränderung der Leitfähigkeit führt. Wie weit das Feld in den Halbleiter hineingreift, hängt von dessen Dotierung ab. Unabhängig von dieser Eindringtiefe ist damit allerdings das Feld an der Grenze vom Dielektrikum zum darunter liegenden Halbleiter die allein ausschlaggebende Größe für den weiteren Verlauf im Halbleiter. Ändert sich an dieser Stelle das elektrische Feld nicht, bleibt auch der Leitungskanal im Halbleiter unverändert. Somit lässt sich in einem vereinfachten Modell der Einfluss von Adsorbaten anhand eines Plattenkondensators diskutieren.

5.1.1 Luftgefüllter Plattenkondensator mit Ladungsschicht

Das Gatemetall fungiert hierbei als die eine Kondensatorplatte, die Grenze zum Halbleiter als die andere. Der Konstantspannungsbetrieb entspricht einer derartigen Nachregelung des Potentials der „Gate“-Kondensatorplatte, dass das elektrische Feld an der „Halbleiter“-Kondensatorplatte konstant bleibt. Dies ist in Abbildung 5.1 illustriert. Links wird der einfachst mögliche Fall betrachtet, bei dem im Anfangszustand das Potenzial an beiden Platten (die linke Platte 1 als Gate, die rechte Platte 2 als Grenze zum Halbleiter im Abstand h) gleich ist ($U = 0$), d.h. es ist der feldfreie Fall ($E_1 = E_2 = 0$) eingestellt.

In der mittleren Darstellung wird eine Ladungsschicht mit der Flächenladungsdichte σ im Abstand d vor der linken Platte eingebracht. Diese induziert dort ein Potenzial Φ_q . Da beide Platten auf $U = 0$ gepinnt sind, werden Ladungen Q_i von bzw. auf die rechte und linke Platte verschoben.

Dabei gilt für beide Bereiche jeweils:

$$C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} = \frac{q + Q_i}{U} \quad (5.1)$$

$$U_i = \frac{d_i(\sigma + Q_i/A)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.2)$$

da beide Potentialdifferenzen U_i gleich sein müssen, folgt mit $E_i = U_i/d_i$ daraus für die elektrischen Felder

$$E_1' d = E_2'(d - h) = -E_2'(h - d) \quad (5.3)$$

Rechts in Abbildung 5.1: Um $E_{2\text{komp}} = 0$ wieder zu gewährleisten, muss eine Kompensationsspannung $U_{1\text{komp}}$ angelegt werden, die (ohne die eingebrachte Ladungsschicht) ein elektrisches Gegenfeld der Größe $-E_2'$ bewirken würde. Damit ist $E_{\text{komp}} = -E_2'$ und für $h \gg d$ folgt hieraus

$$U_{1\text{komp}} = \Phi_q \quad (5.4)$$

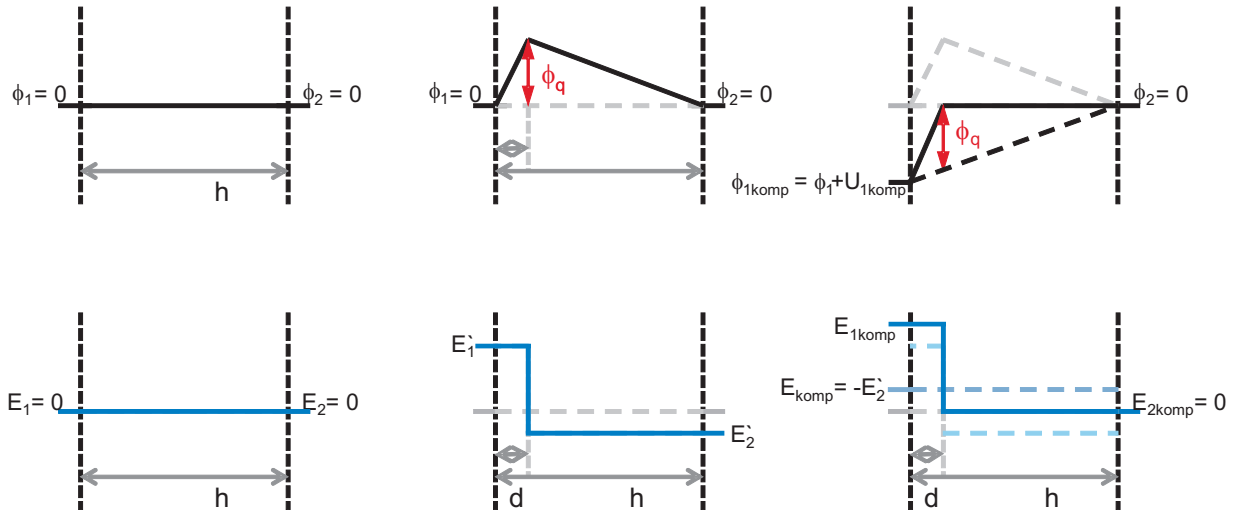


Abbildung 5.1: Links: Der sich real aus Luftspalt und Dielektrikastapel aufbauende isolierende Bereich zwischen Gateelektrode und Halbleiter kann vereinfacht als Innenraum eines Plattenkondensators betrachtet werden. Die linke Seite entspricht dem Gatemetall, die rechte Seite dem Halbleiter. Beide Platten sind auf ein festes Potenzial gepinnt. Mitte: Wird eine Ladungsschicht mit der Flächenladungsdichte σ eingebracht, so ergibt sich ein Potenzialknick bzw. Feldsprung an dieser Stelle. Das größere Feld auf der Seite mit kleinerem Abstand zur Ladungsschicht rührt von der Ladungsverschiebung zwischen den beiden Platten her. Rechts: um auf der rechten Seite das ursprüngliche elektrische Feld wiederherzustellen, muss links eine Kompensationsspannung U_{komp} angelegt werden.

während allgemein

$$U_{1\text{komp}} = -\frac{h-d}{h}\Phi_q \quad (5.5)$$

Hieraus wird auch ersichtlich, dass für große Werte von d (dies entspricht später Ladungen auf dem Dielektrikum) große Kompensationsspannungen nötig werden, um E_2 konstant zu halten; z.B. im Fall mittiger Ladungen ($2d = h$) mit $E_1 = -E_2$ und $E_{1\text{komp}} = -2E_1$, während für sehr kleine Abstände von der linken Platte (Ladungen auf dem Gatemetall) keine Abhängigkeit von der Luftspaltweite erkennbar ist. Wird stattdessen die Spannung nicht nachgeregelt sondern direkt E_2 als Messgröße verwendet (Konstantstrommessung), so ist bei Gatebelegung (d.h. $d = 0$) natürlich eine Abhängigkeit von der Luftspaltweite h (je schmaler, desto größeres Signal) erkennbar, da sich die Gesamtkapazität ändert, die eingebrachte Flächenladung allerdings konstant gehalten wird.

5.1.2 Teilweise mit einem Dielektrikum gefüllter Plattenkondensator mit Ladungsschicht

Im Fall eines teilweise mit einem Dielektrikum mit $\epsilon_r > 1$ und der Dicke c ausgefüllten Plattenkondensators, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, sind die bisherigen Betrachtungen immer noch qualitativ gültig. Nun sind drei statt vorher zwei Bereiche zu betrachten:

- linke Platte (Gate) bis Ladungsschicht: $U_{1q} = \Phi_q - \Phi_1$
- Ladungsschicht bis Dielektrikum: $U_{qD} = \Phi_D - \Phi_q$
- Dielektrikum bis rechte Platte (Rückseitenkontakt, bzw. Halbleiter): $U_{D2} = \Phi_2 - \Phi_D$

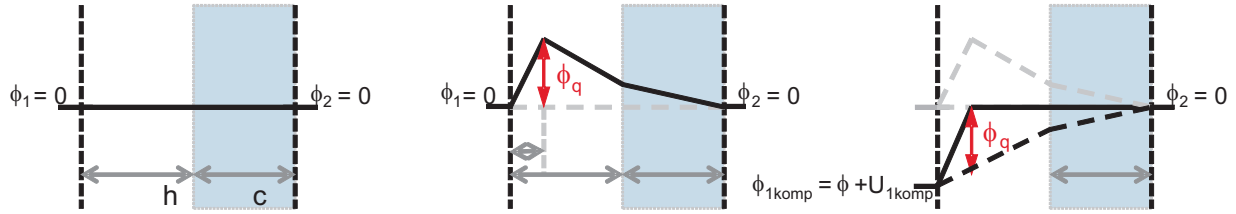


Abbildung 5.2: Links: Plattenkondensator, der teilweise mit einem Dielektrikum gefüllt ist - dies entspricht dem Fall eines SG-FETs mit einem Luftspalt über dem Gate-dielektrikum. Mitte: Wie zuvor wird eine Ladungsschicht eingebracht. Diese verursacht wieder ein zusätzliches Feld an der rechten Platte (Halbleiter). Für den Konstantstrombetrieb ist dessen Größe unerheblich - relevant ist lediglich die benötigte Kompensationsspannung, um den Ursprungszustand wieder herzustellen. Rechts: Im Fall der Adsorption auf der linken Platte (Gate) ist wieder die selbe Kompensationsspannung vonnöten wie im Fall ohne Dielektrikum.

Dabei gilt wieder für $U_1 = U_2 = 0$:

$$U_{1q} = U_{qD} + U_{D2} \quad (5.6)$$

mit

$$C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} = \frac{q + Q_i}{U}, \quad (5.7)$$

$$C = \frac{\Delta Q}{U} \quad (5.8)$$

und

$$\frac{1}{C_{q2}} = \frac{1}{C_{qd}} + \frac{1}{C_{d2}} \quad (5.9)$$

ergibt sich

$$U_{1q} = \frac{d(\sigma + \frac{Q_1}{A})}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{Luft}}}. \quad (5.10)$$

Ladungen auf dem Gatemetall (linke Kondensatorplatte, d.h. $d = 0$) führen zu benötigten Kompensationsspannungen, die unabhängig von der Höhe des Luftspalts sind. Bei Ladungen auf der Grenze zwischen Luft und Dielektrikum ($d = h$) ist $U_{qD} = 0$ und $U_{1q} = U_{D2}$. Weiterhin gilt

$$E'_1 = \frac{U_{1q}}{h} = \frac{\frac{Q_1}{A} + \sigma}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{Luft}}} \quad (5.11)$$

und

$$E'_2 = \frac{U_{D2}}{c} = \frac{\frac{Q_2}{A} + \sigma}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{Dielektrikum}}}, \quad (5.12)$$

was jedoch nichts an den Vorbetrachtungen ändert, da lediglich das Feld im Dielektrikum mit $\epsilon_{\text{Dielektrikum}}$ umskaliert wird im Vergleich zum Fall ohne Dielektrikum. Somit sind alle bisherigen Betrachtungen weiterhin gültig - bei Ladungen auf dem Dielektrikum muss durch eine Kompensationsspannung ΔU_{komp} gegengeregelt werden (deren Betrag größer ist als bei gleicher Ladungsmenge auf dem Gate), um den Ausgangszustand (z.B. den im vorigen Abschnitt betrachteten Flachbandfall) beizubehalten.

5.1.3 Luftgefüllter Plattenkondensator mit Dipolschicht

Eine Dipolschicht, bestehend aus zwei Ladungsschichten mit Flächenladungsdichte σ wird im Abstand d vor der linken Platte eingebracht und induziert dort ein Dipolmoment D . Dies ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Da die beiden Platten zueinander auf $U = 0$ gepinnt sind, werden Ladungen Q_i von bzw. auf die rechte und linke Platte verschoben. Die elektrischen Felder E_1 und E_2 rechts und links der Dipolschicht sind gleich, unabhängig von der Position der Schicht.

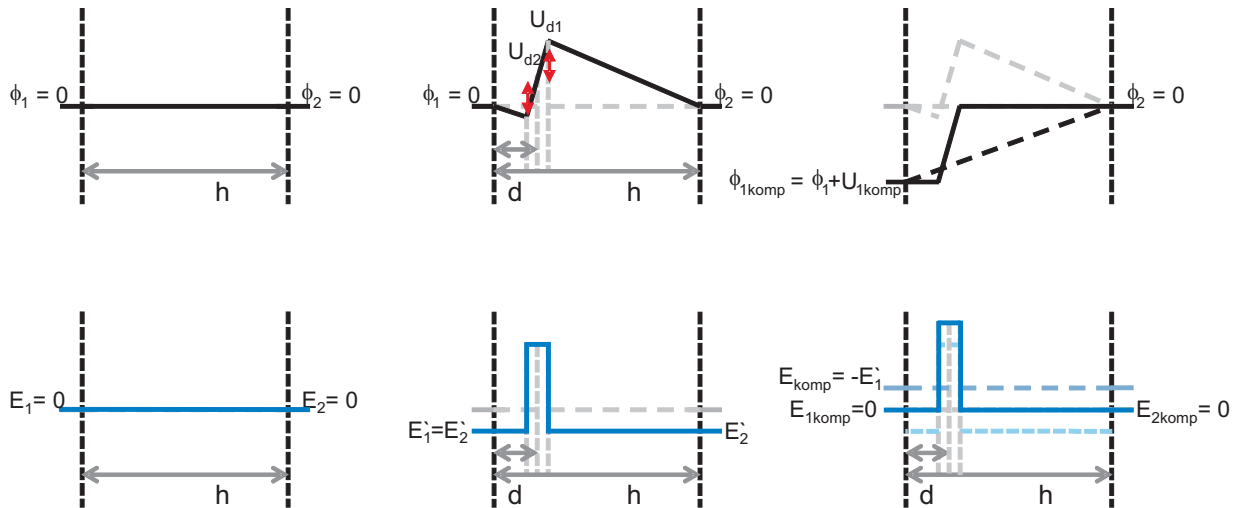


Abbildung 5.3: Links: der mit Luft gefüllte Plattenkondensator mit beiden Platten auf Anfangspotenzial (hier wieder $\Phi_1 = \Phi_2$, somit $E_1 = E_2 = 0$). Mitte: Die eingebrachte Dipolschicht induziert Feldsprünge an den Positionen der beiden den Dipol bildenden Ladungsschichten. Auf beiden Seiten des Dipols ist das elektrische Feld auf dem gleichen konstanten Wert. Rechts: Unabhängig von der Position d der Schicht ist stets die gleiche Kompensationsspannung nötig, um an der Position der rechten Platte das Ursprungsfeld wieder herzustellen.

Daraus folgt unmittelbar, dass die benötigte Kompensationsspannung lediglich von der Größe und Orientierung des Dipolmoments abhängt, nicht jedoch von der Lage (auf Gatemetall vs. auf Dielektrikum):

$$E_{\text{komp}} = -E_1' = -E_2' \quad (5.13)$$

Diese Betrachtungen gelten jedoch nur im einfachen Fall eines unendlich ausgedehnten SG-FETs, da bei diesem homogene elektrische Felder vorliegen. Bei komplizierterem Design treten divergente Felder auf, die Überlegungen bleiben jedoch als Grenzfall gültig.

5.2 Simulationsprinzip und Design

In Abbildung 5.4 ist der gesamte ChemFET und die nanoporöse Gateelektrode dargestellt. Die verwendete Simulationssoftware (TCAD von Silvaco) rechnet mittels der Finite-Elemente-Methode, wobei das der Rechnung zugrunde liegende Gitter den Strukturen im jeweiligen Bereich angepasst werden kann. Dennoch stößt die Methode bei der Simulation komplexerer Strukturierungen der Gatemetallisierung an ihre Grenzen. Eine vollständige nanoporöse Gateelektrode mit einer Körnung im Bereich von 10 bis 100 nm und einer Ausdehnung im Bereich von 10 bis 100 μm ist nicht darstellbar.

Um das Simulationsdesign zu vereinfachen und den auf den wesentlichen Bereich direkt unter

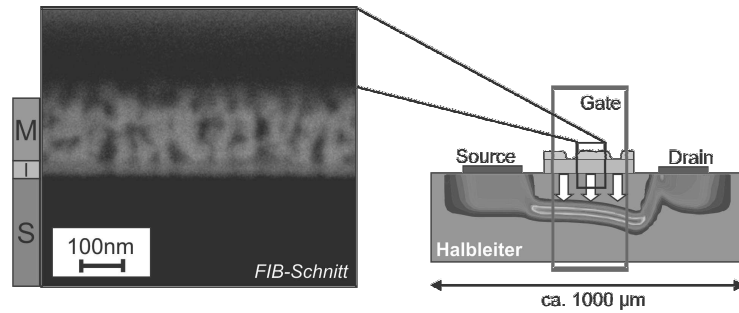


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau eines ChemFET. **Links:** TEM-Aufnahme einer mittels FIB hergestellten Lamelle der Gatestruktur zur Illustration der Porosität. **Rechts:** Querschnitt des ChemFETs, hervorgehoben ist der nachfolgend in den Simulationen betrachtete Zentralbereich unter der Gateelektrode.

dem Gate zu legen, kann ein von D. Kunz [34] beschriebener Umstand ausgenutzt werden, dass anstatt eines vollständigen ChemFETs auch eine sogenannte MIS-Struktur betrachtet werden kann, die im Grunde lediglich aus dem zentralen Gatestapel des ChemFET besteht. Die Art der Signalerzeugung von MOSFET und MIS-Struktur ist im Wesentlichen gleich [59]. Hierbei wird die Kapazität der MIS-Struktur in Abhängigkeit der angelegten Spannung analysiert, und analog zum ChemFET können wieder zwei Betriebsarten gewählt werden: entweder wird die Kapazität konstant gehalten und über die Spannung nachgeregelt, oder es wird umgekehrt die Spannung konstant gehalten und die Kapazitätsänderung betrachtet.

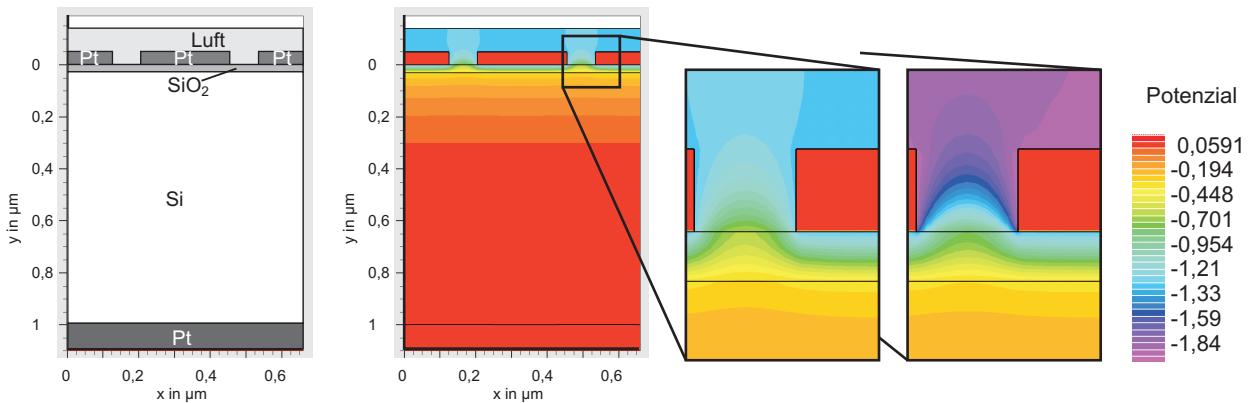


Abbildung 5.5: Links: Übersicht der simulierten MIS-Struktur. Mitte: Potenzial innerhalb der Struktur in Übersicht und als Detailbetrachtung einer Pore im Platingate. Rechts: Potenzial an der Pore bei Adsorption von $\frac{1}{4}$ ML (Monolage) on-top angebundener NO-Dipole mit Dipolmoment 0,39 D auf allen der Luft zugewandten Platinfächen.

Zusätzlich zur das Bauteil steuernden Spannung wird hier zur Kapazitätsbestimmung eine kleine Wechsellspannung dU angelegt, die eine Ladungsänderung dQ induziert, gemäß

$$C = \frac{dQ}{dU}. \quad (5.14)$$

Für die nachfolgenden Simulationen wird als n-Halbleiter wie in Abbildung 5.5 dargestellt ein 970 nm dickes Siliziumsubstrat zugrunde gelegt, das mit einer Konzentration von $2 \cdot 10^{15}$ Ladungen pro cm^3 negativ dotiert ist. Die Rückseite ist mit einem Platinkontakt versehen, die Vorderseite trägt als Dielektrikum eine 30 nm dicke SiO₂-Schicht. Über dieser folgt die Gateelektrode aus Platin, deren Struktur variiert wird. Darüber folgt Luft. Ein $B = 660$ nm

breites Element wird simuliert und periodisch fortgesetzt. Monopol- bzw. Dipolschichten werden sowohl auf der freien Dielektrikumsoberfläche wie auch auf allen mit Luft in Kontakt stehenden Bereichen des Platins betrachtet. Monopolschichten werden im Abstand von 1 \AA über der jeweiligen Oberfläche als 1 \AA dicke Schicht eingebracht, Dipolschichten bestehen aus einer zusätzlichen zweiten 1 \AA dicken Schicht, die wiederum 1 \AA Abstand zur unteren Ladungsschicht hat. Als Dipollänge d_{Dipol} sind somit 2 \AA angesetzt. Dies entspricht den gängigen Abständen in adsorbierten Dimeren [111, 141, 145]. Als Dipolmoment für adsorbiertes NO wird dessen on-top Orientierung auf Platin verwendet, die ein Dipolmoment von ca. $0,39 \text{ D}$ aufweist. Als Norm wird die Pt(111)-Oberfläche verwendet, mit zwei Platinatomen auf $2,82 \text{ \AA} \times 4,88 \text{ \AA}$, d.h. pro Oberflächenatom $6,88 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. Die Ladungskonzentration innerhalb der für Adsorbat definierten Schichten wird jeweils entsprechend angepasst.

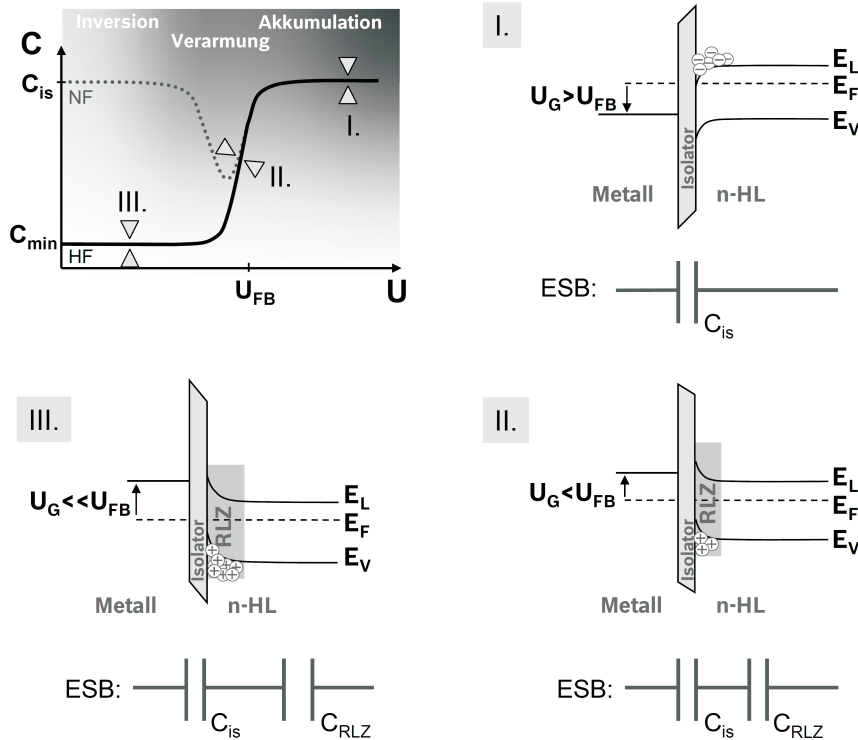


Abbildung 5.6: Typischer Kapazitäts-Spannungs-Verlauf mit zugehörigen Energiebänderdiagrammen und Ersatzschaltbildern (ESB) in Akkumulation (I), Verarmung (II) und Inversion (III), aus [34].

Wie u.a. ausführlich in [34] dargelegt, verändert sich die Kapazität der Struktur in Abhängigkeit der angelegten Spannung zwischen Gate und Rückseite. Es gilt für die gesamte Kapazität

$$C = \left[\frac{1}{C_{\text{ins}}} + \frac{1}{C_{\text{RLZ}}} \right]^{-1}, \quad (5.15)$$

zusammengesetzt aus den Kapazitäten des Dielektrikums C_{ins} (bzw. Dielektrikum und darüber liegender Luftspalt), und der sich im Halbleiter befindlichen Raumladungszone C_{RLZ} . Da sich die Breite der Raumladungszone im Halbleiter spannungsabhängig verändert, lassen sich drei unterschiedliche Situationen betrachten: Akkumulation, Verarmung, und Inversion (vgl. Abbildung 5.6). Im Falle hinreichend großer positiver Spannung wird der Halbleiter durch die Akkumulation von Elektronen an der Oberfläche bis dorthin leitfähig, die Gesamtkapazität ist dann gleich der Kapazität des isolierenden Materials C_{ins} zwischen Gate und Halbleiter. Wird die Spannung verringert, so werden der Raumladungszone spannungsabhängig Elektronen

entzogen. Dieses Verarmungsregime ist besonders sensitiv auf Spannungsänderungen, es stellt den idealen Messbereich dar - idealerweise wird im Bereich maximaler Steigung der Spannungs-Kapazitäts-Kurve gemessen (analog zum Arbeitspunkt eines Transistors). Die Adsorption von Ladungen bzw. Dipolen auf Gate bzw. Dielektrikum bewirkt eine Verschiebung der C-V-Kurve entlang der Spannungsachse. Um die Größe dieser Verschiebung muss die Gatespannung nachgeregelt werden, um wieder die gleiche Kapazität und damit einen dem adsorptionsfreien Ursprungszustand entsprechenden Zustand im Halbleiter herzustellen. Im nachfolgenden ist stets diese Verschiebung der C-V-Kurve aufgetragen, und entspricht der vorab diskutierten Kompensationsspannung. Negative Ladungen auf Gate-Platin oder Dielektrikum bewirken somit eine positive Kompensationsspannung. Ebenso bewirken NO-Dipole auf dem Platin (das negative Ende ist von der Platinoberfläche abgewandt) eine positive Kompensationsspannung, während auf dem Dielektrikum adsorbiertes NO aus Geometriegründen ein negatives Spannungssignal bewirkt - auch hier ist das negative Ende (Sauerstoff) des Dipols von der Oberfläche abgewandt, jedoch ist der Dipol dadurch im Vergleich zur Adsorption auf dem Platin eben gerade umgekehrt im Feld orientiert.

Bei weiterer Spannungsabsenkung kommt es zur Inversion, die Raumladungszone ist in diesem Fall stark ausgeweitet. Zwei Fälle können nun vorliegen: Ist die Frequenz der zur Bestimmung der Kapazität angelegten kleinen Wechselfspannung hinreichend hoch, so können die als Minoritätsladungsträger fungierenden Elektronenlöcher sich nicht hinreichend schnell umlagern - C_{RLZ} und damit auch die Gesamtkapazität werden minimal. Wird die Frequenz verringert, bzw. die Mobilität der Löcher durch Temperaturanstieg erhöht, so können diese nun auf das Anregungsfeld reagieren und sich umlagern [278]. Hierdurch kann die Kapazität für negative Spannungen wieder auf den Maximalwert C_{ins} ansteigen.

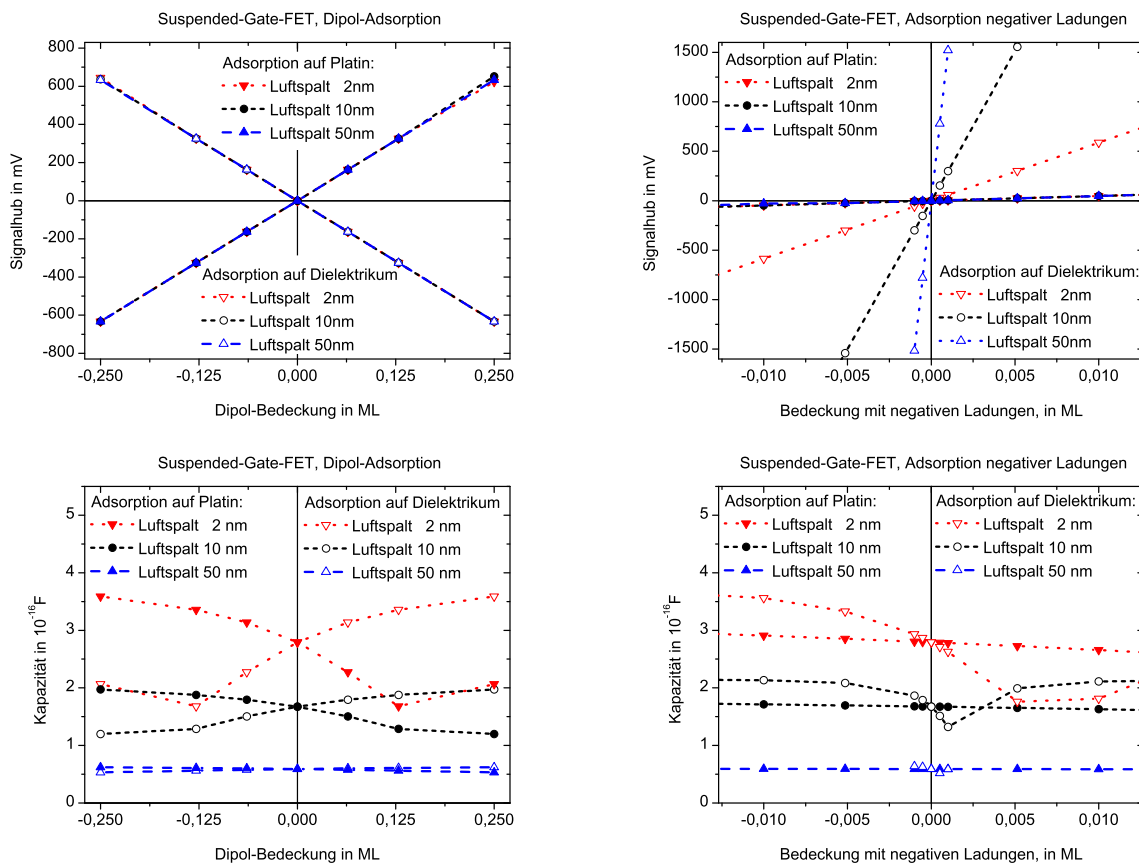


Abbildung 5.7: Adsorption auf Metall bzw. Dielektrikum bei SG-Konfiguration. Links: NO-Dipole. Rechts: negative Ladungen

5.3 Extremfall unendlich breiter Poren: SG-FET

Die vorab schon theoretisch betrachtete Konfiguration eines Suspended-Gate-FET (SG-FET) ist in den Abbildungen 5.7 und 5.8 ausgewertet.

Hierzu wird im Bereich der Verarmung gemessen, d.h. es wird der Punkt der Kapazitäts-Spannungs-Kurve gewählt, der für die Probe ohne Adsorbat maximale positive Steigung aufweist. In dem vorliegenden Fall entspricht dies einer Gatespannung von ca. 1,6 V. Bei der Adsorption von Dipolen ist keine Abhängigkeit von der Luftspalthöhe h oder der Adsorbatposition erkennbar, was mit der Theorie konsistent ist. Bei Monopolen auf dem Pt ist keine Abhängigkeit von h erkennbar. Ladungen auf dem Dielektrikum dagegen bewirken einen mit h ansteigenden Signalhub (größere benötigte Kompensationsspannung), analog zu einem längeren Hebel, der entsprechend weiter bewegt werden muss.

Zudem ist aus dem oberen Teil der Abbildung 5.7 erkennbar, dass der Signalhub bei konstanter Kapazität proportional zur Bedeckung ist - ebenfalls konsistent mit den Vorüberlegungen.

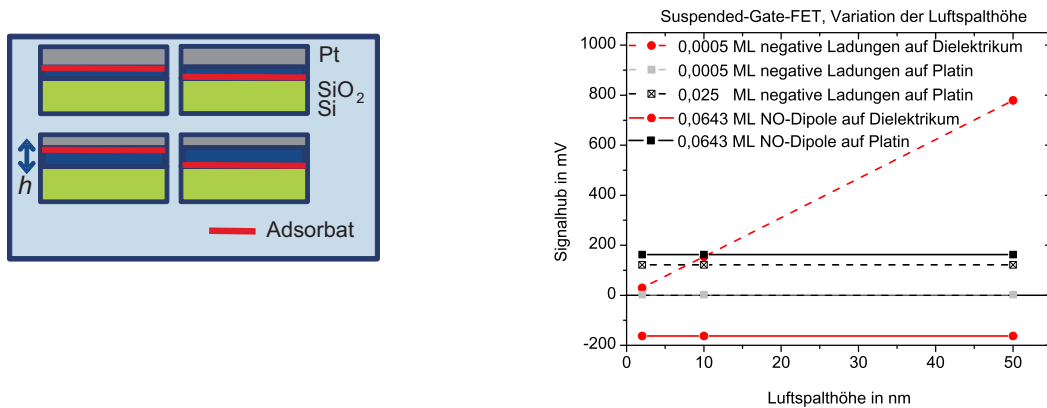


Abbildung 5.8: Links: Schema der Suspended-Gate-Konfiguration, mit Variation der Luftspalthöhe und Adsorbatposition. Rechts: Abhängigkeit der benötigten Kompensationsspannung von der Luftspalthöhe für Dipol- bzw. Monopoladsorption

Für den Fall eines unendlich ausgedehnten Plattenkondensators ist es aufgrund der nicht-divergenten Feldlinien hinreichend, eindimensionale Betrachtungen anzustellen. Dies ändert sich allerdings, sobald das Gate eine horizontale Struktur aufweist.

Wird wie in der unteren Hälfte von Abbildung 5.7 anstatt der Kapazität die Gatespannung konstant gehalten, so wird aus Perspektive des Halbleiters durch die eingebrachten Ladungen bzw. Dipole die effektive Gatespannung geändert, wodurch die Kapazitäts-Spannungs-Kurve (s. Abbildung 5.6) als Kapazitäts-Bedeckungs-Kurve abgebildet wird. Da jedes Gatedesign von sich aus eine andere Kapazität bewirkt, sind Vergleiche zwischen verschiedenen Designs hier nicht in solch direkter Weise möglich, wie dies bei Betrachtungen zu konstanter Kapazität und variierter Gatespannung der Fall ist.

Anhand der Energiebänder innerhalb der Schichtstruktur lassen sich diese Zusammenhänge in Abbildung 5.9 nochmals belegen. Es ist unmittelbar erkennbar, dass Signale aus Dipoladsorption unabhängig von der Adsorbatposition sind und dass nur die Dipolorientierung entscheidend ist. Monopole auf dem Dielektrikum zeigen abstandsabhängige Signale, während Monopole auf dem Platin geringen und luftspalthöhenunabhängigen Signalhub verursachen.

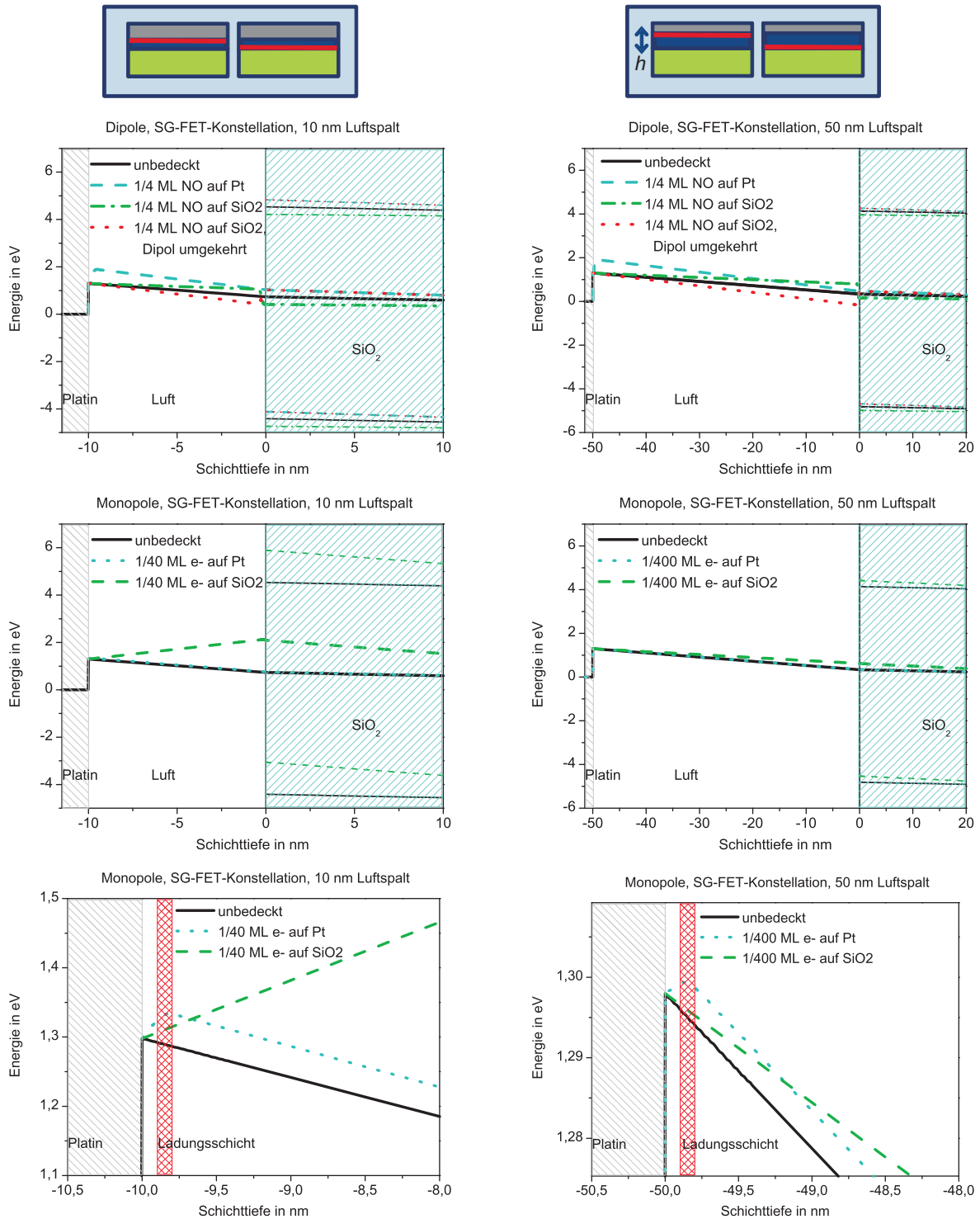


Abbildung 5.9: Potenzialverlauf und Energiebänder im Stapel einer Suspended-Gate-Struktur, jeweils als vertikaler Schnitt vom Gate abwärts ins Dielektrikum. Oben: Dipoladsorption. Mitte: Monopoladsorption. Unten: Detailansicht der Monopoladsorption am Platin. Links für 10 nm Luftspalthöhe, rechts für 50 nm.

5.4 Poröse Gatemetallisierung

5.4.1 Dipole bei gedeckelten Poren

Um ein der realen, nanoporösen Gateelektrode angenähertes Design zu erhalten, wird eine direkt ans Dielektrikum angrenzende Platinschicht variabler Höhe betrachtet, die von vertikalen Po-

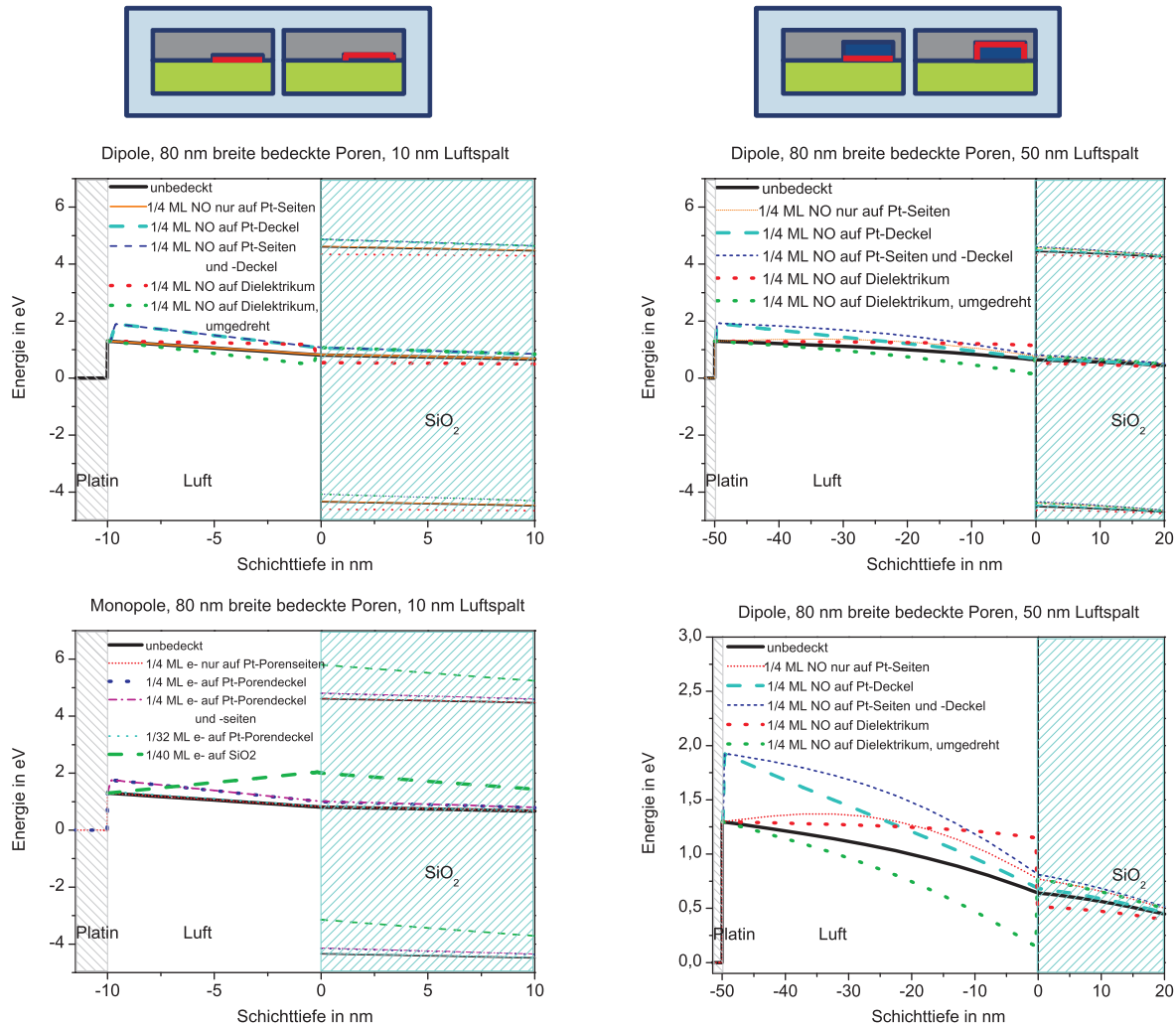


Abbildung 5.10: Potenzialverlauf und Energiebänder im Stapel einer Struktur mit gedeckelten Poren mit 80 nm Breite und variabler Höhe, jeweils als vertikaler Schnitt vom Gate abwärts ins Dielektrikum. Oben: Dipoladsorption, Links für 10 nm Luftspalthöhe, rechts für 50 nm. Unten links: Monopoladsorption. Unten rechts: Vergrößerung der Darstellung oben rechts, die Verkrümmung des Potentials innerhalb des Luftbereiches der Pore wird deutlich.

ren variabler Breite durchbrochen ist. Diese sind zunächst durch eine zusätzliche Platinschicht deckelartig bedeckt, wodurch Hohlräume entstehen, die selbst kleinen SG-Bereichen entsprechen. Die Gesamtkapazität lässt sich nun näherungsweise betrachten als resultierend aus der Parallelschaltung zweier MIS-Strukturen -

$$C = C_{\text{Poren}} + C_{\text{direkt}} \quad (5.16)$$

die eine (C_{Poren}) mit Gesamtbreite entsprechend der Porenbreite und mit einem Luftspalt der Höhe h , die andere (C_{direkt}) mit direkt ans Dielektrikum angrenzendem Platin, d.h. ohne Luftspalt. Diese Betrachtung ist allerdings nur gültig, sofern die einzelnen Bereiche hinreichend breit sind, sodass homogene elektrische Felder sowohl im Luftbereich wie auch durch das Dielektrikum hindurch bis in den Halbleiter angenommen werden können. Bei dieser Betrachtung wird allerdings der Effekt der Porenseiten vernachlässigt, die besonders bei hohen und schmalen Poren ($h \approx b$) einen großen eigenen Einfluss ausüben. Für den Fall einer nanoporösen Gateelektrode, bei der die Porenbreite nominell gering ist gegenüber der Höhe des Luftspaltes und der

Strecke bis in den Halbleiter liegen stark inhomogene Felder vor, die Bereiche sind nicht mehr eindeutig trennbar. Die Ergebnisse für gedeckelte Poren variabler Breite sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

Adsorption auf der Oberseite dieser geschlossenen Struktur hat keinerlei Einfluss auf die Signalgebung.

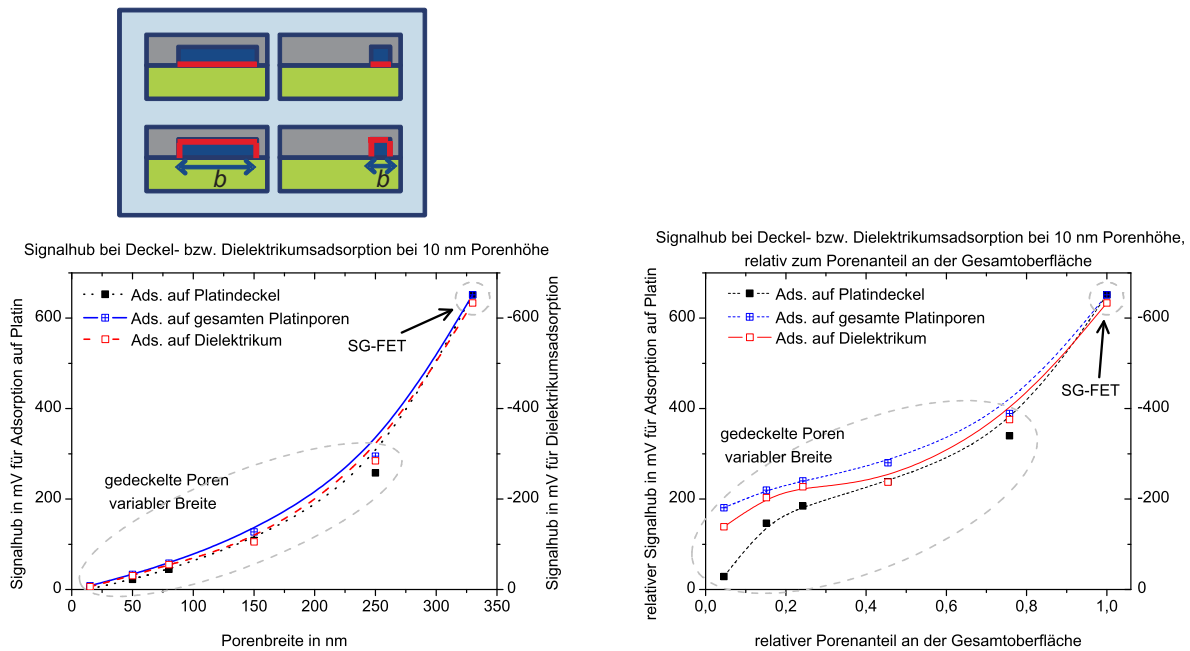


Abbildung 5.11: Einfluss der Adsorption von NO-Dipolen im Poreninnenbereich bei gedeckelten Poren. Links: Absolute Signale, ohne Berücksichtigung der bedeckbaren Fläche. Rechts: Signale mit Porenverhältnis referenziert. In allen Simulationen dienen die zu den jeweiligen Einzelwerten zugeordneten Linien dazu, das Auge zu führen und haben nicht notwendigerweise theoretische Relevanz.

Da die Gesamtbreite B der simulierten Struktur konstant gehalten wird, steht im Falle schmaler Poren weniger Fläche für Adsorbat zur Verfügung, woraus natürlich auch nur geringere Spannungshübe resultieren. Aber eine Abweichung vom SG-Fall tritt auch noch auf, wenn der Signalhub jeweils mit dem Verhältnis zwischen Gesamtbreite B und Porenbreite b referenziert wird ($U_{\text{referenziert}} = \frac{B}{2b} \cdot U_{\text{simuliert}}$; jede Struktur weist zwei gleichartige Poren auf, diesem wird durch den Faktor 2 Rechnung getragen).

Durch Variation der Porenbreite ist erkennbar, dass bei flachen, breiten Poren das Verhalten ähnlich wie bei einem Plattenkondensator ist, jedoch haben bis aufs Dielektrikum reichende Bereiche des Platins offenbar selbst auch einen signifikanten Einfluss auf die Empfindlichkeit des Bauteils. Auch haben die Porenseiten selbst noch Einfluss auf den Feldlinienverlauf, der zuvor stets betrachtete, nicht-divergente „1D-Fall“ ist nur noch als Grenzfall unendlich breiter Poren gültig.

Besonders bei schmalen Poren scheinen die Platinwände abzuschirmen; Allgemein zeigt die Adsorption auf dem Dielektrikum geringere Signalabschwächung bei schmalen und bei hohen Poren ($b \approx h$) als die Adsorption auf dem Deckelbereich des Platins. Werden auch die Platinseitenwände der Poren mit NO-Molekülen bedeckt, was eine realistischere Annahme ist, so zeigen schmalere Poren keine derartige Abschwächung.

Schon im Verlauf der Energiebänder in Abbildung 5.10 wird der Einfluss der Seitenwände deutlich.

Ausserdem ist auffällig, dass die Adsorption auf dem Dielektrikum und diejenige auf dem Platin nun nicht mehr betragsmäßig gleiche Signalhübe verursachen.

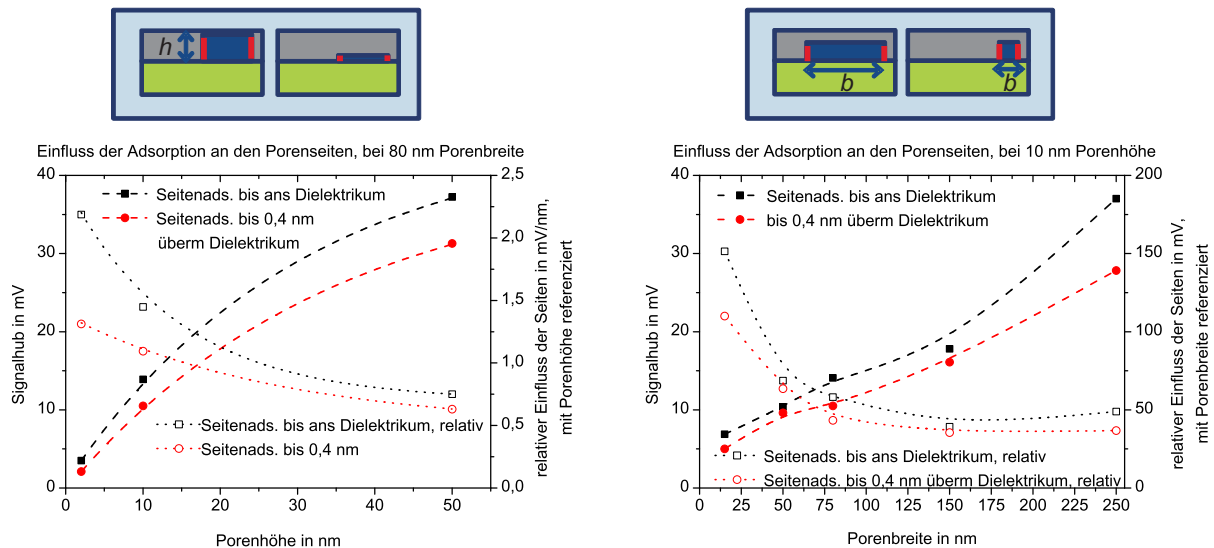


Abbildung 5.12: Dipoladsorption auf dem Platin der Seitenwände der gedeckelten Poren. Links: Variation der Porenhöhe, Porenbreite 80 nm. Rechts: Variation der Porenbreite, Porenhöhe 10 nm.

Der Einfluss des Adsorbats auf den Seiten der gedeckelten Poren wird sichtbar bei Variation der Porenhöhe und Porenbreite in Abbildung 5.12. Höhere Seitenwände liefern zunächst größere Signale, was auch intuitiv eingängig ist. Referenziert man die bei Porenhöhenvariation erhaltenen Signale jeweils mit der Porenhöhe, so ist der relative Einfluss der einzelnen Bereiche der Seitenwände erkennbar. Zudem wurde die Adsorbatschicht mit Kontakt zum Dielektrikum und mit 0,4 nm Abstand zu diesem simuliert. Es zeigt sich hieraus, dass besonders der unterste Teilbereich der Seitenwände einen besonders großen Einfluss hat. Dies lässt sich aus der an Kanten auftretenden Felderhöhung erklären, suggeriert allerdings auch, dass Dreiphasengrenzen von Luft, Platin und Dielektrikum potenziell besonders stark im Messsignal gewichtet sein dürften.

Wird die Porenbreite bei Seitenadsorption variiert, so fällt auf, dass bei Porenverbreiterung ein fortlaufender Signalanstieg zu beobachten ist. Bei breiten Poren ist dieser Anstieg weitestgehend proportional zur Porenbreite. Wie schon bei den vorhergehenden Variationen der Porenbreite in Abbildung 5.11 lässt auch dies den Schluss zu, dass bei schmalen Poren die Seitenwände besonders starken Einfluss haben, und dass die direkt bis ans Dielektrikum reichenden Bereiche des Platins die Raumladungszone im Halbleiter inhomogen beeinflussen. Für nanoporöse Elektroden wird es also nötig sein, über verschiedene Gatebereiche zu mitteln und eine effektive mittlere Raumladungszone zu betrachten.

5.4.2 Dipole bei offenen vs. geschlossenen Poren

Anschließend an die Betrachtungen zu geschlossenen Poren ist nun die über den Poren befindliche Platinschicht entfernt.

Nun können auch Feldlinien von der Oberseite des Gates durch die Poren zum Halbleiter durchgreifen, vor allem die Abhängigkeit von der Porenhöhe (was bei offenen Poren direkt der Schichtdicke des Gatemetalls entspricht) ist nun deutlich verändert, was nachfolgend jeweils für die einzelnen Adsorbatpositionen betrachtet wird.

Zunächst wird in Abbildung 5.13 der Einfluss der Porensseiten zwischen dem Fall geschlossener und offener Poren verglichen - hierbei zeigt sich ein qualitativ gleichartiger Verlauf innerhalb des betrachteten Bereiches. Höhere Porensseiten haben einen insgesamt größeren Einfluss, je-

doch nimmt der relative Einfluss des einzelnen adsorbierten Moleküls mit steigender Porenhöhe ab. Niedere offene Poren zeigen insgesamt hierbei einen größeren Signalhub als die korrespondierenden geschlossenen.

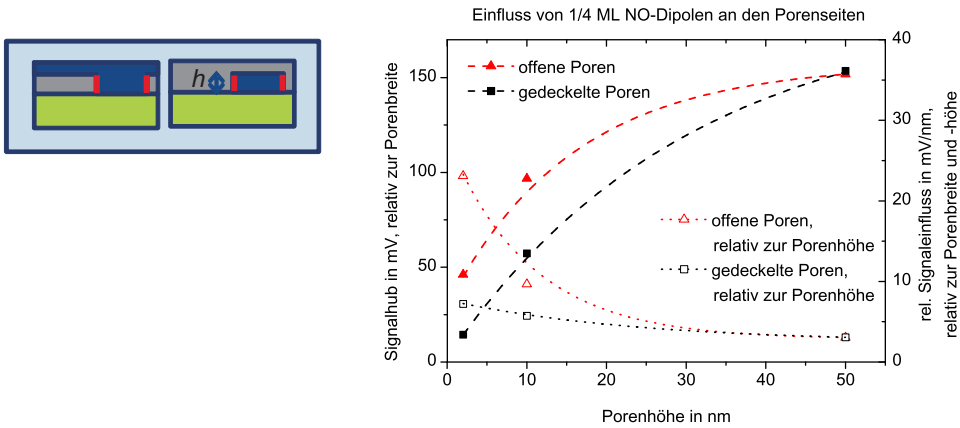


Abbildung 5.13: Vergleich des Einflusses von NO-Adsorbat an den Porenseiten bei offenen und geschlossenen Poren, variable Porenhöhe, Porenbreite 80 nm.

In Abbildung 5.14 sind weitere Vergleiche zwischen offenen und geschlossenen Poren im Gate dargestellt.

Bei offenen Poren hat die Platinoberseite einen zwar merklichen, aber geringen Einfluss, der mit steigender Schichtdicke des Gates nachlässt. Qualitativ beeinflusst Adsorbat auf der Oberseite des offen-porösen Gates die benötigte Kompensationsspannung gleichartig wie Adsorbat auf der Unterseite des Deckels bei geschlossenen Poren, jedoch ist die effektive Distanz in der Gasphase deutlich größer.

Der Effekt von Adsorbat auf allen mit der Gasphase in Kontakt stehenden Bereichen des Gates lässt sich als Kombination der beiden zuvor betrachteten Adsorptionsbereiche (horizontale und vertikale Gatebereiche) verstehen. Für niedere Poren ($d \ll h$) unterscheiden sich offene und geschlossene Poren stark, das Verhalten ist von den horizontalen Bereichen dominiert. Bei mit der Porenbreite vergleichbarer Porenhöhe sind vorwiegend die Porenseiten ausschlaggebend, die Signale beider Porenkonfigurationen nähern sich einem gemeinsamen Wert.

Der Effekt von Adsorbat auf dem Dielektrikum ist qualitativ analog zur Adsorption auf dem gesamten Platin, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Dies ist in guter Übereinstimmung zur SG-Konfiguration. Dass der asymptotische Signalbetrag für hohe Poren bei Dielektrikumsadsorption geringer ist als bei Adsorption auf dem gesamten Platin muss als Effekt der porösen Struktur und dem damit einhergehenden inhomogenen Feldverlauf betrachtet werden. Lediglich die auf dem porösen Platin potenziell weit größere Gesamtmenge an Adsorbat als Grund hierfür anzusehen griffe zu kurz, da weit von den Poren entferntes Adsorbat (z.B. auf der Platinoberseite oder im realen Fall an Platinpartikeln, die sich weiter entfernt vom Dielektrikum befinden) nur einen sehr abgeschwächten Einfluss auf die Signalgebung hat.

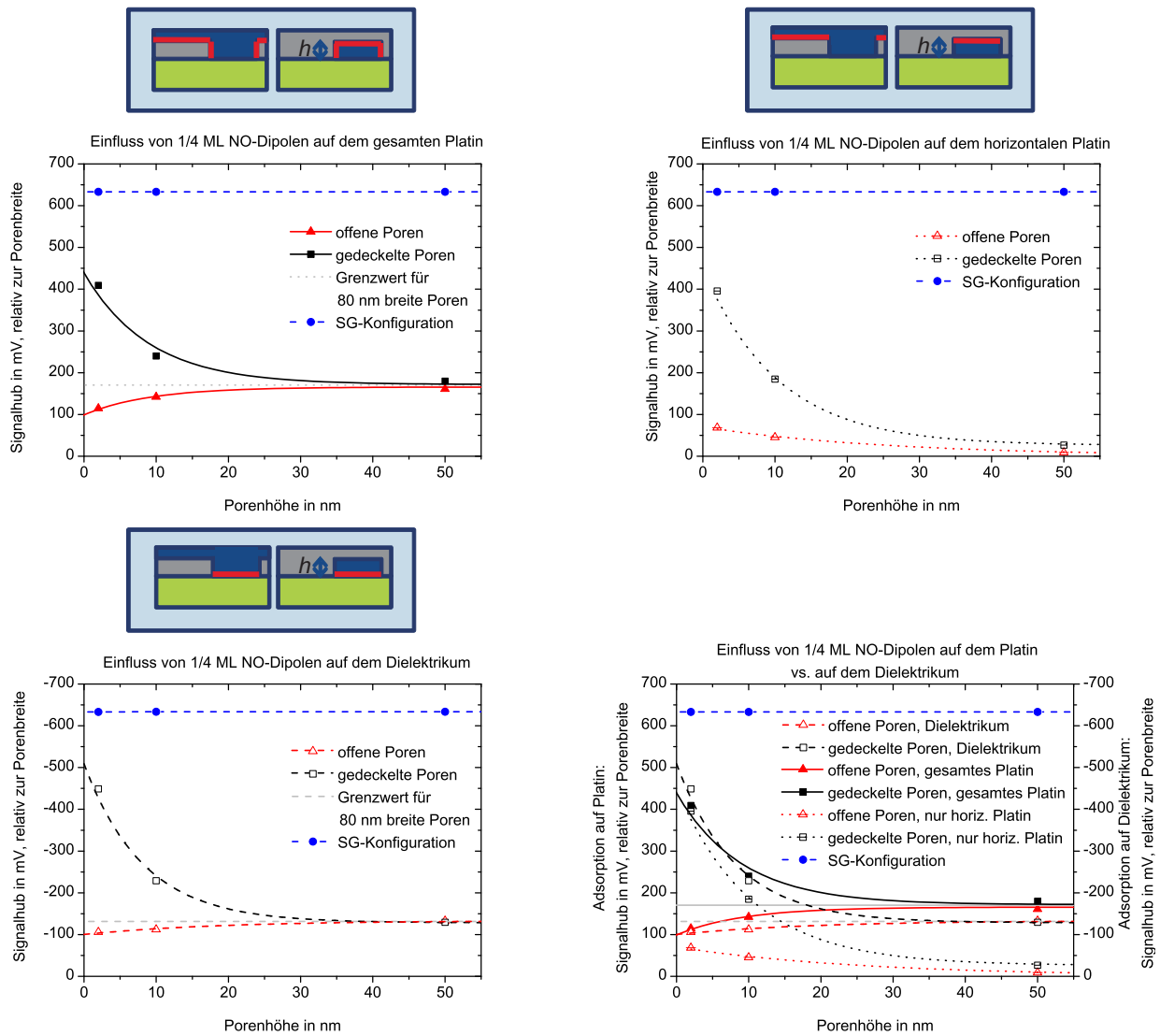


Abbildung 5.14: Vergleich des Einflusses von NO-Adsorbat variabler Positionierung bei offenen und gedeckelten Poren, variable Porenhöhe, Porenbreite 80 nm. Links oben: Bedeckung des gesamten der Gasphase ausgesetzten Platins. Rechts oben: Bedeckung lediglich der horizontalen Platinflächen. Links unten: Bedeckung des der Gasphase ausgesetzten Dielektrikums. Rechts unten: Vergleichende Überlagerung dieser Einzelbetrachtungen.

5.4.3 Ladungsadsorption

Wie auch bei Dipolen ist die bei Einzelladungen aufzubringende Kompensationsspannung proportional zum Bedeckungsgrad im gesamten Gültigkeitsbereich der Simulation, dargestellt in Abbildung 5.15. Wird die Bedeckung zu hoch gewählt, besonders bei Adsorption auf dem Dielektrikum, so kommt es zu Inkonsistenzen in der Berechnung. Darum werden speziell für den Fall von Monopolen auf dem Dielektrikum vorwiegend deutlich kleinere Bedeckungen als für die anderen diskutierten Fälle betrachtet.

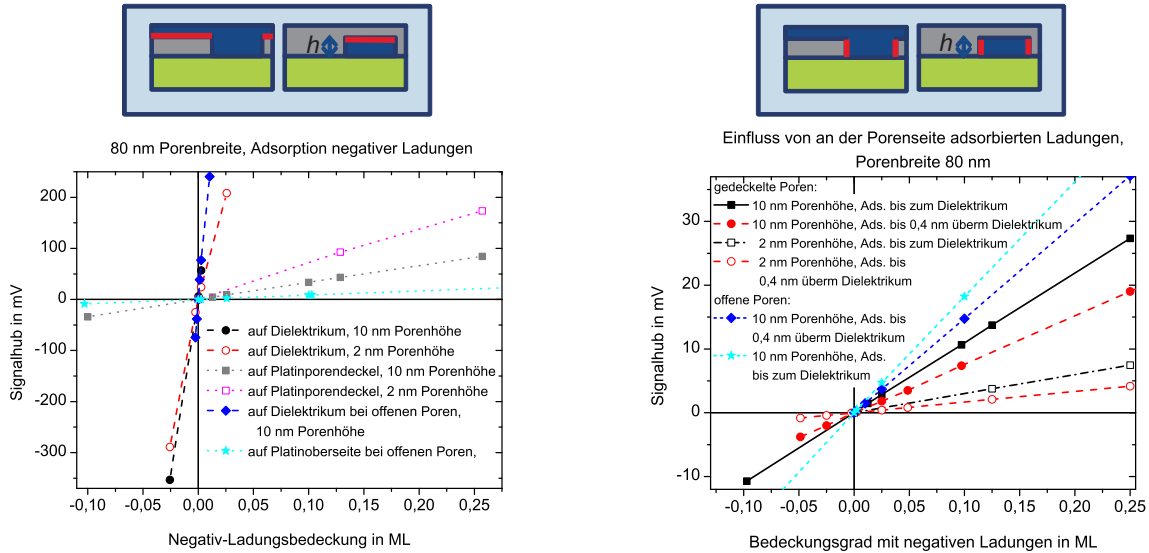


Abbildung 5.15: Einfluss des Bedeckungsgrades mit negativen Ladungen bei variabler Porenhöhe, Porenbreite 80 nm. Links: diverse Positionen bei Adsorption auf horizontalen Flächen. Rechts: Adsorption auf dem Platin der Porenseiten.

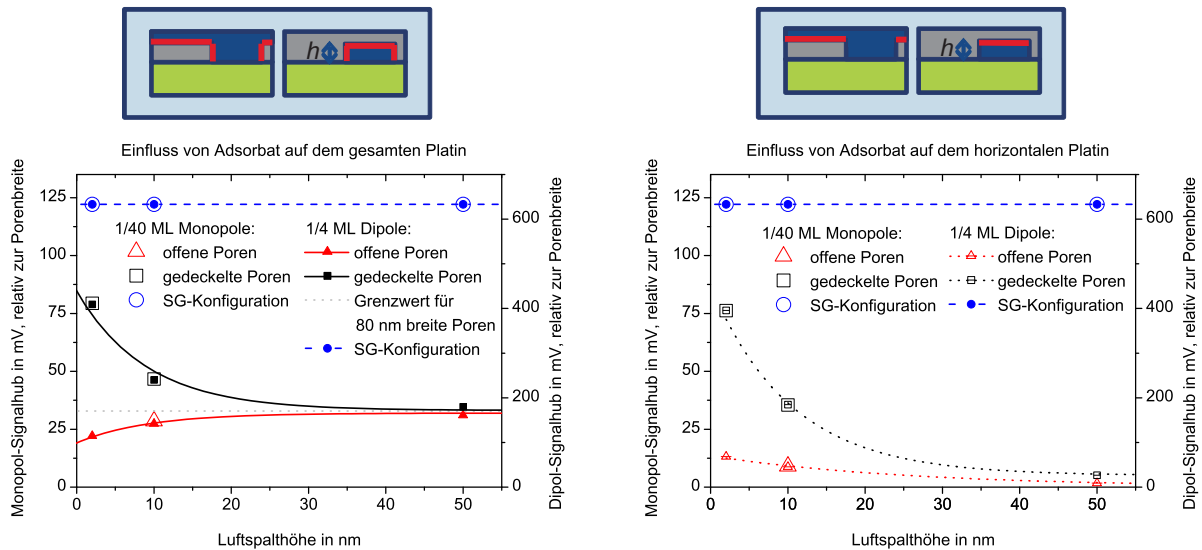


Abbildung 5.16: Vergleich des Einflusses von negativen Ladungen und NO-Dipolen variabler Positionierung bei offenen und gedeckelten Poren, variable Porenhöhe, Porenbreite 80 nm. Die Skalierung ist so gewählt, dass in SG-Konfiguration die Werte exakt übereinander liegen. Links: Bedeckung des gesamten der Gasphase ausgesetzten Platins. Rechts: Bedeckung lediglich der horizontalen Platinflächen.

Für alle Adsorptionspositionen auf dem leitenden Untergrund (Platin) wirken Monopole qualitativ völlig gleich wie die bisher betrachteten Dipole, dargestellt in Abbildung 5.16 und rechts in Abbildung 5.17 - was mit den theoretischen Überlegungen vom Anfang des Kapitels konsistent ist. Ladungen bzw. Dipole auf dem Gatemetall sind wirkungsvoller, je näher sie am Dielektrikum plaziert sind, und breite Poren sind signalkräftiger als schmale. Bei dem hier zugrunde gelegten NO-Dipolmoment von $0,39 D$ zeigen die betrachteten Einzelladungen bei gleicher Bedeckung einen ca. doppelt so starken Effekt wie NO-Dipole (je nach Simulation ist der Effekt zwischen 1,93- und 2-mal so groß).

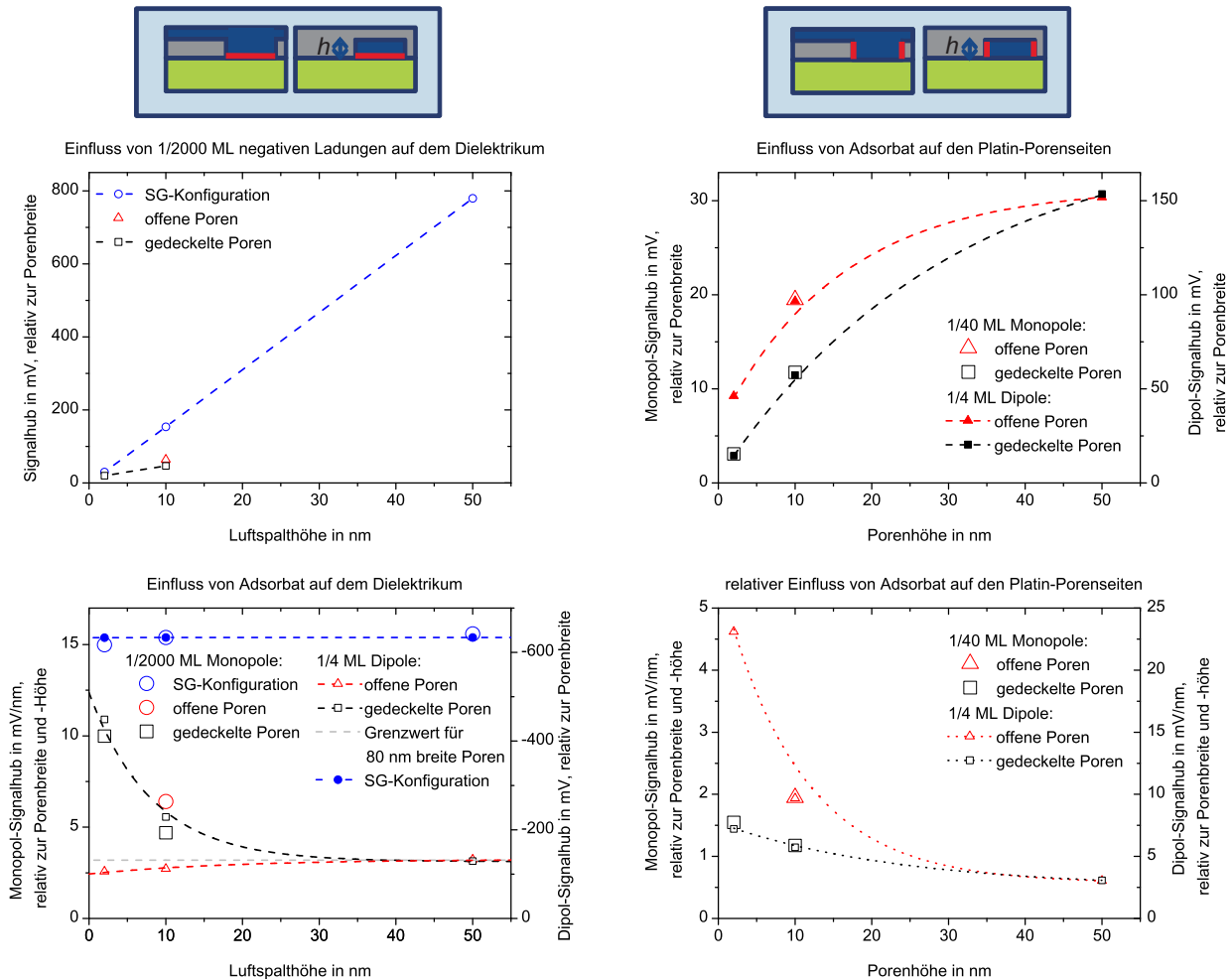


Abbildung 5.17: Vergleich des Einflusses von negativen Ladungen und NO-Dipolen variabler Positionierung bei offenen und gedeckelten Poren, variable Porenhöhe, Porenbreite 80 nm. Die Skalierung ist so gewählt, dass in SG-Konfiguration die Werte exakt übereinander liegen. Links oben: Bedeckung des der Gasphase ausgesetzten Dielektrikums. Links unten: Bedeckung des der Gasphase ausgesetzten Dielektrikums, zusätzlich mit Porenhöhe referenziert. Rechts oben: Bedeckung lediglich der vertikalen Platinflächen. Rechts unten: Bedeckung lediglich der vertikalen Platinflächen, relativ zur Porenhöhe.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Monopolen und Dipolen ist wie auch aus den theoretischen Betrachtungen erkennbar der Effekt bei Positionierung auf dem Dielektrikum, links in Abbildung 5.17. In Suspended-Gate-Konfiguration (unendlich ausgedehnte, gedeckelte Poren) ist hier eine annähernd proportionale Abhängigkeit zur Luftspalthöhe erkennbar. Sowohl bei unendlich ausgedehnten, wie auch bei endlich breiten Poren ($b = 80 \text{ nm}$) ist es möglich, den Signaleffekt von Monopolen und von Dipolen gleichartig zu betrachten, wenn für Monopole

zusätzlich mit der Luftspalthöhe referenziert wird.

Für offene Poren ist diese Referenzierung nicht hinreichend, da hier je nach Position auf dem Dielektrikum auch die deutlich weiter entfernte Gateoberseite als Gegenelektrode wirken kann und somit ein deutlich größerer effektiver Luftspalt angenommen werden muss.

5.5 Zusammenfassung der Simulationsergebnisse

Grundsätzlich können alle hier diskutierten Adsorptionsbereiche hinreichend große Signale liefern um daraus das Verhalten der real gemessenen Sensorelemente zu erklären. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, mit experimentellen Mitteln weitere Untersuchungen anzustellen.

Eine Übersicht der Ergebnisse für die betrachteten Gatekonfigurationen findet sich in Tabelle 5.1. Generell lässt sich sagen, dass für Konstantstrommessungen adsorbierte Dipole vor allem dann starke Signale hervorrufen können, wenn über ausgedehnte Gatebereiche die Luftspalthöhe sehr gering ist. Falls die Bedeckung von Dielektrikum und Metall vergleichbar groß ist, würden sich die von den Dipolschichten eingebrachten Felder beim Halbleiter weitestgehend aufheben. Da sich die Adsorptionswärmen von Platin und Siliziumdioxid allerdings stark unterscheiden, dürfte dieser Fall nur bei tiefen Temperaturen und ohne Vorbedeckung mit konkurrierendem Adsorbat eintreten. Auch wird sich das Dipolmoment von NO auf z.B. SiO₂ merklich von dem hier für alle Bereiche verwendeten, aber eigentlich nur für die atop-Adsorption auf Platin anzunehmenden Dipolmoment unterscheiden. Der Grenzbereich zwischen Dielektrikum und dem auflagernden Gatemetall hat besonders große Relevanz für die Signalbildung, unterschiedliche starke Anbindung dieser beiden Bereiche und das eventuelle Vorhandensein von Diffusionspfaden zur Metallunterseite beeinflussen nicht nur die Ansprechzeit des jeweiligen Sensors, sondern auch seine Sensitivität.

Für die Adsorption einer Schicht aus Monopolen auf dem Gatemetall gelten dieselben Beobachtungen wie für eine Dipolschicht. Bei Adsorption auf dem Dielektrikum gibt es zwei wesentliche Unterschiede zu den Dipolen - zum einen skaliert das Spannungssignal mit der Porenhöhe, weswegen zu erwarten ist, dass grobporige Gatemetallisierungen besonders sensitiv sind. Zum anderen findet keine Signalabschwächung statt, wenn Adsorbat gleichzeitig auf Metall und Dielektrikum vorliegt. Während gegeneinander orientierte Dipolschichten sich zumindest teilweise gegenseitig kompensieren, beeinflussen gleichartig zueinander geladene Monopolschichten gleichgerichteten Signalhub.

Adsorbat-Position:	Dielektrikum	Pt, Porendeckel	Pt, Porenseite	Pt, Oberseite
Suspended Gate				
Variable Luftspalthöhe	Dipol: unabhängig von Position und Spalthöhe Monopol: Signal steigt etwa proportional zur Spalthöhe	Dipol: unabhängig von Position und Spalthöhe Monopol: unabhängig von Spalthöhe	(bei SG nicht vorhanden)	(bei SG nicht vorhanden)
gedeckelte Poren				
Variable Pt-Porenhöhe	Dipol: allg. größer als für ungedeckelte Poren. Besonders großes Signal für kleine Porenhöhe. Monopol: Signal steigt mit Porenhöhe	Dipol & Monopol: (Besonders) großes Signal für kleine Porenhöhe	Dipol & Monopol: Signalanstieg bei größerer Porenhöhe, relative Wirkung des einzelnen Moleküls wird geringer	kein Einfluss, da bei geschlossenen Poren abgeschirmt
Variable Pt-Porenbreite	Dipol: Signalhub nimmt mit Porenbreite zu, überproportional wenn Porenanteil an Gesamtoberfläche überwiegt. Schmale bzw. hohe Poren ($b \approx h$) zeigen besonders geringes Signal	Dipol: Signalhub nimmt mit Porenbreite zu, überproportional wenn Porenanteil an Gesamtoberfläche überwiegt. Schmale bzw. hohe Poren ($b \approx h$) zeigen besonders geringes Signal	Dipol: Signalhub nimmt mit Porenbreite zu, bei breiten Poren proportional zur Breite	kein Einfluss
ungedeckelte Poren				
Variable Pt-Schichtdicke	Dipol: geringer als für gedeckelte Poren. (Leichter) Anstieg bei größerer Porenhöhe Monopol: offene Poren zeigen größeres Signal als gedeckelte	(bei offenen Poren nicht vorhanden)	Dipol: Signalanstieg bei größerer Porenhöhe, aber relative Wirkung des einzelnen Moleküls wird deutlich geringer	Dipol: Signalhub nimmt mit dickerer Schicht ab. Dipol & Monopol: geringerer Signalhub als auf anderen Positionen

Tabelle 5.1: Qualitative Übersicht über die jeweilige Signallhöhe U_{gate} (Kompensationsspannung am Gate) bei Konstantkapazitätsmessung in Abhängigkeit vom Gatedesign. Für Adsorption auf Pt an 3-Phasen-Kante (untere Porenecke) sind generell relativ große Signale beobachtet.

Kapitel 6

Experimentelle Vorbereitung

Da der relevante Bereich der Oberfläche des ChemFET-Gates Abmessungen von wenigen zehn Mikrometern auf wenige hundert Mikrometer aufweist, ist eine direkte PM-IRRAS-Messung auf dem Gate nicht möglich. Deswegen wurden großflächige Proben präpariert, deren Oberflächenbeschaffenheit in den relevanten Aspekten möglichst gut mit der Beschichtung der ChemFET-Gates übereinstimmt. Hierauf nimmt Abschnitt 6.1 Bezug, weitere Details sind in Anhang A zu finden.

Es wurde eine Messkammer konstruiert, in der zeitgleich und unter identischen Bedingungen ein ChemFET-Chip elektrisch und eine großflächigere Probe mittels PM-IRRAS vermessen werden konnte. Zum Versuchsaufbau folgen Beschreibungen in Abschnitt 6.2 und im Anhang B.

Die Messprinzipien der in diesem und den nachfolgenden Kapiteln verwendeten experimentellen Methoden sind in Kapitel 4 erläutert.

Zur Vor- und Nachcharakterisierung der verwendeten Proben dienten REM, AFM und XPS. Die Ergebnisse dazu sind in Abschnitt 6.3 dargestellt.

Das einfachste betrachtete System ist die ideale Pt(111)-Oberfläche eines entsprechend orientierten Pt-Einkristalls, der in Abschnitt 6.3.1 vorcharakterisiert wird. Da bzgl. der Präparation gesputtertes, polykristallines Platin jedoch wesentlich einfacher bereitstellbar ist, hat sich dieses als ideales System für umfangreiche Messreihen herausgestellt. Ein Großteil der Oberfläche liegt auch hier i.d.R. in (111)-Orientierung vor. Durch den vergleichsweise geringem Herstellungsaufwand kann eine Vielzahl von Versuchsreihen durchgeführt werden - z.T. auch unter kontaminierenden Bedingungen, die einem anschließenden Weiterverwenden des aufwändig präparierten Einkristalls im Wege gestanden hätten. Darum wurden PM-IRRAS-Messungen in großem Umfang auf gesputtertem Platin durchgeführt. Die Ergebnisse der begleitenden REM- und XPS-Analysen sind in Abschnitt 6.3.2 dargestellt.

Ein Schritt zur Komplexitätssteigerung ist die Veränderung der Materialmorphologie. Diesem trägt der Übergang von Volumenmaterial zu nanoporösen Systemen Rechnung. Die entsprechenden, nasschemisch erfolgreich hergestellten Edelmetallschichten werden vor der Durchführung der Adsorptionsexperimente und z.T. bezüglich Alterungseffekten auch danach nochmals analysiert. Als erster Schritt werden dazu in Abschnitt 6.3.3 Schichten aus nanoporösem Platin untersucht. Diese wurden bezüglich der Schichtdicke für den Einsatz bei PM-IRRAS-Messungen optimiert, so dass der Bereich der Dreiphasengrenze möglichst gut spektroskopisch zugänglich ist.

Allerdings zeigen diese Schichten nur eine ungenügende Temperaturstabilität für umfangreiche Adsorptions-Messreihen. Darauf aufbauend werden anschließend in Abschnitt 6.3.4 gegen allzu starkes Versintern und Entmischen stabilisierte Schichten aus Platin-Rhodium-Nanopartikeln betrachtet.

Zunächst werden in diesem und dem nachfolgenden Kapitel 7 die Ergebnisse der einzelnen

Messmethoden unabhängig voneinander dargestellt. Anschließend wird in Kapitel 8 die Methodenkombination von PM-IRRAS (mit QMS als Kontrollmethode) und elektrischen ChemFET-Messungen betrachtet.

6.1 Probenpräparation

Die Herstellungs- bzw. Präparationsprozesse der verschiedenen Probenarten unterscheiden sich stark voneinander und es kommen hierfür diverse Methoden zum Einsatz.

Die Einkristallproben sind kommerziell gefertigt, hier ist der Präparationsprozess direkt vor den Adsorptionsmessungen von Belang. Idealerweise sollte hierzu der Einkristall bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt werden, was ebenso wie der Transfer zur Messkammer unter hochreinen Bedingungen ablaufen muss. Hierfür ist eine UHV-Apparatur vonnöten. Alternativ könnte der Einkristall permanent bis zur Messung mittels einer Schicht ultrareinen Wassers geschützt werden. Da beide Wege nur mit stark erhöhtem Aufwand realisierbar gewesen wären, wurde auf derartige Vorschritte verzichtet und lediglich die nahezu ideale Oberfläche analysiert. Diese nicht-perfekte (111)-Oberfläche ist für die Analysen im Rahmen dieser Arbeit hinreichend gut definiert. Hierzu wurden die Einkristalle nach Lieferung und vor den Adsorptionsmessungen durch Aufheizen auf 400°C unter wechselweise reduzierenden und oxidierenden Bedingungen und CO-Oxidation vorgereinigt und durch eine mehrstündige abschließende H_2 -Phase zumindest teilweise ausgeheilt. Zwischen diesen Schritten wurde der Platineinkristall aus der Messkammer zur Charakterisierung mittels REM und XPS entnommen und in der XPS-Kammer mit Argonionen rückgesputtert, um ggf. aus dem Volumenmaterial ausdiffundierte Elemente abzutragen. Da keine eindeutige Verbesserung bzw. Veränderung der Adsorptionsspektren durch diese Vorbehandlung erkennbar war und der Transfer unter Umgebungsluft ein zusätzliches Kontaminationsrisiko darstellt, wurde beim PtRh-Einkristall auf diesen Zwischenschritt verzichtet. Hier wurde lediglich die mehrstündige in-situ-Ausheizprozedur bei 400°C unmittelbar vor den IR-Messungen durchgeführt. Im linken Teil der Abbildung 6.5 ist eine REM- und EBSD-Analyse der Kristallinität und Orientierung des Pt(111)-Einkristalls dargestellt.

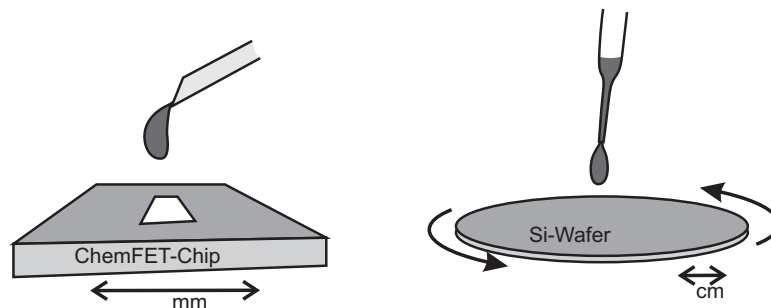


Abbildung 6.1: Beschichtungsschemata zur Herstellung nanoporöser Schichten.

Links: Mikrotropfen-Beschichtung eines ChemFET-Gates mittels FemtoJet.

Rechts: Schleuderbeschichtung (Spincoating) eines Siliziumwafers.

Als leicht bereitstellbare Alternative zum empfindlichen Pt-Einkristall wurden 50 nm dicke, polykristallin gesputterte Platinschichten verwendet. Diese stellen in gewisser Weise einen Übergang zwischen der nahezu idealen Einkristall-Oberfläche und nanoporösen Oberflächen dar, sind allerdings weitgehend von (111)-Facetten dominiert. Als Substrat wurde sowohl SiO_2 als auch Al_2O_3 verwendet. Die Präparation der gesputterten Platinproben erfolgte ebenfalls in situ in der Messkammer durch Aufheizen auf 400°C und Gaswechsel zwischen reduzierender und oxidierender Umgebung und CO-Oxidation. REM und EBSD einer frischen Probe sind rechts

in Abbildung 6.5 dargestellt, XPS und REM von gealterten gesputterten Proben sind in den Abbildungen 6.7 bis 6.8 dargestellt.

Nanoporöse Schichten wurden sowohl auf Platin- wie auch auf Platin-Rhodium-Basis hergestellt. Verschiedene, auf Basis organischer Lösungsmittel hergestellte kolloidale Lösungen von Nanopartikeln wurden verwendet. Mittels Schleuderbeschichtung (Spincoating) bzw. Tröpfchenbeschichtung (FemtoJet) können damit mehrere cm^2 grosse Proben bzw. die lediglich wenige zehn auf einige hundert μm grossen Gatebereiche der ChemFETs beschichtet werden. Die beiden Verfahren sind schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt.

Die für PM-IRRAS geeigneten Proben bestehen je nach Substratmaterial entweder aus 1 cm^2 grossen polierten Saphirplättchen oder aus Bruchstücken von 6"-Siliziumwafern mit einer nativen Siliziumdioxidschicht. Die Beschichtung vollständiger Wafer bietet den Vorteil einer homogenen Beschichtung ohne störende Randeefekte. Erst nach Trocknen und dem anschließenden Ausheizen im Präparationsofen zum Ausbrennen der verbliebenen Organik werden die Wafer auf die gewünschte Größe gebrochen.

Bei der Tropfenbeschichtung wird mit einer auf wenige μm exakt positionierbaren feinen Kanüle ein kleiner Tropfen kolloidaler Lösung auf dem Gatebereich des ChemFET-Chips abgesetzt. Bei beiden Methoden ist neben der Viskosität und der Wahl der Lösungsmittel die mit der kolloidalen Lösung korrespondierende Oberflächenkonditionierung des Substrats entscheidend. Die Tröpfchen müssen auf dem Substrat anhaften, dürfen allerdings nicht vollständig zerfließen. Über die Metallkonzentration in der Lösung kann die resultierende Schichtdicke ebenfalls beeinflusst werden. Einige dieser Aspekte werden im Anhang A diskutiert, in dem der Präparationsprozess exemplarisch für ein kolloidales Platinsystem für Spincoating dargestellt ist. Das Ziel war es hierbei, auf beiden Probenarten eine gleichartige Porösität einzustellen. Die Schichtdicke auf den großflächigen Proben ist nach Möglichkeit so dünn wie möglich, so dass Perkolation und hinreichende Reflektivität noch sichergestellt ist, jedoch möglichst viel der substratseitigen Dreiphasengrenze dem PM-IRRAS zugänglich ist. Wie im vorhergehenden Kapitel diskutiert, ist dieser Bereich für das Verständnis der Signalbildung von besonderem Interesse.



Abbildung 6.2: **Links:** Ein mit goldhaltigem Glaslot aufgefügter und mit Golddrähten zum Keramikträger gebondeter ChemFET. **Rechts:** Mit hochtemperaturfestem Klebstoff in Swagelok-Rohrstücke eingefügte Keramikträger mit aufgefügten ChemFETs.

Die ausgeheizten Chips der ChemFETs müssen dann noch auf mit Leiterbahnen versehenen, stäbchenförmigen LTCC-Keramikträgern auf mindestens 450°C hitzebeständig fixiert werden. Hierzu kommt ein goldhaltiges Glaslot zum Einsatz, dass bei über 600°C eingebrannt wird. Anschließend werden die Chips mit feinen Golddrähten an die Leiterbahnen ankontaktiert (gebondet), wie in Abbildung 6.2 zu sehen. Diese Keramikelemente werden mittels eines auf ca. 250°C hochtemperaturstabilen Epoxidklebers in kurze Metallröhrchen eingeklebt, die mittels

des Swagelok-Systems dichtend in die nachfolgend dargestellte Messkammer eingeschraubt werden können. Das aus der Kammer herausragende Ende des Keramikträgers kann nun über einen gefederten Stecker ankontaktiert werden. Auch hierzu sind weitere Details in Anhang A zu finden.

Die für PM-IRRAS-Messungen in Frage kommenden Proben ließen sich mittels in Reflektion durchgeführten UV-NIR-Messungen vorab bewerten.

Gesputtertes Platin zeigt über das gesamte betrachtete Spektrum eine hohe Reflektivität, die derjenigen eines Goldspiegels nahekommmt.

Das Spektrum eines Si-Wafers mit nativem Oxid ist aufgrund dessen Absorptionsverhaltens stark von der SiO_2 -Schicht geprägt. Die Reflektivität stark ausgedünnter Pt-Schichten auf solch einem Si-Wafer mit nativem Oxid ist sehr ähnlich wie die eines unbeschichteten Si-Wafers. Das als vereinzelte Nanopartikel aufgebrachte Platin ist für diese Art der Spektroskopie fast „unsichtbar“. Eine unvollständig mit Pt-Nanopartikeln bedeckte SiO_2 -Schicht ist somit ein für PM-IRRAS nur schwer zugängliches System.

Wird zusätzlich zum nativen Oxid eine 50 nm dicke SiO_2 -Beschichtung aufgebracht, verändert diese das Reflektivitäts-Spektrum nur unwesentlich. Es ist somit davon auszugehen, dass das native Oxid selbst schon eine größere Schichtdicke aufweist.

6.2 Versuchsaufbau und Messtrategie

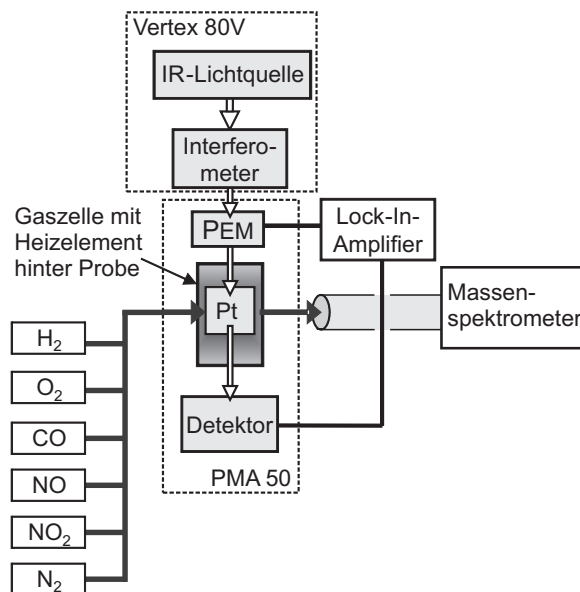


Abbildung 6.3: Schema des PM-IRRAS-Aufbaus.

Der Gesamtaufbau für die PM-IRRAS-Experimente ist in Abbildung 6.3 schematisch dargestellt. Zur Vereinfachung sind hierbei die für die elektrischen Messungen zusätzlich eingesetzten Gerätschaften nicht mit eingetragen. Ein Teil der PM-IRRAS-Messungen wurde mit einer schon bestehenden Messkammer von Thomas Bürgi durchgeführt. Die links in Abbildung 6.4 gezeigte Messkammer ist in [279] von Urakawa ausführlich beschrieben und für mehrere Publikationen [177, 176, 270, 280] genutzt. Im Design ist diese Messkammer darauf ausgelegt, aufgrund des kleinen Innenvolumens mit möglichst kurzen Spülzeiten auszukommen, so dass schnelle Gaswechsel möglich sind (bei 100 sccm Gasfluss sind ca. 20 s Spülzeit für einen nahezu vollständigen Gaswechsel nötig). Durch die kurzen Strecken zwischen der reflektierenden Probe und den IR-Fenstern kann ein relativ weit aufgefächerter Strahl und somit eine große Intensität verwendet werden, was für zeitlich hochaufgelöste Messungen von Vorteil ist. Zugleich bringt das sehr

kompakte Design jedoch auch Nachteile mit sich, die nachfolgend kurz beschrieben werden und zu einer kompletten Neukonstruktion der Messkammer führten.

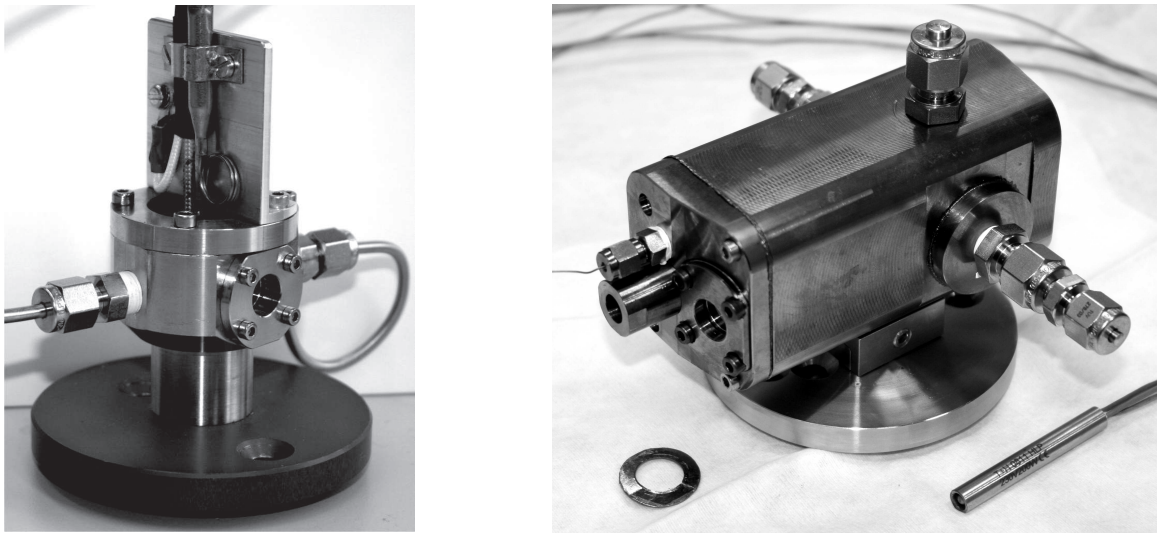


Abbildung 6.4: **Links:** Anfangs verwendete PM-IRRAS-Zelle. **Rechts:** Neu konstruierte Messzelle zur Kombination mehrerer Analysemethoden.

So können zum einen nur kleine Proben mit einer maximalen Größe von $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ verbaut werden, was nicht nur eine Einschränkung der Flexibilität darstellt, sondern beim verwendeten streifenden Einfall (der mittlere Einfallswinkel beträgt 10° zur Probenoberfläche, was ein Aspektverhältnis von ca. 1:6 bedeutet) auch nur einem Teil des Messstrahles auf die Probe treffen lässt. Der Spotdurchmesser auf der Probenoberfläche kann seitens des als Strahlenquelle dienenden Vertex 80V zwischen 0,6 mm und 6 mm variiert werden. Bei einem Spotdurchmesser von mehr als ca. $\frac{10}{6}$ mm (1,7 mm) trifft ein Teil des Lichts nicht mehr auf die Probenoberfläche, geht somit entweder für die Messung verloren oder führt durch Reflexionen am Probenhalter bzw. der Probenvorderkante zu störenden Interferenzen.

Desweiteren ist die Temperaturkontrolle der Kammer mit einer recht großen Unsicherheit behaftet, da das zur Regelung eingesetzte Thermoelement knapp neben der im Probenhalter verbauten Heizpatrone plaziert ist. Zudem ist der Probenhalter zusammen mit dem Kammerdeckel aus einem Stück gefertigt, was zu einer starken thermischen Ankopplung an die Umgebung führt. Wie durch Anlaufverfärbungen auf dem Probenhalter gut erkennbar ist, muss offenbar an der Probe ein starker Temperaturgradient anliegen.

Eine möglichst schnelle Ansprechzeit ist dadurch realisiert, dass die Probe sehr dicht vor dem Gaseingang der Kammer positioniert ist und somit das Kammervolumen für die Reaktionszeit der Messzelle weniger relevant ist.

Alle Messungen fanden bei Raumdruck statt, als Trägergas für die Testgase diente dabei Reinstickstoff der Reinheitsstufe 5.0.

Vor jeder Messreihe wurde die Probe in der Messkammer aufgeheizt und wechselnd oxidierender und reduzierender Atmosphäre ausgesetzt. Hierbei wurden der jeweiligen Probe angepasste Reinigungsschritte durchgeführt. Nanoporöse reine Platinoberflächen sollten keinen Temperaturen von über 350°C ausgesetzt werden, da die Proben ansonsten zu stark versintern. Rhodiumhaltige Nanopartikel müssen oberhalb von 400°C reduziert werden [9], da sie ansonsten weitgehend oxidiert vorliegen.

Um möglicherweise vorliegendes Pt-Oxid zu reduzieren, werden die Proben vor jeder Messung als letzter Präparationsschritt einer reduzierenden Atmosphäre von 3% H_2 ausgesetzt. Eine solche Behandlung kann verwendet werden, um durch Sauerstoff passivierte Platin-Nanopartikel wieder zu aktivieren [169].

6.3 Probencharakterisierung mittels REM und XPS

Zur belastbaren Interpretation der Adsorptionsexperimente ist eine gute Kenntnis der Probeneigenschaften nötig. Die Oberflächenmorphologie kann gut mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert werden. Um den Einfluss des Trägermaterials auf die Metallisierung zu erfassen kam Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) zum Einsatz. Neben der vorwiegend mittels REM betrachtaren Porosität kann mittels XPS auch der Einfluss des Trägermaterials auf die Platinschichten analysiert werden.

Die zur Qualitätskontrolle an allen Proben durchgeführten REM-Bilder und EDX-Analysen wurden zumeist eigenständig durchgeführt. Dabei wurde zuweilen auf die Erfahrung und Unterstützung von Stefan Hinderberger, Thorsten Reinhardt, Teresa Mordhorst, Jan Eiberger, Martin Streeb und Lars Epple dankbar zurückgegriffen. Die EBSD-Aufnahmen wurden von Stefan Hinderberger, die XPS-Messungen von Anne Andresen und Nils Salingue durchgeführt. Alle REM- und XPS-Messungen fanden in der zentralen Analytikabteilung der Robert Bosch GmbH statt.

Bei den XPS-Messungen wurden jeweils 1-2 Messstellen auf der Proben gesetzt. Die Spektren wurden mit monochromatisierter $\text{Al K}\alpha$ Röntgenstrahlung aufgenommen, der Durchmesser der analysierten Fläche beträgt ca. $100\ \mu\text{m}$. Das Signal stammt von der Probenoberfläche bis zu einer Tiefe von ca. $5\ \text{nm}$.

Tiefenprofile werden durch abwechselndes Sputtern mit Ar-Ionen und ESCA-Messen erstellt. Dabei ist die Sputterrate stark materialabhängig. Unter den hier verwendeten Parametern würde sie auf SiO_2 etwa $2\ \text{nm}/\text{min}$ betragen. Als Ergebnis erhält man die Elementzusammensetzung in Abhängigkeit von der Sputterzeit (Tiefe).

6.3.1 Kristallinität der Platinproben

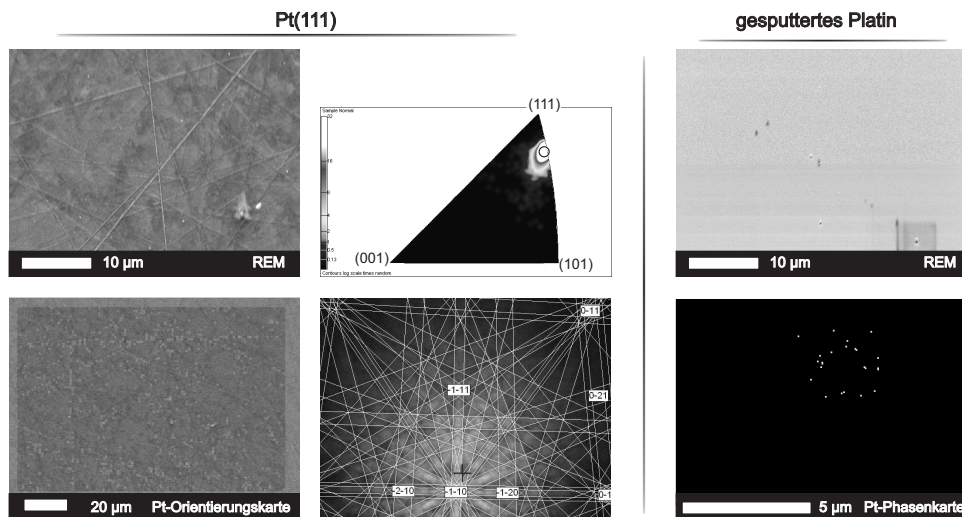


Abbildung 6.5: REM- und EBSD-Messungen an einem Platin-Einkristall in (111)-Orientierung (links) und an polykristallin gesputtertem Platin (rechts). Das polykristalline Platin weist eine sehr kleine Korngröße auf, da so gut wie keine monokristallinen Bereiche detektierbarer Größe auftreten. Der Einkristall zeigt die erwartete kubische Kristallstruktur und klare (111)-Orientierung.

Wie aus der REM- und EBSD-Analyse in Abbildung 6.5 hervorgeht, ist die Oberfläche des verwendeten Platin-Einkristalls nicht großflächig ideal glatt, sondern weist noch Stufen und Kanten

auf. Diese „großskaligen“ Unebenheiten sind jedoch weniger bedeutsam als die Oberflächenorientierung auf jeder Fläche. Aus dem Phasendiagramm geht hervor, dass das Platin nahezu vollständig in einer gleichförmigen Phase (fcc) mit gleichförmiger Orientierung vorliegt. Diese kann als (111)-Orientierung identifiziert werden. Das Beugungsbild (rechts unten im linken, zu Pt(111) gehörenden Bildteil) lässt ebenfalls auf eine (111)-dominierte Oberflächenorientierung schließen.

Im Gegensatz dazu zeigt eine auf ein Substrat aufgesputterte Platinoberfläche nahezu keine kristallinen Bereiche, die mittels EBSD detektiert werden können. Die einzelnen monokristallinen Körner müssen demnach entsprechend klein (wenige zehn nm im Durchmesser) sein.

6.3.2 Gesputterte polykristalline Platinoberflächen

Auch die polykristallin gesputterte Platinoberfläche ist weitgehend (111)-orientiert. Sie weist jedoch deutlich mehr Defekte und höher indizierte Facetten auf als die Oberfläche des Einkristalls.

Die gesputterten Platinoberflächen zeigen nach häufigem Aufheizen auf bis 400°C und wechselnder Gasumgebung eine sich verändernde Morphologie. Zudem können Kontaminationseffekte auftreten. Extreme Beispiele dieser Alterungserscheinungen sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Durch diese Analysen kann die Qualität der Proben beurteilt werden, so dass diese im Bedarfsfalls ausgewechselt werden konnten. Als Quelle der Siliziumdioxidkontamination konnten in den Gaszuleitungen verwendete Kugelsperrhähne identifiziert werden. Nach einem vollständigen Tausch der Hähne und der betroffenen Gasleitungen trat diese Kontamination nicht mehr auf.

Nach längeren Messreihen im anfänglich verwendeten PM-IRRAS-Aufbau nahm die (auch im IR-Signal erkennbare) Menge an SiO₂ derart zu, dass zunehmend weniger freiliegendes Platin zur Gasadsorption zur Verfügung stand. Dementsprechend ist auf stark SiO₂-kontaminierten Proben kaum noch CO- bzw. NO-Adsorption zu beobachten. Die XPS-Analyse einer derartig vorkontaminierten, auf einem Si-Wafer aufgesputterten Pt-Schicht ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Der Wafer besitzt eine native Schicht aus Siliziumoxid, auf die dann das Platin aufgebracht wurde.

Man erkennt im Tiefenprofil, dass der Siliziumgehalt von der Oberfläche her zunächst abnimmt und dann wieder ansteigt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Annahme, dass das an der Oberfläche detektierte Si zumindest teilweise nicht aus dem Substrat stammt, sondern nachträglich auf die Oberfläche gelangt ist. An der Oberfläche liegt ferner Silizium und Sauerstoff recht genau im Verhältnis 1:2 vor, was auf SiO₂ hindeutet. Das Sauerstoffsignal sinkt im Verlauf des Tiefenprofils ab, während das Siliziumsignal nach einem Minimum wieder ansteigt. Es wurde aber offenbar nicht ausreichend lange gesputtert, um vollständig durch die Platinschicht hindurch zu scannen.

Am Pt 4f-Peak erkennt man, dass an der Oberfläche ein anderer Bindungszustand vorliegt als in Richtung des Interfaces zum Substrat. Da die Kalibration der aufgenommenen Energieskala abhängig von der Probe ist, lässt sich die Peakverschiebung in zwei Weisen deuten: Ginge man davon aus, dass an der Oberfläche elementares Pt mit der Bindungsenergie 71,2 eV vorläge, wäre der in Richtung Interface ansteigende Bindungszustand bei ca. 72,2 eV. Andererseits sind die deutlich verschobenen Bindungsenergien im Platin an der Probenoberfläche mindestens zum Teil durch die geringere Koordinationszahl des Oberflächenplatins im Vergleich zum Bulkplatin erklärbar. Schon Pt(111) zeigt zwischen Oberfläche und Bulk einen Shift von fast 0,5 eV, Pt-Cluster wie etwas Pt₃ oder Pt₄ zeigen sogar über 1 eV geringere Bindungsenergien als diejenigen im Bulk [281]. Somit dürfte die vorliegende Probe eine große Rauheit aufweisen, vergleichbar mit den Proben von Ferri, Bürgi und Baiker [105], die diese Rauheit für ober-

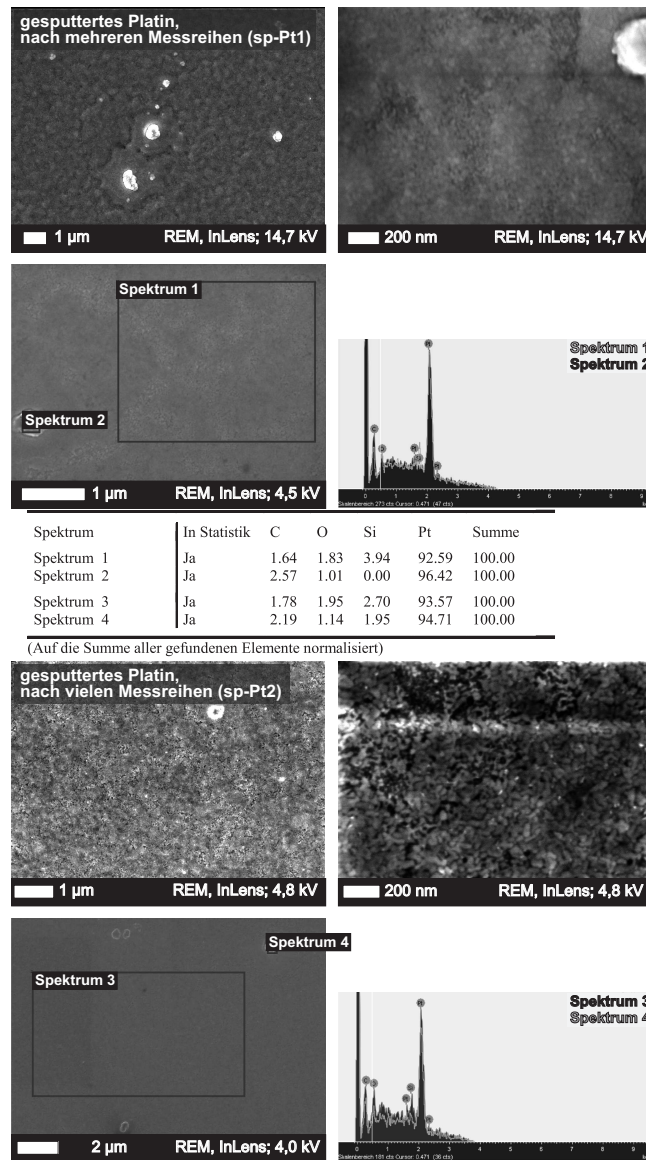


Abbildung 6.6: REM- und zugehörige EDX-Analysen von unterschiedlich stark gealterten gesputterten Pt-Oberflächen, aus dem nicht-kontaminationsfreien anfänglichen Versuchsaufbau. **Obere Bildhälfte:** nach mehreren Heizzyklen und PM-IRRAS-Messreihen vergrößert sich die ursprünglich deutlich feinere Körnung. Die hellen Partikel sind Si- oder SiO₂, vermutlich vom Brechen der Proben. **Untere Bildhälfte:** Nach einer großen Anzahl von Messreihen erscheint die Platinoberfläche zerrunzelt, eine flächige SiO₂-Kontamination ist erkennbar.

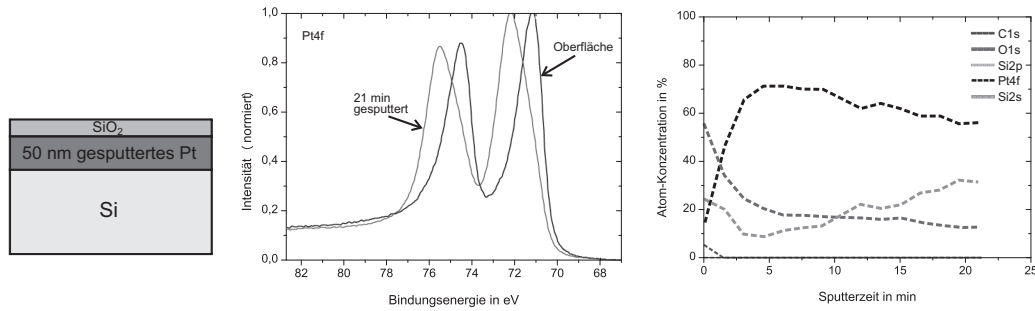


Abbildung 6.7: XPS-Analyse einer auf einem Si-Wafer aufgesputterten, 50 nm dicken Platinschicht. **Links:** Der Vergleich der Pt4f-Peaks am Anfang und Ende des aufgenommenen Tiefenprofils zeigt einen Energieshift von fast 1 eV. **Rechts:** Im Tiefenprofil ist an der Oberfläche Si und O im Verhältnis 1:2 erkennbar. Durch die alterungsbedingte Rauheit der Platinschicht sind die tieferliegenden Grenzschichten im Tiefenprofil verschmiert.

flächenverstärkte ATR-Spektroskopie nutzten. Leichte IR-Oberflächenverstärkung konnte auch an der vorliegenden Probe bei den PM-IRRAS-Messungen beobachtet werden. Somit ist es die plausible Interpretation davon auszugehen, dass die Verschiebung der Bindungsenergie durch die Morphologie der gealterten Pt-Schicht hervorgerufen wird und das Platin zumindest über den gesamten Messbereich hinweg elementar vorliegt. Da die Bindungsenergie nicht auf Platinsilizid hinweist und es unwahrscheinlich ist, dass Silizium elementar in Platin eindiffundiert, dürfte die Platinschicht derart zerklüftet sein, dass die Grenzfläche zwischen Platin und Silizium in einem durch abtragendes Sputtern erzeugten Tiefenprofil nicht mehr als scharfer Übergang erkennbar ist. Auch dies spricht für die starke Alterung der Probe, wie dies auch in der REM-Analyse in Abbildung 6.6 ersichtlich ist.

Wegen des Si-Substrats kann bei dieser Probe freilich nicht ausgeschlossen werden, dass die SiO₂-Bedeckung der Oberfläche durch Si-Diffusion aus dem Substrat verursacht wird. Diese Möglichkeit kann erst durch Messungen mit Si-freiem Substrat ausgeschlossen werden.

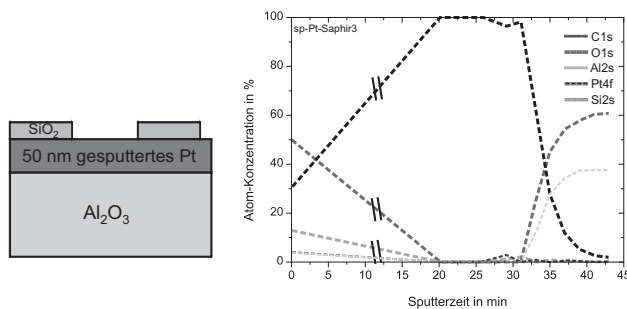


Abbildung 6.8: 50 nm polykristallines Platin, aufgesputtert auf Al₂O₃. Im Tiefenprofil der gealterten Probe ist die Grenzfläche zum Substrat klar erkennbar, wechselweise Eindiffusion ist nicht festzustellen. Das SiO₂ auf der Oberfläche muss externen Ursprungs sein. Zwischen 0 und 20 min erfolgte keine Messung.

Eine Vergleichsmessung an einer ebenso im anfänglichen Messaufbau gealterten Probe auf Saphirsubstrat (Al₂O₃) ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Die Probe wurde zunächst einem oxidierenden Ausheizen bei 500°C unterzogen und anschließend im PM-IRRAS vermessen. Dort war zunächst kaum Adsorption beobachtbar. Erst nach längerer CO-Beaufschlagung bei Temperaturen oberhalb von 150°C änderte sich dies.

Dies spricht dafür, dass entweder anfangs vorhandenes PtO_x zunächst zu Pt reduziert werden musste, oder erst ursprünglich vorhandener, die Adsorption blockierender Kohlenstoff beseitigt

werden musste.

Im Tiefenprofil ist keine Diffusion des Platins ins Al_2O_3 nachweisbar. Es ist nur ein Platin-Bindungszustand zu erkennen, allerdings ist an der Grenzfläche zum Substrat die Aussagekraft gering, da sich die Energiepeaks von Aluminium und Platin überlagern. An der Oberfläche liegen ca. 12 at.-% Si vor, die als SiO_2 gebunden sein dürften. Die Kohlenstoffbedeckung der Probe ist sehr gering, was für einen kontaminationsarmen Transfer zum XPS spricht. Da die nachgewiesene Menge von 50% Sauerstoff deutlich mehr als der im angenommenen SiO_2 gebundene Anteil ist, liegt weiterer Sauerstoff entweder elementar oder aber als PtO_x vor - PtO_x wäre bei Pt4f-Bindungsenergien von 73,5 eV bis 75 eV zu finden. Da für die Aufnahme von Tiefenprofilen die spektrale Auflösung geringer angesetzt wird, ist im XPS-Signal kein starker Hinweis auf Platinoxide zu finden. Allerdings wäre es hier schon ausreichend, wenn ca. ein Viertel des Platins als Pt_x (mit $x = 1, 2$) vorliegen würde.

Weitere Experimente zur Platinoxidation wurden an nanoporösen Pt-Schichten durchgeführt. Aufgrund der deutlich vergrößerten Oberfläche sind solche Effekte hier besser nachweisbar.

Da die Al_2O_3 -Probe eine geringere Anzahl von Messzyklen im PM-IRRAS durchlief, sind die Alterungs- und Kontaminationseffekte weniger stark ausgeprägt als bei der Probe auf Si-Substrat. Dennoch ist auch hier eine merkliche Menge SiO_2 vorhanden.

Aus diesem Grund wurde der Messaufbau nach Auffinden der Swagelok-Kugelsperrhähne als die Kontaminationsquelle umgebaut. Die anschließend noch in geringem Maß auftretenden SiO_2 -Spuren auf den Probenoberflächen beeinträchtigten die Messungen und die Oberflächenreaktionen nicht. Dennoch wurden die Proben regelmäßig ausgetauscht, um größere Akkumulation zu vermeiden.

6.3.3 Nanoporöse Platinschichten

Die nasschemisch aufgetragenen nanoporösen Platinschichten wurden ebenfalls sowohl auf Siliziumdioxid (natives SiO_2 auf Si-Wafer) und auf Aluminiumoxid (Saphirplättchen) durch Spincoating aufgetragen und analysiert. Zudem wurden mittels Femtojet auch ChemFETs mit nanoporösem Pt beschichtet. Diese besitzen jeweils entweder SiO_2 oder Al_2O_3 als oberste Schicht des Gate-Dielektrikums. Einige REM-Analysen sind exemplarisch in Abbildung 6.9 dargestellt. Die per Spincoating und die mittels Femtojet hergestellten nanoporösen Pt-Schichten zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit identische Morphologie. Dies gilt sowohl für SiO_2 - als auch für Al_2O_3 -Oberflächen.

Die feinporösen Platinschichten sind lediglich bis zu Temperaturen unterhalb von ca. 400°C stabil. Bei höheren Temperaturen beginnen die nur wenige bis einige zig Nanometer großen Partikel zu größeren Verbänden zu versintern. Je nach Schichtdicke und Temperatur bilden sich nun perkolierende Schichten mit vereinzelt Löchern oder nicht-zusammenhängende Pt-„Tröpfchen“. Für die für in-situ-Messungen verwendeten ChemFets waren kurzzeitig hohe Präparationstemperaturen von ca. 600°C unumgänglich, um die Chips auf Keramikträgern hochtemperaturbeständig aufzufügen. Darum wurden die für direkte Vergleichsmessungen verwendeten großflächigen Proben ebenfalls einer Phase erhöhter Temperatur ausgesetzt, so dass zumindest davon ausgegangen werden kann, dass jeweils die extrem kleinvolumigen Partikel mit vielen niederkoordinierten Pt-Atomen zu größeren Verbänden versintert sind.

Mit unterschiedlicher Platinmenge schleuderbeschichtete Si-Waferstücke wurden jeweils in oxidierender Atmosphäre bei 500°C ausgeheizt. Die in Abbildung 6.10 dargestellten XPS-Analysen an drei Proben unterschiedlicher Bedeckung (A1-A5) zeigen, dass ein Teil des Platins in oxidierter Form vorliegt. A1 ist hier die Probe größter Bedeckung, für die Beschichtung der weiteren Proben (A4 und A5) wurde die zur Beschichtung verwendete kolloidale Lösung jeweils ca. im Verhältnis 1:3 mit Lösungsmittel weiter verdünnt. Dies resultiert v.a. im Falle von A5 in einer

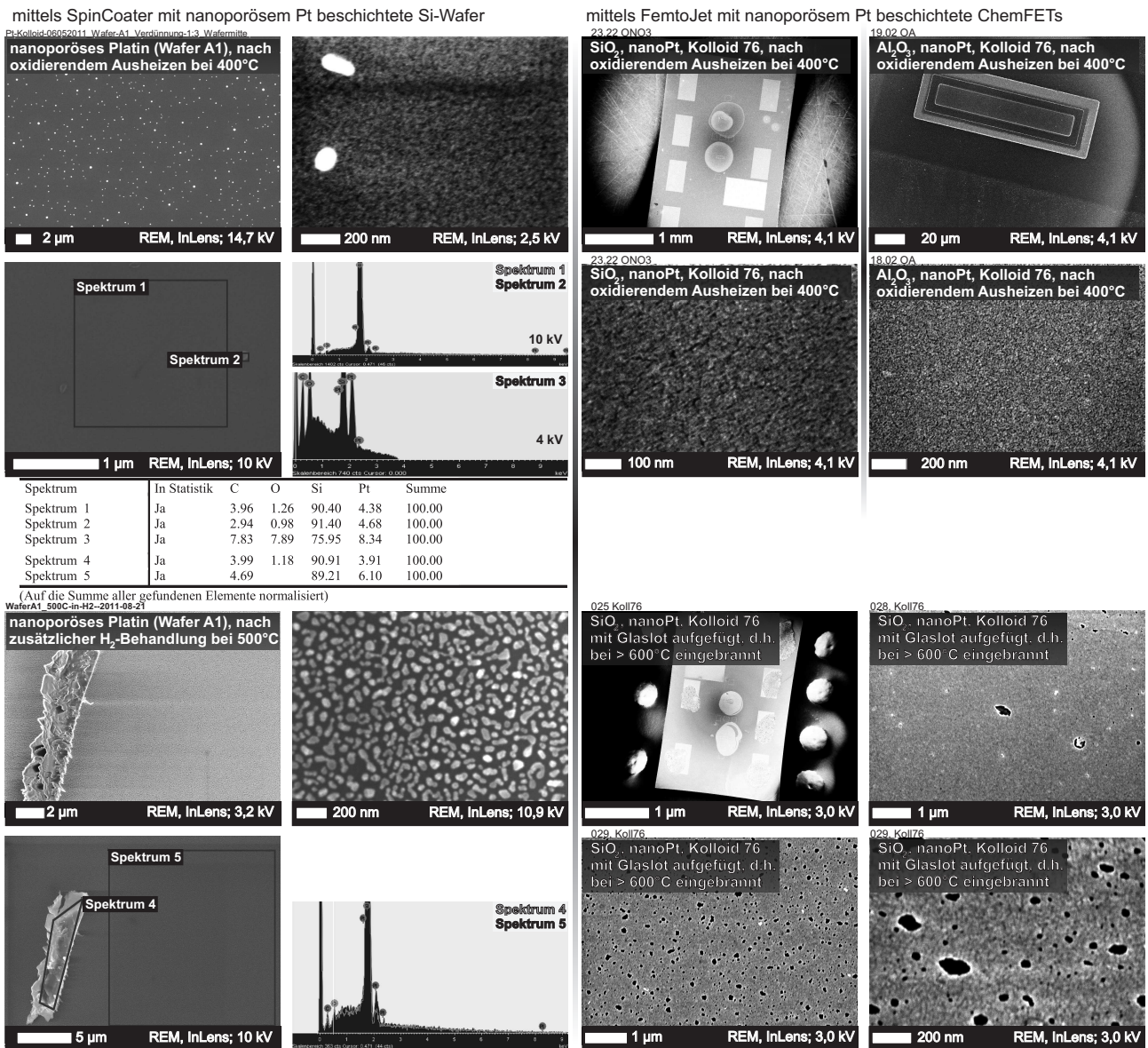


Abbildung 6.9: REM-Analysen verschiedener mit nanoporösem Platin beschichteter Proben. **Linke Hälfte:** Mittels Spincoating beschichtete Si-Wafer. Während Ausheizen bei 400°C zu feinporösen Schichten führt, bewirkt eine zusätzliche Behandlung bei 500°C in H₂-haltiger Atmosphäre ein Zusammenlaufen des Platins zu größeren Tröpfchen. Die EDX-Analyse mit geringerer Beschleunigungsspannung (geringere Eindringtiefe des Elektronenstrahls) verdeutlicht die geringe Schichtdicke des Platins. **Rechte Hälfte:** Mittels Femtojet beschichtete ChemFET-Gates. Die Feinstruktur der Pt-Schicht auf SiO₂- und auch auf Al₂O₃-Gatedielektrika ist sehr ähnlich zu derjenigen auf dem Si-Wafer. Das Einbrennen des Glaslots zur Befestigung des Chips auf dem Keramikträger führt zum Versintern der Pt-Schicht und einem Verlust der Feinstruktur.

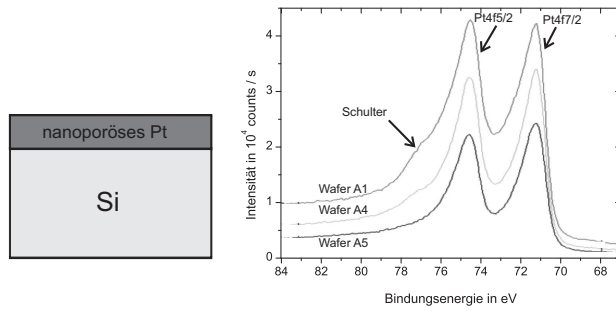


Abbildung 6.10: Vergleichende XPS-Oberflächenanalyse von nanoporösen Pt-Schichten auf Si-Wafern, die durch Spincoating mit unterschiedlich stark verdünnter kolloidaler Lösung erzeugt wurden (A1: Ursprungslösung; A4: Verdünnung 1:3; A5: Verdünnung 1:10). Die Schulter in der Bindungsenergie deutet auf Pt-Oxid hin.

sehr geringen Bedeckung des Substrats mit Pt-Partikeln.

Bei den Proben A1 und etwas weniger ausgeprägt A4 erkennt man deutlich, dass das Pt in mindestens 2 Bindungszuständen vorliegt (erkennbar an der Schulter im Pt $4f_{5/2}$ -Peak). Da Pt eine Dublett-Struktur aufweist, lässt sich nicht exakt bestimmen, bei welcher Bindungsenergie der verschobene Pt $4f_{7/2}$ -Peak liegt. Vermutlich liegt er im Bereich zwischen 73 und 75 eV. In diesem Energiebereich liegen u.a. auch Pt-Oxide, PtO_2 etwa zeigt einen Versatz in der Bindungsenergie von ca. 3 eV gegenüber elementarem Pt [169]. Somit dürfte es sich um ein Pt-Oberflächenoxid handeln. Das den Großteil des Platins ausmachende Volumenmaterial (Zustand bei ca. 71.3 eV für den Pt $4f_{7/2}$ -Peak) liegt dagegen elementar vor.

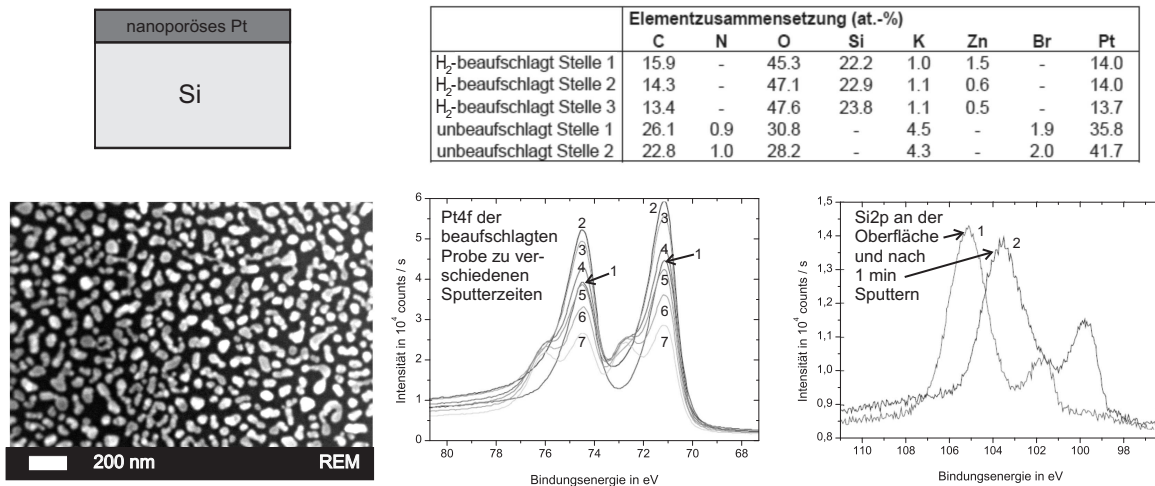


Abbildung 6.11: XPS-Detailanalyse einer weiteren Pt-beschichteten A1-Probe in verschiedenen Sputtertiefen. Diese wurde zusätzlich bei 500°C in der Messkammer in H₂-Atmosphäre reduziert. Die in der oben dargestellten Tabelle sind die Elementanalyse einer ursprünglichen A1-Probe und einer A1-Probe nach H₂-Beaufschlagung in der Messkammer dargestellt. Neben der Bildung von PtSi tiefer in der Probe ist zudem ein veränderter Si-Bindungszustand direkt an der Oberfläche (1) gegenüber dem Silizium tiefer in der Probe (2) erkennbar.

Ein weiteres Stück der A1-Probe wurde zusätzlich in der PM-IRRAS-Messkammer bei 500°C einer vierstündigen reduzierenden Behandlung in H₂-Atmosphäre unterzogen. Die XPS-Analyse ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Der Transfer der Probe erfolgte in Raumluft.

Die Energieskala ist auf Pt $4f_{7/2}$ im elementarem Pt (71,2 eV) nach einer Sputterzeit von 1 min normiert.

Nach dieser Behandlung ist an der Probenoberfläche kein Platinoxid mehr festzustellen. Da

die Behandlung noch im alten Versuchsaufbau erfolgte, ist wieder eine SiO_2 -Kontamination der Oberfläche festzustellen. Das Si an der Oberfläche und im Substrat sind deutlich verschieden, die Hauptkomponente der Si-Peaks liegt direkt an der Oberfläche bei extrem hohen Werten (Si 2p bei ca. 105,2 eV). Dieser hohe Wert spräche für Si in einer hohen Oxidationsstufe, höher noch als im nativen SiO_2 , von dem der Messwert nach 1 min Sputterzeit stammt.

Ein ähnlicher Effekt wurde von Mulla et al. bei Platin festgestellt: „For the H_2 -treated samples, the Pt 4d and 4f peaks were observed at higher binding energies compared with the respective Pt0 values of 314,2 eV and 71,1 eV reported for Pt foils. Such shifts toward high binding energies have been reported for Pt supported on alumina“ [169].

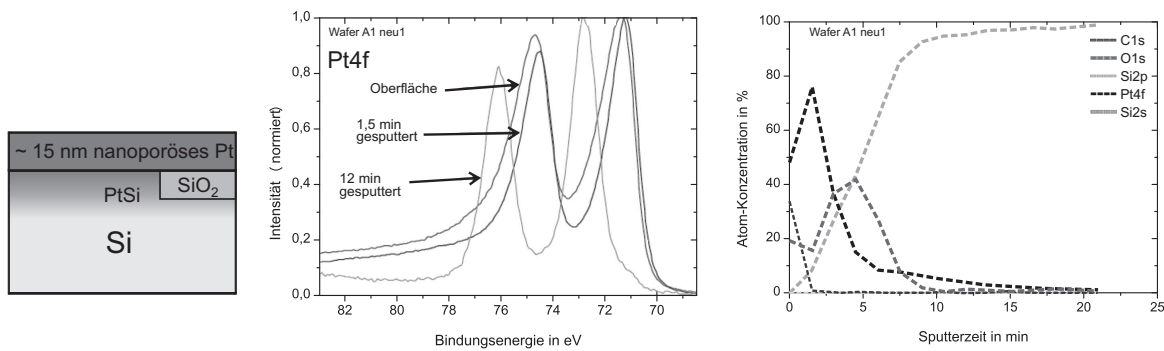


Abbildung 6.12: XPS-Tiefenprofil der Pt-beschichteten A1-Probe. Es ist Diffusion des Platins durch das native SiO_2 hindurch in den Si-Wafer und die Bildung von Platinsilizid erkennbar.

Direkt an der Oberfläche ist nur ein Zustand im Pt zu erkennen. Mit zunehmender Sputterzeit zeigt sich ein weiterer Zustand bei ca. 72,8 eV. Diese Peaklage würde eher zu $\text{PtSi}/\text{Pt}_2\text{Si}$ oder $\text{Pt}(\text{OH})_2$ passen als zu Pt-Oxid.

Im in Abbildung 6.12 dargestellten XPS-Tiefenprofil einer direkt nach dem oxidierenden 500°C -Ausheizen vermessenen A1-Probe wird die Diffusion des Platins durch die native SiO_2 -Schicht hindurch in den Si-Wafer deutlich. Es ist zwar keine starke Bildung von Platinoxid zu beobachten, jedoch ist zumindest eine leichte Schulter im Pt 4f-Oberflächenspektrum erkennbar.

Da die Peaks an der Oberfläche breiter sind als nach dem ersten Sputterschritt, wurde auf den Pt $4f_{7/2}$ -Peak nach 1,5 min energiereferenziert. Dieser wurde auf 71,2 eV gesetzt. Der weitere Bindungszustand, der in Richtung des Interfaces zum Substrat ansteigt, liegt dann bei ca. 72,8 eV, was konsistent mit der Annahme der PtSi -Bildung ist.

Da die einzigen nach 12 min Sputterzeit nachgewiesenen Elemente Pt und Si sind, kann die Annahme als bewiesen betrachtet werden.

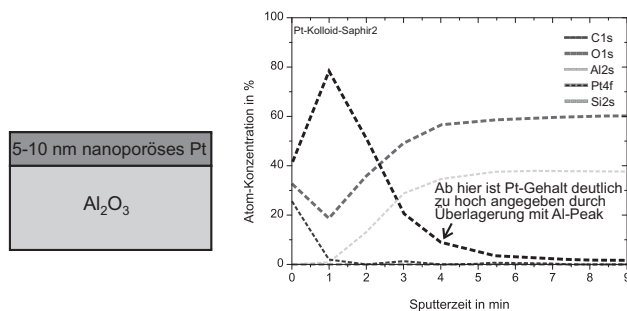


Abbildung 6.13: XPS-Tiefenprofil einer mit nanoporösem Pt beschichteten Al_2O_3 -Probe. Durch die Peaküberlagerung von Al und Pt ist die Auswertung des Pt-Peaks bei geringen Pt-Konzentrationen erschwert.

Als Vergleich ist in Abbildung 6.13 das XPS-Tiefenprofil eines mit der selben kolloidalen Pt-Lösung beschichteten Saphirplättchens zu sehen. Auch diese Probe wurde oxidierend bei 500°C ausgeheizt. Es ist keine Pt-Diffusion ins Al_2O_3 nachweisbar.

Man erkennt im Tiefenprofil nur einen Pt-Bindungszustand, wobei am Interface zum Substrat eine Aussage über Bindungszustände durch die Peak-Überlagerung mit Al erschwert wird. Es ist kein Silizium auf der Probe nachweisbar.

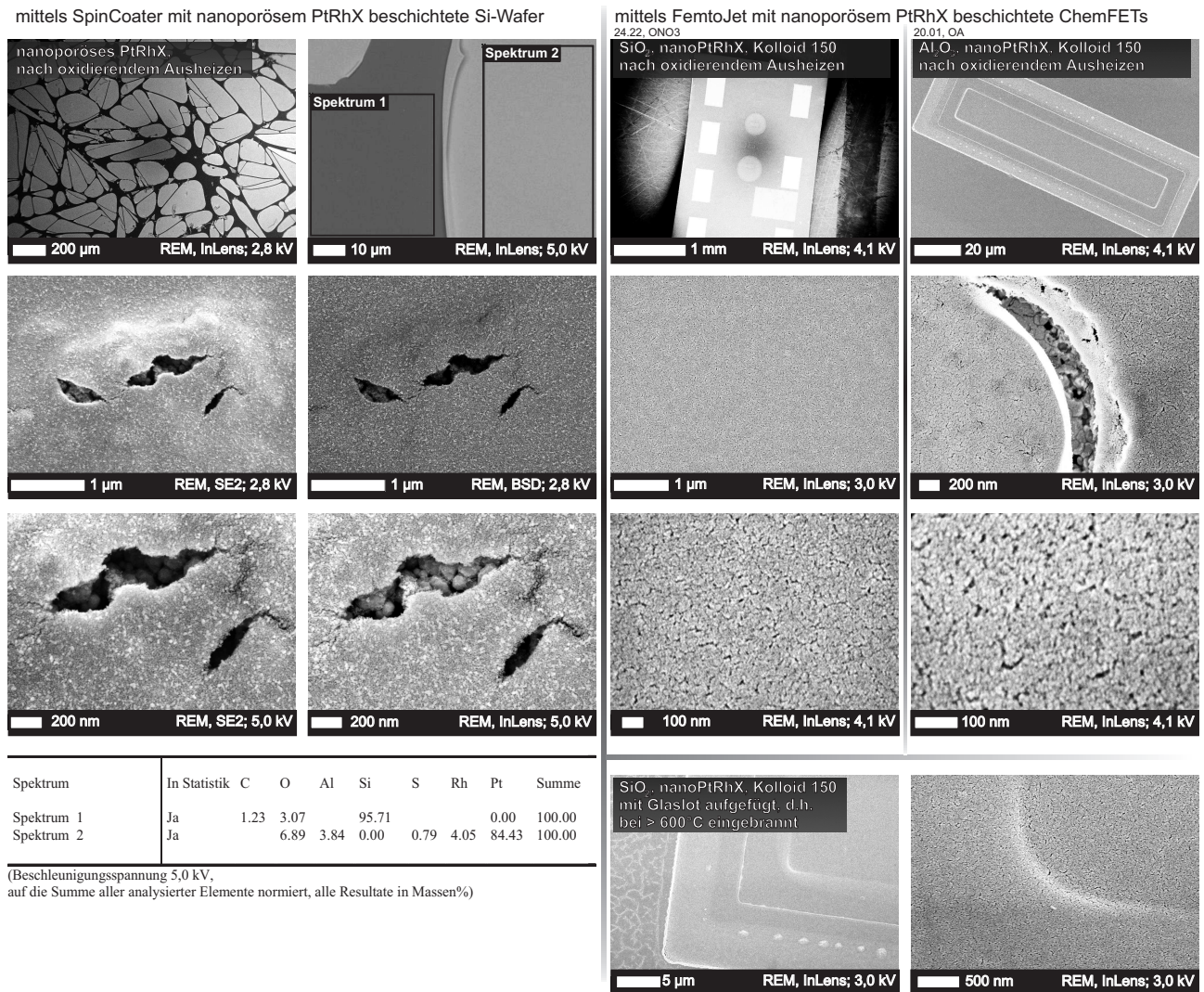


Abbildung 6.14: REM-Analysen von mit PtRhX-Lösung K150 beschichteten Proben. **Linke Hälfte:** Schleuderbeschichteter Si-Wafer. Die bei beiden Beschichtungsverfahren jeweils resultierenden feinkörnigen Oberflächen sind gut miteinander vergleichbar. **Rechte Hälfte:** Tröpfchenbeschichtete ChemFET-Gates (links mit SiO_2 -Dielektrikum, rechts mit Al_2O_3).

Da der $\text{Al}2p$ -Peak bei ca. 75 eV mit den Peaks von $\text{Pt}4f_{5/2}$ und $\text{Pt}4f_{7/2}$ überlagert ist [169], lässt sich nicht mit abschließender Gewissheit die Bildung von Platinaluminat ausschließen. Allerdings gibt es keine Hinweise für einen solchen Prozess im betrachteten Temperaturbereich und bei XPS-Studien an nanoporösen $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren [282], [169] wurde ebenfalls keine derartige Verbindung gefunden. Bei einem Stichversuch bei wesentlich höheren Temperaturen von ca. 1500°C und H_2 -Atmosphäre wurde beobachtet, dass das Platin aus einer 50 nm dicken gesputterten Schicht nahezu vollständig in das als Substrat dienende Saphirplättchen eindiffundiert. Dabei dürfte das Platin als Katalysator die teilweise Reduktion des Al_2O_3 zu Al durch Wasserstoff bewirken. Da Aluminium bei diesen hohen Temperaturen flüssig vorliegt, kann das

Platin eindiffundieren.

Dieser Prozess scheint bei den vorliegenden deutlich niedrigeren Temperaturen allerdings ausgeschlossen.

Dagegen scheint Rh in Al_2O_3 eindiffundieren zu können; unklar bleibt hier die Bildung von Rhodiumaluminat [283].

6.3.4 Nanoporöse Platin-Rhodiumsichten

Um hochtemperaturstabile katalytische Beschichtungen mit verbesserten ChemFET-Sigaleigenschaften zu erhalten, wurden umfangreiche Tests mit verschiedenen Materialkombinationen durchgeführt. Eine in dieser Arbeit betrachtete Variante ist die Kombination von Platin und Rhodium. Diese beiden Metalle ergänzen sich in sofern vorteilhaft, dass sie die selbe Gitterkonfiguration mit ähnlichen Abständen aufweisen und somit gut mischbar sind. Ausserdem können sie bei unterschiedlichen, jedoch nicht zu weit auseinander liegenden chemischen Potenzialen oxidiert werden.

Platin und Rhodium bilden gemeinsam einen „atmenden“ Katalysator, der je nach Umgebungsluftatmosphäre eine entweder Pt- oder Rh-terminierte Oberfläche aufweisen kann.

Zur Verbesserung der Stabilität gegen Versintern bei hohen Temperaturen wurde zusätzlich ein geringer Anteil eines Oxidbildners X aus der dritten oder vierten Hauptgruppe beigemischt. Dieser hemmt als X-Oxidcluster auf der Oberfläche der PtRh-Nanopartikel deren morphologische Veränderung.

In den Abbildungen 6.14 bis 6.16 sind REM-Aufnahmen dreier ausgewählter, mit auf unterschiedliche Weise synthetisierten PtRhX-Lösungen hergestellten Probenreihen dargestellt. Auch hier wurde ein System gesucht, das eine gute Vergleichbarkeit der großflächig beschichteten Spincoating-Proben und der Femtojet-beschichteten ChemFET-Gates ermöglicht. Dies ist bei den drei dargestellten Synthesen weitgehend der Fall.

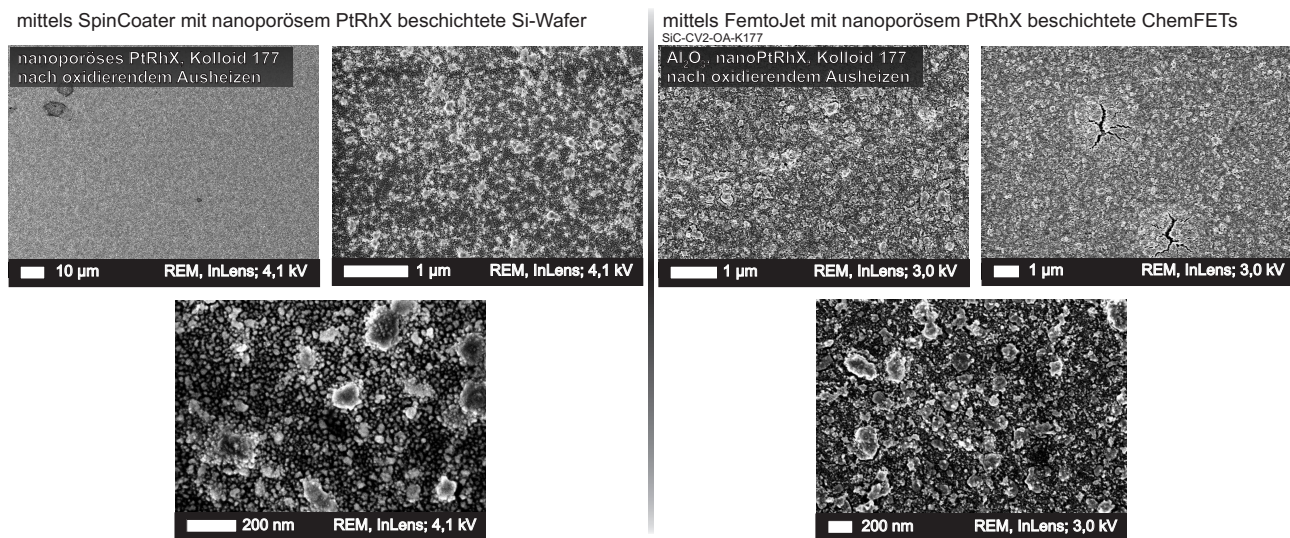


Abbildung 6.15: REM-Analysen von mit PtRhX-Lösung K177 beschichteten Proben. **Links:** mit Spincoating beschichteter Si-Wafer. **Rechts:** Mit Femtojet beschichtetes Al_2O_3 -ChemFET-Gate. Bzgl. Schichtzusammenhang und Vergleichbarkeit zwischen den beiden Beschichtungsmethoden ist eine deutliche Verbesserung zu erkennen. Dafür streut die Partikelgröße innerhalb der Beschichtung stark.

In den Aufnahmen in Abbildung 6.14 mit der Beschichtungslösung K150 ist gut erkennbar, dass sowohl auf dem Si-Wafer als auch auf beiden Arten (SiO_2 - und Al_2O_3 -Oberfläche) der

ChemFET-Gates eine feinkörnige Schicht besteht. Durch die Aufnahme des selben Oberflächenausschnitts mit verschiedenen REM-Detektoren lassen sich Verschiedene Aspekte der Oberflächenzusammensetzung und -morphologie deutlich machen. Hier ist vor allem der InLens-Detektor vorteilhaft, in dessen Signal sowohl Rückstreu- als auch Sekundärelektronen berücksichtigt werden. Der Sekundärelektronendetektor (SE2) ist stärker morphologiesensitiv, der Rückstreudetektor (BSD) ist sensitiver auf Materialunterschiede. An Stellen, an denen die Metallschicht Risse zeigt, wird die homogene Körnung der Beschichtung mit einer Partikelgröße von ca. 50 – 100 nm sichtbar. Die Schleuderbeschichtung resultiert allerdings in einer teilweise durch Schrumpfung aufgerissenen Schicht mit aufgerollten Rändern, unter der das Substrat zutage tritt. Für die meisten durchgeführten Experimente ist dies jedoch unerheblich, da die zusammenhängenden Bereiche von hinreichender Größe sind. Lediglich wenn die gesamte Metallschicht elektrisch ankontaktiert werden soll, ist diese Rissigkeit von Belang.

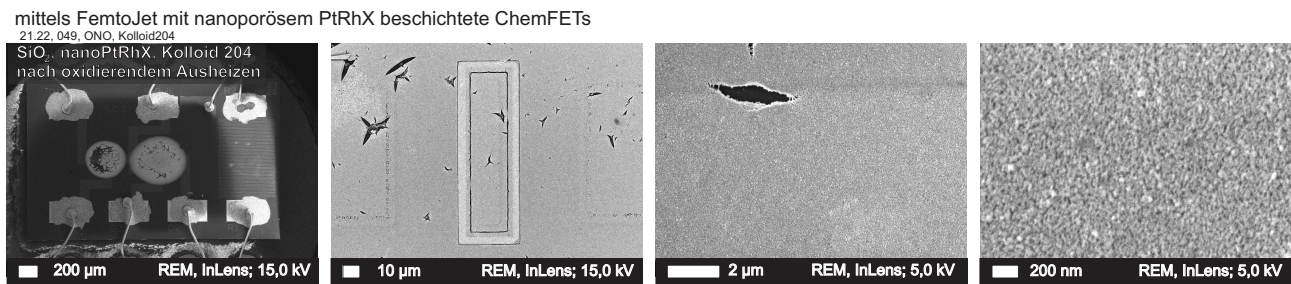


Abbildung 6.16: REM-Analysen eines mit PtRhX-Lösung K204 beschichteten SiO₂-ChemFETs. Die Partikel sind weitgehend von gleicher Größe, sie erscheinen gut miteinander in Kontakt zu stehen und die Rissigkeit ist tolerierbar.

In Abbildung 6.15 sind aus einer weiteren erfolgreichen Lösungssynthese resultierende REM-Aufnahmen dargestellt. Die Rissigkeit tritt bei der Schleuderbeschichtung nicht mehr auf, und die beiden Beschichtungsarten zeigen weitgehend identische Ergebnisse. Allerdings ist die Oberfläche anders als bei K150 deutlich rauher und die Partikelgröße innerhalb der Schicht variiert stark. Die einzelnen Partikel erscheinen weniger gut miteinander verbunden. Dies äußert sich in einer relativ schlechten Kontaktierbarkeit dieser Beschichtung, was in ChemFET-Signalen geringer Güte resultiert.

Vom vielversprechendsten Ansatz K204 ist in Abbildung 6.16 lediglich die Femtojet-Beschichtung dargestellt. Die Spincoating-Beschichtung ist nahezu identisch. Die Schicht weist eine gute Homogenität und nur wenige Risse auf. Die Partikel sind als einzelne Körner erhalten geblieben, haben aber guten Kontakt miteinander, was auf eine direkte (elektrisch leitfähige) und mechanisch stabile Verbindung schließen lässt. Durch den Zusammenhalt der Partikel kommt es als Trade-Off während des Ausheizens zu Schrumpfungsrissen innerhalb der Schicht. Diese sind allerdings nicht derart stark ausgeprägt, als dass es zu die elektrische Leitfähigkeit beeinträchtigenden Abrissen kommen würde.

In den in Abbildung 6.17 dargestellten XPS-Tiefenprofilen ist erkennbar, dass die Schleuderbeschichtung hier i.A. zu dünneren Schichten führt. Dies ist durchaus wünschenswert, um mittels PM-IRRAS möglichst die gesamte Schicht und somit auch den Bereich der Dreiphasengrenze zwischen Gasumgebung, Metallisierung und Substrat erfassen zu können.

6.3.5 Zusammenfassung

Als für die weiteren Experimente geeignete Proben kommen (111)Einkristalle aus Platin bzw. 80 at% Pt und 20 at% Rh zum Einsatz, sowie gesputterte, polykristalline Pt-Schichten, nanoporöse Pt-Schichten und nanoporöse PtRhX-Schichten. Alle diese Systeme wurden hinreichend

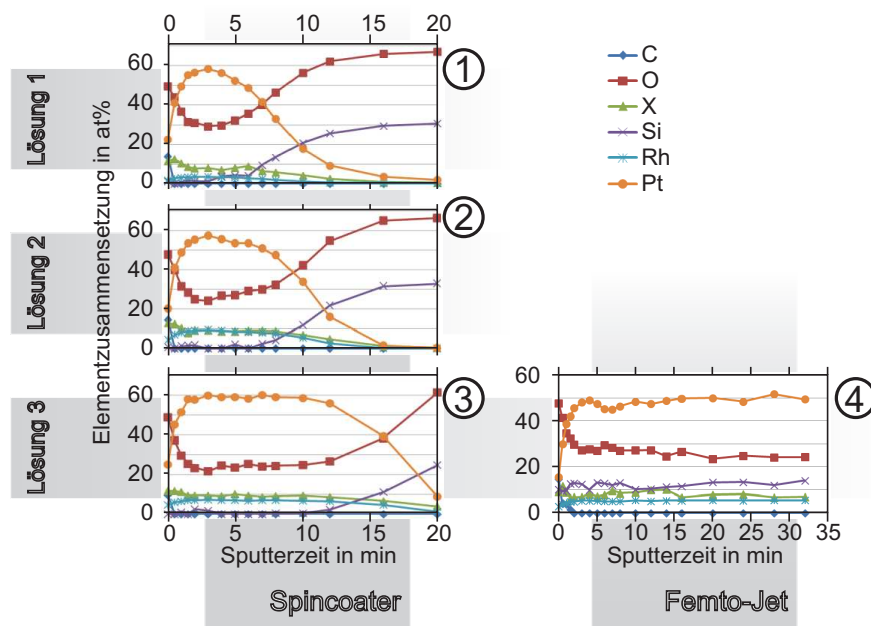


Abbildung 6.17: XPS-Tiefenprofile der nanoporösen PtRhX-Partikelschichten:

- 1) Koll. Lösung 1 (177), spincoating, Schichtdicke ca. 20–35 nm
- 2) Koll. Lösung 2 (194), spincoating, Schichtdicke ca. 30–50 nm
- 3) Koll. Lösung 3 (204), spincoating, Schichtdicke ca. 40–80 nm
- 4) Koll. Lösung 3 (204), FemtoJet auf ChemFET, Schichtdicke > 80 nm

voranalysiert und der Präparationsprozess wurde den jeweils an die Proben gestellten Anforderungen angepasst. Mit den auf diesem Wege gefundenen Beschichtungsparametern können die erwünschten Schichten reproduzierbar hergestellt werden.

Ferner konnte durch die REM- und XPS-Analysen eine Kontaminationsquelle im Messaufbau aufgefunden und eliminiert werden.

Auf Siliziumwafern (mit und ohne nativem Siliziumoxid) bildet sich durch Eindiffusion aus der darüberliegenden Pt-Schicht über einen weiten Grenzbereich Platinsilizid. Eine wenige Nanometer dicke native SiO_2 -Schicht wirkt hier nicht als hinreichende Diffusionsbarriere.

Auf Al_2O_3 ist keine Pt-Eindiffusion feststellbar. Platin und Aluminium sind mittels XPS zueinander schwerer aufzulösen. Darum kann die Eindiffusion und Aluminatbildung nicht abschließend ausgeschlossen werden, erscheint jedoch aufgrund der Literaturbetrachtungen als wenig wahrscheinlich.

Der Einfluss der Präparation wird u.a. dadurch deutlich, dass bei nanoporösem Pt unter oxidierenden Bedingungen bei 450 – 500°C augenscheinlich oberflächlich Platinoxid gebildet wird. Durch die REM- und XPS-Analysen konnten geeignete Rhodium-haltige Synthesen ausgewählt und die Beschichtungsparameter auf die gewünschten Schichteigenschaften (Homogenität, Porosität, Partikelgröße und Schichtdicke) hin optimiert werden.

Kapitel 7

Messungen mittels PM-IRRAS

Ein wesentlicher Aspekt zur tiefergehenden Analyse der signalrelevanten (elektro)chemischen Prozesse ist die in Abschnitt 4.2 beschriebene in-situ-Messmethode PM-IRRAS. Für diese IR-Methode werden idealerweise Proben benötigt, die ca. 1 cm^2 Fläche aufweisen. In diesem Kapitel werden umfangreiche PM-IRRAS-Messungen an Proben von fortschreitend gesteigerter Komplexität dargestellt und die daraus abgeleiteten Ergebnisse diskutiert. Dabei steht zunächst die Identifikation von adsorbierten NO-, NO₂-, und CO- Spezies im Vordergrund. Es werden die verschiedenen auf den jeweiligen Oberflächen vorhandenen Adsorptionsplätze spektroskopisch charakterisiert und die Veränderung der Adsorbate in Abhängigkeit von Zeit und Umgebungsbedingungen analysiert. Hieraus wird eine qualitative Modellvorstellung der Oberflächenvorgänge abgeleitet.

Zunächst werden in Abschnitt 7.1 Messungen an polykristallin gesputtertem Platin präsentiert. Dabei werden zunächst aus der Literatur bekannte Ergebnisse [109, 273, 274], bzgl. CO-Adsorption und -Oxidation reproduziert. Die Übereinstimmung schafft ein belastbares Bewertungskriterium für die selbst aufgebaute Versuchsanordnung. Darauf aufbauend werden weitere, umfangreiche Messreihen mit Stickoxiden durchgeführt.

In Abschnitt 7.2 und 7.3 folgen darauf Untersuchungen auf Platin- bzw. auf Platin-Rhodium-Einkristallen.

Daran anschließend werden die Ergebnisse von Untersuchungen auf nanoporösen Platinschichten in Abschnitt 7.4 und auf nanoporösen Platin-Rhodium-Schichten in Abschnitt 7.5 präsentiert.

CO adsorbiert on-top und verbrückt auf Pt bzw. PtO_x. Die von NO eingenommenen Adsorptionspositionen on-top und verbrückt auf Steps werden analysiert; Muldenplätze (hcp/fcc) sind aufgrund der geringen IR-Signalintensität nur bedingt charakterisierbar. Eine adsorbierte NO₂-Spezies kann auf SiO₂-haltigen Pt-Oberflächen nachgewiesen werden.

Die aus den IR-Spektren ausgelesenen Absorptionsintensitäten sind noch nicht mit Übergangsdipolmomenten verrechnet, weswegen die Bedeckungsgrade verschiedener IR-aktiver Moleküle nicht direkt quantitativ miteinander vergleichbar sind.

Die kompetitive Adsorption zw. NO_x, CO und O₂, und deren zeitliche Entwicklung wird beobachtet. Bei NO_x-Experimenten gelegentlich noch in Spuren vorhandenes Rest-CO tritt z.T. auf PtO_x und nicht immer auf Pt in Erscheinung. In Anwesenheit von adsorbiertem Sauerstoff ist NO (fast) nur on-top adsorbiert. Unter Anwesenheit von H₂ tritt die fcc-Position verstärkt auf. Auftretende Messartefakte und passivierte Proben werden durch Berücksichtigung der REM- und XPS-Analysen in Kapitel 6 verständlich. Auf in Abschnitt 7.1.4 untersuchten partiell SiO₂-bedeckten Pt-Oberflächen ist der SiO₂-Anstieg quantitativ messbar und dadurch der Einfluss auf die Gasadsorption gut bestimmbar. Es zeigt sich, dass die CO-Adsorption robuster bzw. noch bei geringen Bedeckungen besser beobachtbar ist als die NO-Adsorption.

Da PM-IRRAS schichtdickensensitiv ist, unterscheidet sich das Adsorbatsignal auf Bulkmaterial von demjenigen auf verschiedenen dünnen Schichten. Erst wenn der streifend einfallende IR-Strahl die Metallschicht nicht mehr zumindest teilweise durchdringt, zeigt die beschichtete Probe das selbe Reflektionsverhalten wie eine massive Probe. Zudem können raue Metalloberflächen Resonanzeffekte verursachen. Während bei hinreichender Schichtdicke und glatter Oberfläche Adsorbatschwingungen als klare, Lorentz-förmige Peaks zu erkennen sind, werden bei diesen bei dünnen und rauen Oberflächen z.T. zu Oszillationen bzw. Dips mit eingeschränkter Nachweisbarkeit.

Um den Einfluss von elektrischem Potenzial in der am ChemFET herrschenden Größe auf Adsorbat und PM-IRRAS-Signal zu überprüfen, wurde eine nanoporöse PtRhX-Probe elektrisch ankontaktiert vermessen; diese in Abschnitt 7.6 dargestellten Ergebnisse liefern weitere Einsichten, inwiefern eine durch die Gasumgebung hervorgerufene Veränderung der Elektronendichte der Oberfläche signalgebend wirken kann.

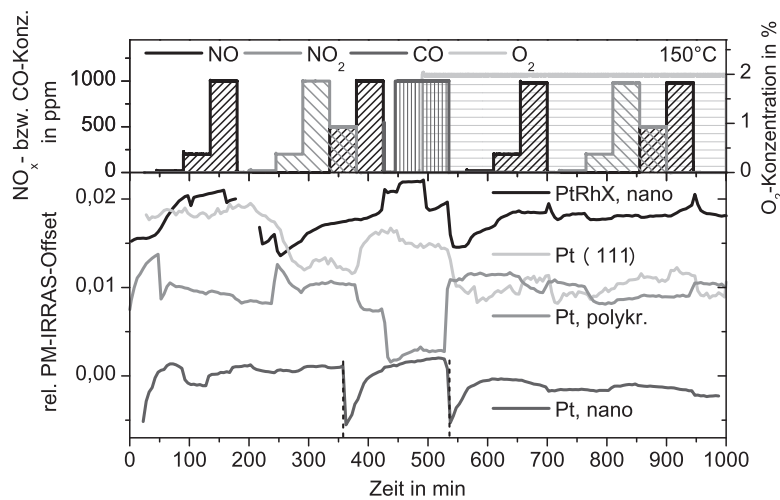


Abbildung 7.1: Übersicht des relativen Offsets im PM-IRRAS-Signal bei 150°C auf verschiedenen platinhaltigen Oberflächen bei wechselnder Gasbeaufschlagung. Es ist deutlich erkennbar, dass bei allen Oberflächen die Reflektivität von der Umgebungsatmosphäre beeinflusst wird. Besonders detailreich ist das Offsetsignal bei der nanoporösen, XO_x -stabilisierten PtRh-Legierung. Die Richtung des Versatzes ist evtl. kalibrationsabhängig und wird ggf. von der Morphologie und Dicke der Metallschicht beeinflusst. Die beiden Offset-Dips bei nanoporösem Platin sind durch das Nachkühlen des IR-Detektors verursacht.

Es werden nachfolgend im Kapitel 8 in der selben Messkammer parallel zu den PM-IRRAS-Messungen elektrische in-situ-ChemFET-Messungen durchgeführt. Dabei werden Korrelationen zwischen IR-spektroskopisch zugänglichen Messgrößen und dem elektrisch auswertbaren Verhalten der ChemFETs untersucht. Ein Vergleich der gasabhängigen Offsetveränderung verschiedener analysierter Proben ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Auffallend stark korrelieren die ChemFET-Signale mit dem von der Menge an Oberflächen-Metalloxid beeinflussten Offset des PM-IRRAS-Signals.

Zur Kontrolle der Systemreinheit ist bei einem Großteil der Messungen ein Quadrupol-Massenspektrometer mittels eines differentiell gepumpten Gaseinlasses hinter die verwendete Messkammer nachgeschaltet. Da hieraus allerdings keine unmittelbaren Interpretationen der Oberflächenprozesse abzuleiten sind, werden diese Messreihen hier zumeist nicht gezeigt. Exemplarisch sind sie in den Abbildungen 8.3 und 8.2 eingebunden.

7.1 Polykristallin gesputtertes Platin

Alle nachfolgend dargestellten Spektren sind auf polykristallinem Pt auf Al_2O_3 -Substrat aufgenommen. Bei diesem ist keine Beeinflussung der Pt-Schicht durch eindiffundierende Substratelemente gegeben und die Ergebnisse sind gut mit denen von Platin-Einkristallen und -Folien aus der in Abschnitt 3.3 zusammengetragenen Literatur vergleichbar.

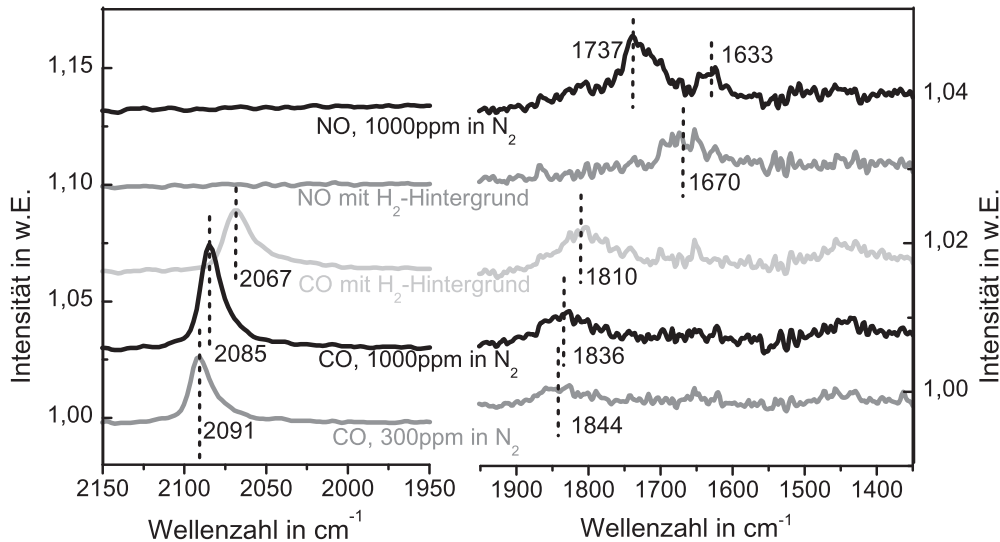


Abbildung 7.2: CO- und NO-Adsorption auf polykristallinem Platin bei ca. 120°C und der Einfluss von 3% H_2 . Die Spektren sind zur besseren Sichtbarkeit zweigeteilt und unterschiedlich skaliert und in der Intensität verschoben dargestellt.

Abbildung 7.2 zeigt die Adsorption von CO und NO auf gesputtertem Platin und den Einfluss von zusätzlichem Wasserstoffhintergrund (3 vol%). Die Positionen der Peaks stimmen sowohl für CO als auch für NO gut mit den gängigen Literaturwerten [109, 150, 164, 203, 273, 274] für polykristalline Oberflächen überein. Die Shifts des CO-Peaks in Wasserstoffatmosphäre lassen sich im Sinne des Blyholder-Modells [284] durch Koadsorption von als H^+ vorliegendem dissoziiertem Wasserstoff erklären. Durch die erhöhte Elektronenkonzentration im Platin verstärkt sich die Anbindung des C-Atoms ans Platin, was zu einer Schwächung der C-O-Bindung und damit einhergehend einem Absinken der Schwingungsfrequenz führt. NO scheint zudem von der atop-Position verdrängt zu werden und liegt nun vorwiegend in verbrückter Position vor.

7.1.1 Kohlenmonoxid auf polykristallinem Platin

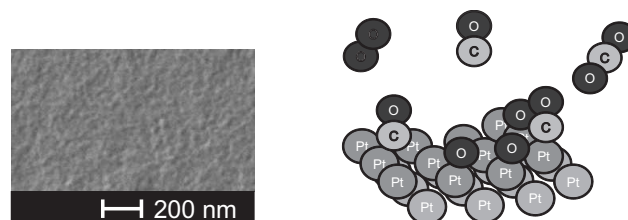


Abbildung 7.3: **Links:** REM-Aufnahme einer polykristallin gesputterten Platinoberfläche. **Rechts:** Schema der CO- und O- Adsorption.

Die in Abbildung 7.3 schematisch dargestellte CO-, wie auch die NO-Adsorption finden bevorzugt statt, wenn die jeweilige betrachtete Probe zunächst mindestens einmal mit CO bei

einer Temperatur von über 170°C vorbehandelt wurde. Nach dieser Initialbehandlung ist i.d.R. Adsorption signifikant besser beobachtbar. Hierfür sind zwei Erklärungen möglich: Es kann sich zum einen um eine Oberflächenreinigung handeln, bei der das reaktive CO Kontaminanten abträgt und die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze dadurch stark vergrößert wird. Als möglicher Hauptkontaminant ist v.a. Kohlenstoff denkbar. Es ist bekannt, dass dieser durch gemeinsame Zugabe von CO und O_2 und der darauf ablaufenden CO-Oxidation gut beseitigt werden kann. Allerdings scheint im vorliegenden Fall CO ohne zusätzlichen Sauerstoff das bessere Mittel zur Vorbehandlung zu sein. Darum ist die zweite Erklärung tendenziell zu favorisieren: Es scheint sich die Oberfläche durch das CO in einer Weise umzustrukturieren, die eine stärkere energetische Anbindung des Adsorbats ermöglicht. Ein solches Phänomen ist von Mukerji et.al. beschrieben worden [114].

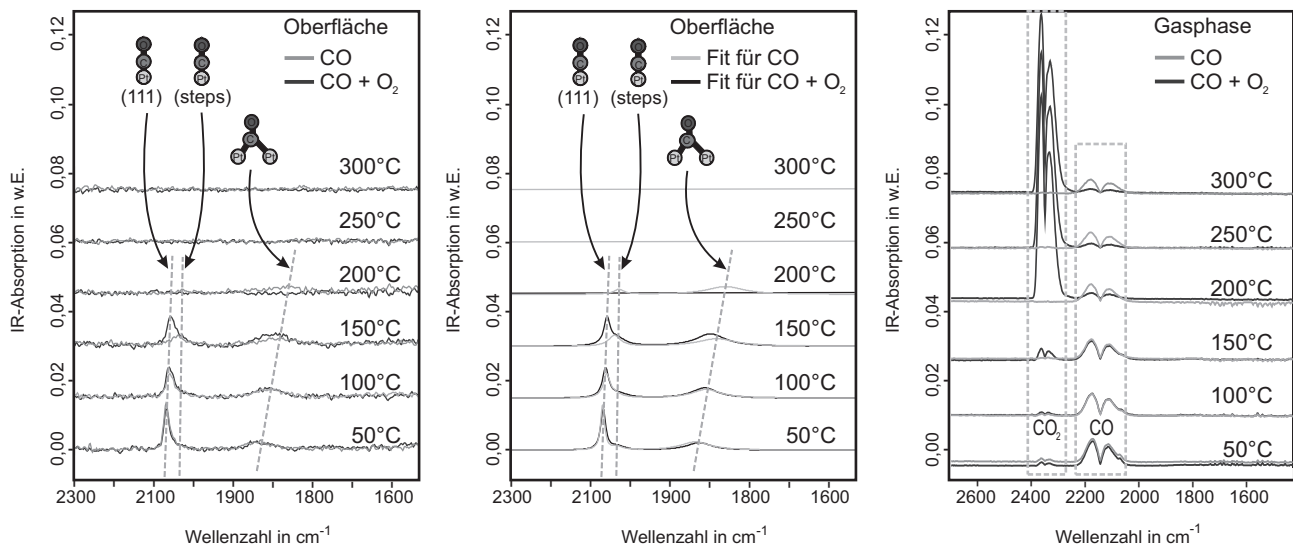


Abbildung 7.4: PM-IRRAS-Spektren auf polykristallinem Platin für CO-Adsorption und -Oxidation. Die Spektren zur besseren Sichtbarkeit in der Intensität verschoben gestaffelt. **Links:** Adsorbatschwingungen im referenzierten Oberflächensignal. **Mitte:** zugehörige Lorentz-Fits. **Rechts:** IR-Absorption in der Gasphase, das Einsetzen der CO-Oxidation wird durch das Auftreten von CO_2 erkennbar.

Um die Eigenschaften des verwendeten Systems besser zu verstehen, werden zunächst CO-Adsorptionsmessungen durchgeführt, die mit Literaturwerten [109] verglichen werden können. Es werden hierbei CO-Adsorptionsmessungen mit und ohne O_2 -Hintergrund durchgeführt. Während für die mit SFG (Sum Frequency Generation) durchgeführten Vergleichsmessungen ein Vakuumsystem (UHV) zu Einsatz kam und als Trägergas lediglich Argon mit geringerem Partialdruck anwesend war, erfolgen die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Adsorptionsmessungen allesamt bei Raumdruck und mit N_2 -Hintergrund. Dies ermöglicht eine Beurteilung des Einflusses des als inert angenommenen Stickstoffs und trägt somit zur Überbrückung des „pressure gap“ bei. Während mittels SFG lediglich der atop-Peak der Beobachtung zugänglich ist, kann mit PM-IRRAS zusätzlich hier auch die verbrückte Adsorption analysiert werden. Es sind Frequenzverschiebungen und die Blockade von Adsorptionsplätzen beobachtbar. Zusätzlich werden die erlangten Ergebnisse mit Bedeckungssimulationen für Pt(111) verglichen, die von H.R. Volpp bereitgestellt wurden. Mit diesen Vergleichen wird zusätzlich der „material gap“ zwischen Pt(111) und polykristallinem Platin überspannt.

In Abbildung 7.4 sind die aufgenommenen IR-Spektren dargestellt, in Abbildung 7.5 sind die Intensitäten der verschiedenen Adsorbatschwingungen aufgetragen. In Abwesenheit von Sauerstoff nimmt die atop-Adsorption bei steigender Temperatur kontinuierlich ab, während die verbrückte Adsorption bis 200°C dominierend vorhanden bleibt. Die bei etwas höheren Fre-

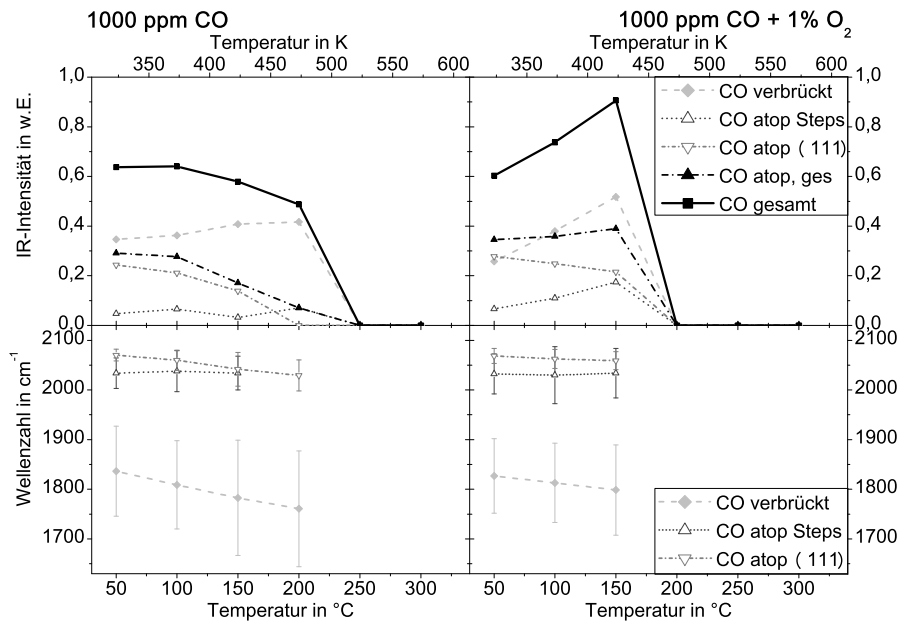


Abbildung 7.5: IR-Intensität und spektrale Position des auf polykristallinem Pt adsorbierten CO. **Links:** 1000 ppm CO in N_2 , **rechts:** 1000 ppm CO mit 1% O_2 in N_2 . Die in den unteren Grafiken eingetragenen Balken stellen die Bandbreiten der IR-Absorptionsbanden dar.

quenzen auftretende atop-Adsorption auf (111)-Terrassen verändert sich stärker in der Schwingungsfrequenz als die bei etwas geringeren Frequenzen auftretende atop-Adsorption auf Stufen. Die insgesamt sehr hohen Adsorptionswerte unter Anwesenheit von Sauerstoff bei 150°C sind bemerkenswert, möglicherweise werden unter diesen Bedingungen andernfalls blockierte Adsorptionsplätze zugänglich. Die Schwingungsfrequenzen bleiben bei Anwesenheit von Sauerstoff temperaturunabhängig stabil.

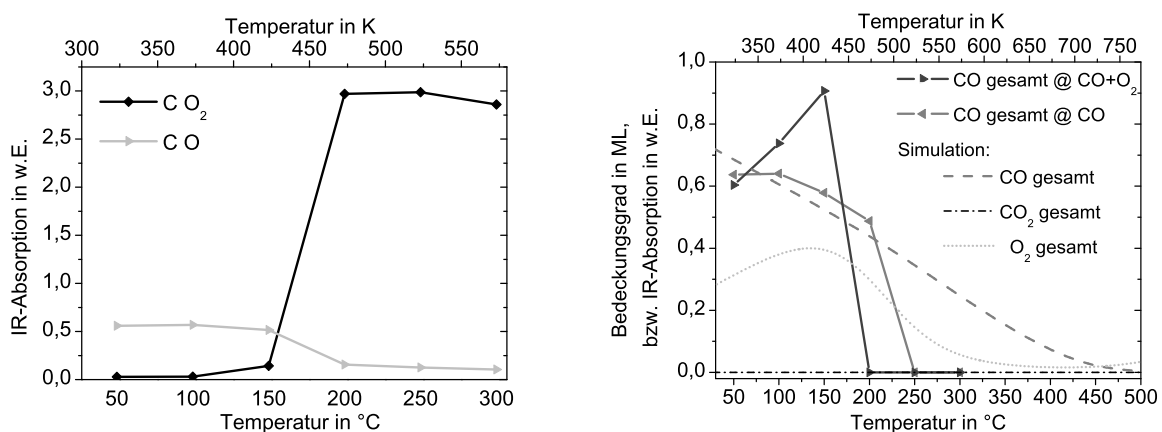


Abbildung 7.6: **Links:** IR-Absorption in der Gasphase bei CO-Oxidation. **Rechts:** Vergleich zwischen der gemessenen IR-Intensitäten des CO-Adsorbats mit und ohne O_2 -Hintergrund und den Simulationsergebnissen für die Bedeckung mit CO, O_2 und CO_2 bei CO-Adsorption mit Sauerstoffhintergrund.

In Abbildung 7.6 ist links die Gasphase unter Anwesenheit von Sauerstoff ausgewertet, das Einsetzen der CO-Oxidation bei ca. 150°C und der darauf folgende starke Anstieg der CO_2 -Konzentration sind deutlich. Das leichte Abfallen der Intensität des CO_2 -Signals liegt an der geringeren Anzahl von Gasmolekülen bei höherer Temperatur und gleichbleibendem Druck.

In der rechten Grafik von Abbildung 7.6 sind zum Vergleich die Simulationsergebnisse für Adsorption auf der idealen Pt(111)-Oberfläche mit dem selben CO-Partialdruck von 1 mbar und 10 mbar O₂ wie im Experiment dargestellt.

Es lässt sich beobachten, dass die im Experiment ermittelte CO-Bedeckung des polykristallinen Platins auch ohne O₂-Hintergrund schon bei recht geringen Temperaturen von 250°C unter die Nachweisgrenze absinkt. Eine mögliche Erklärung für das frühe Verschwinden des CO-Adsorbats auch in Abwesenheit von Sauerstoff wäre die Bedeckung des Platins durch Kohlenstoff, der durch Dissoziation des CO bereitgestellt wird [126]. Es ist bekannt [118], dass eine partielle Bedeckung mit Kohlenstoff durch repulsive Wechselwirkung den Betrag der Adsorptionseenthalpie von Kohlenmonoxid drastisch senken kann. Diese Dissoziation tritt unter Anwesenheit von Stufen oder Kanten auf und ist deswegen in der Simulation bei der idealen (111)-Oberfläche nicht zu beobachten.

Vergleiche der CO-Adsorption und CO-Oxidation auf der hier dargestellten polykristallin gesputterten Pt-Probe mit SFG-Messungen auf polykristalliner Platinfolie aus der Arbeitsgruppe um H.R. Volpp und J. Wolfrum [109, 273, 274] zeigen sowohl Übereinstimmungen als auch deutliche Unterschiede. Sie beobachten temperaturabhängig eine nahezu lineare Bedeckungsabnahme von atop-adsorbiertem CO von annähernder Vollbedeckung bei Raumtemperatur zu nahezu vollständigen Desorption bei ca. 400°C. Im Fall der CO-Oxidation liegt bei Raumtemperatur eine Bedeckung von ca. 0,7 ML vor, die bis ca. 350°C auf nahezu null zurückgeht. Die CO-Oxidation setzt bei ca. 260°C ein und erreicht bei ca. 300°C nahezu Vollumsatz. Im vorliegenden Experiment dagegen erfolgt die Bedeckungsabnahme in beiden Fällen schon bei deutlich geringeren Temperaturen, wobei das sauerstofffreie System bis ca. 200°C sogar eine geringere Bedeckung als bei Anwesenheit von Sauerstoff zeigt. Bei 250°C (ohne O₂) und bei 200°C (mit O₂) ist keine Bedeckung mehr feststellbar, siehe dazu Abbildung 7.5. Wie links in Abbildung 7.6 zu sehen, setzt die CO-Oxidation zwischen 150 und 200°C ein. Auch ist zu beobachten, dass die CO-Bedeckung besonders im Fall mit Sauerstoff bis 200°C ansteigt und erst dann abklingt.

Die von Kissel-Osterrider et al. beobachteten Temperatur- bzw. Bedeckungsgradabhängigen Frequenzverschiebungen der atop-Adsorption im sauerstofffreien System werden zwar nur in geringem, jedoch noch merklichem Maß beobachtet. Für die verbrückte Adsorption tritt die Frequenzverschiebung gleichartig sowohl mit und als auch ohne Sauerstoff auf.

Es wird eine ähnliche Einsatzcharakteristik der Katalyse beobachtet, allerdings bei ca. 150 – 180 K geringerer Einsatztemperatur als dies auf Pt(111) der Fall ist. Dies ist zumindest teilweise durch die höhere Fehlstellenkonzentration erklärbar, wie nachfolgend in Abschnitt 7.2 diskutiert. Des weiteren besteht ein Unterschied darin, dass bei dem zum Vergleich herangezogenen Experiment als Trägergas Argon verwendet wurde und der Gesamtdruck mit 20 mbar deutlich geringer war als in dem hier durchgeführten Experiment. Der Stickstoffhintergrund mit einem Partialdruck von fast 1 bar spielt evtl. durch Impulsübertrag eine Rolle, die recht große Temperaturdifferenz lässt sich dadurch aber nicht erklären.

An die Versuchsanlage ist auch der nicht-IR-aktive Wasserstoff angeschlossen. Der zur Dosierung verwendete MKS-Massenflussregler weist zwar eine Leckrate auf, durch einen vorgeschalteten Kugelsperrhahn kann diese jedoch wie auch die anderen Gasleitungen zusätzlich abgesperrt werden. Da im hypothetischen Fall der H₂-Kontamination der Wasserstoff die CO-Oxidation unterstützen könnte, wirft dies die Frage auf, inwiefern die beobachtete geringere Einsatztemperatur auch durch eine H₂-Kontamination erklärbar wäre. Allerdings würden laut Literatur ca. 200 ppm H₂ in einem System mit 1000 ppm CO die Einsatztemperatur lediglich um ca. 20 K verringern [128]. Spuren von Wasserstoff hätten somit einen geringeren Einfluss auf die CO-Oxidation, als umgekehrt CO-Spuren die H₂-Oxidation beeinflussen können [98]. Als relevante Störquelle kann für dieses Experiment Wasserstoff ausgeschlossen werden.

Zugleich kann damit allerdings aus den IR-Beobachtungen der CO-Oxidation allein nicht not-

wendigerweise auf die Systemreinheit rückgeschlossen werden. Aus diesem Grund heraus ist die zusätzliche Systemüberwachung mittels Downstream-Massenspektrometrie sehr hilfreich. Beruht der Versatz im relativen Offset des PM-IRRAS wie in [176] als alternative Erklärung neben der Bildung eines Oberflächenoxides lediglich auf einem Effekt der Oberflächenrauheit, so sollte bei hinreichend hoher CO-Dosierung ebenfalls solch ein Effekt eintreten, da auch CO die Aufräumung von Platinoberflächen herbeiführen kann [116]. Dieser Effekt wurde allerdings nicht beobachtet.

7.1.2 Stickoxide auf polykristallinem Platin

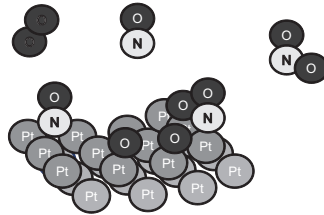


Abbildung 7.7: Schema der NO_x - und O- Adsorption

In diesem Abschnitt werden umfangreiche Adsorptionsmessungen dargestellt und diskutiert, durch die Einblick in die verschiedenen Wechselwirkungen von Stickoxiden mit der polykristallinen gesputterten Platinoberfläche erlangt werden kann. Es werden die verschiedenen auftretenden Adsorptionzustände identifiziert, die bei verschiedenen Konzentrationen von NO, von NO_2 und einem NO- NO_x -Gemisch im Verhältnis 1 : 1 auftreten. Zudem wird der Einfluss von zusätzlich vorhandenem Sauerstoff analysiert.

Auf der Identifikation der Adsorbatspezies aufbauend lässt sich ferner die Adsorptions- und Reaktionsdynamik auswerten.

Einige wesentliche Beobachtungen seien hier vorab zusammengefasst:

- Auf reinem Pt sind lediglich adsorbierte NO-Spezies im IR sichtbar. Es lässt sich kein stabil adsorbiertes NO_2 nachweisen.
- Durch Beobachtung der NO-Peaks gelingt ein indirekter Nachweis der Sauerstoff-Bedeckung des Platins. Es handelt sich hierbei um Sauerstoffadsorption bzw. Oberflächenoxidation. Es lassen sich drei unterschiedliche Regime identifizieren.
- Liegt in der Gasumgebung neben dem Trägergas Stickstoff lediglich NO allein vor, so tritt NO-Adsorbat in deutlich anderer Konfiguration und mit völlig anderer zeitlicher Entwicklung auf als bei zusätzlicher Anwesenheit von Sauerstoff. Dominiert bei vorhandenem Sauerstoff der sehr schmalbandige IR-Peak des atop auf je einem einzelnen Pt(111)-Terrassenatom adsorbierten NO, so lassen in Abwesenheit des Sauerstoffs sich auf ein, zwei und drei Pt-Atomen adsorbierte NO-Spezies beobachten, und die Stufen- und Kantenatome des Platins werden von NO besetzt.
- NO_2 dominiert das gesamte Adsorptionsgeschehen, sobald eine (jeweils von der Temperatur abhängige) kritische NO_2 -Konzentration erreicht ist. Ab dieser Konzentration ist die Konzentration der anderen Testgase weitgehend unbedeutend.
- Die Sauerstoffkonzentration wird bedeutend, wenn kein NO_2 anwesend ist. Dann treten deutliche Unterschiede auf zwischen:
 - kein O_2 im Testgas,
 - geringer O_2 -Konzentration von ca. 2-10 vol% was etwa dem Abgas eines Verbrennungsmotors im Magerbetrieb entspricht,

- hoher O_2 -Konzentration von 40 vol% und mehr. Diese Situation tritt unter realen Abgasbedingungen allerdings nie auf.

Eine überzeugende Interpretation ist, dass jeweils der virtuelle Sauerstoffpartialdruck entscheidend ist. Dieser wird maßgeblich von der NO_2 -Konzentration mitbestimmt. O_2 und noch deutlich stärker NO_2 können die Pt-Oberfläche oxidieren. Dabei bildet sich zuerst an Stufen und Kanten Platinoxid. Dieser Prozess macht sich u.a. deutlich durch den Rückgang des NO-atop(111)-Peaks mit konstanter, reproduzierbarer Rate bemerkbar. Diese ist vom virtuellen O_2 -Partialdruck und der Temperatur abhängig.

Die im PM-IRRAS auf polykristallinem Platin beobachteten NO-Banden sind:

	Adsorption auf (111)-Terrassen	Adsorption auf Stufen bzw. Kanten
atop (ein Pt-Atom)	1720 cm^{-1} (sehr scharfe Bande)	ca. 1770 cm^{-1}
verbrückt (zwei Pt-Atome)	ca. 1620 cm^{-1}	ca. 1675 cm^{-1}
Muldenadsorption (drei Pt-Atome)	ca. 1470 – 1570 cm^{-1} (z.T. breit/ausgeschmiert, durch evtl. verschiedene Plätze)	

Metka et al. [150] fanden bei Sättigungsbedeckung atop-adsorbiertes NO bei 1724 cm^{-1} , was in perfekter Übereinstimmung mit den präsentierten Messungen ist. Nimmt die Bedeckung aufgrund erhöhter Temperatur oder geringen Partialdruckes stark ab, beobachten Metka et al. ein Absinken der Schwingungsfrequenz auf Werte von 1721 – 1716 cm^{-1} . Bartram et al. [142] beobachten einen ähnlichen Effekt, dass NO von den ansonsten energetisch günstigeren fcc-Plätzen und wohl z.T. von Stufen verdrängt wird und sich ein scharfer atop-Peak ausbildet.

Das lässt darauf schließen, dass bei reiner NO-Adsorption vorwiegend Defektstellen besetzt werden und keine hinreichend hohe Bedeckung für signifikante Adsorption auf Pt(111)-Terrassen erreicht wird. Bei zusätzlich vorhandenem Sauerstoff belegt dieser offensichtlich die energetisch günstigeren Defektstellen, die möglicherweise oxidiert werden.

Bei größerer O_2 -Konzentration kann es zur partiellen Oberflächenoxidation auch auf den Terrassen kommen. Dann ist kein deutliches NO-Adsorptionssignal mehr zu finden.

Die NO-Muldenadsorption (hcp bzw. fcc) auf Pt ist zuweilen als klarer Peak etwas unter- bzw. oberhalb von 1500 cm^{-1} zu beobachten. Zusätzlich dazu tritt allerdings noch ein oft sehr breiter Peak um ca. 1575 cm^{-1} auf. Ob es sich hierbei um verschiedene, sich überlagernde Arten von NO-Muldenadsorption auf der rauen Pt-Oberfläche handelt, ist nicht abschließend gesichert. Eine weitere Interpretation wäre NO_2 in μ -N,O-nitrito-Konfiguration. Aufgrund der erschwerten Erfassbarkeit des breiten Peaks bleibt eine große Restunsicherheit. Es wurden in der Literatur keine Verweise für eine eindeutige Zuordnung dieser breiten Bande aufgefunden.

Das Auftreten von möglichem NO_2 -Adsorbat wird in Abschnitt 7.1.4 analysiert und diskutiert. Dort sind allerdings stark SiO_2 -kontaminierte Platinproben betrachtet, die Adsorption tritt deswegen möglicherweise nicht auf dem Platin auf.

Muldenadsorption ist für NO lediglich bei hoher Konzentration (1000 ppm) unter Sauerstoffausschluss und bei 250°C deutlich zu beobachten.

CO atop tritt in geringen Intensität knapp unterhalb von 2100 cm^{-1} auf, wenn keine oxidierenden Bedingungen herrschen (durch Abwesenheit oxidierender Gase bzw. durch hinreichend niedere Temperaturen) CO ist damit ein guter Indikator für die Reaktivität von NO_2 (Dissoziation, Bereitstellung von CO-oxidierenden O-Radikalen). Da CO im IR generell eine wesentlich größere Absorptionsintensität als NO aufweist, ist bei gleicher Peakintensität von CO und NO im aufgenommenen Spektrum die CO-Bedeckung deutlich geringer als NO. Das CO-Signal

verschwindet, sobald durch vorhandenes O₂ oder NO₂ hinreichend oxidierende Bedingungen hergestellt werden, ebenso bei höheren Temperaturen (z.B. 1000 ppm NO bei 250°C).

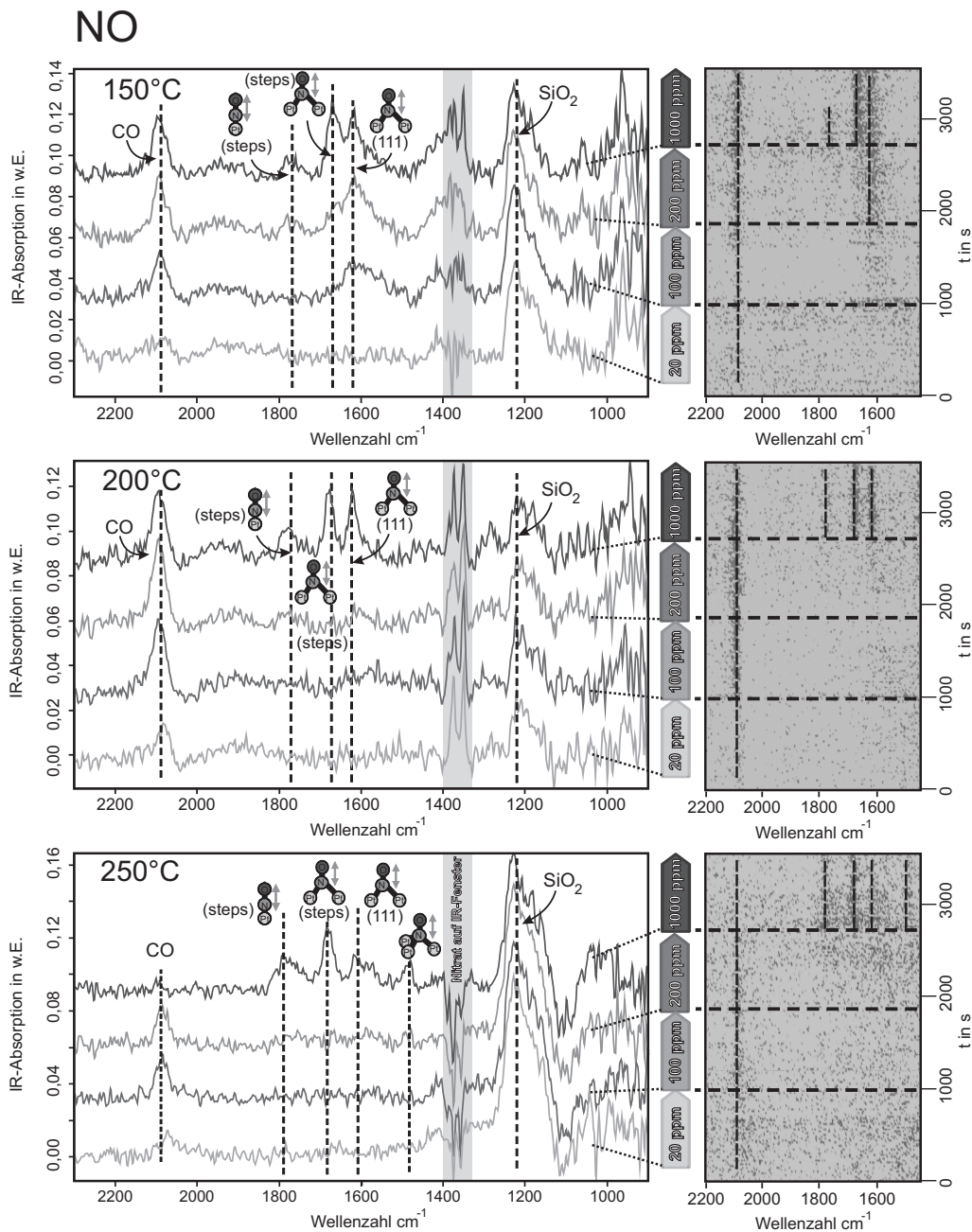


Abbildung 7.8: NO-Beaufschlagung bei zeitlich variiertem NO-Partialdruck, bei 150, 200 und 250°C. Bei jeder Temperatur wurden drei identische Messreihen aufsummiert. Die Aufnahmezeit der Einzelspektren betrug 5 s mit einer Wiederholungsrate von 10 s. Rechts ist die zeitliche Entwicklung der IR-Spektren dargestellt.

CO trägt bei hinreichender Bedeckung möglicherweise dazu bei, NO von der atop-Position fernzuhalten. Da in den vorliegenden Messreihen allerdings z.T. dieselben NO-Peaks mit und ohne begleitendem CO beobachtet wurden, dürfte der Einfluss von CO-Spuren äußerst gering sein. Bei 150°C und 200°C ist bei NO-Beaufschlagung in der später folgenden Abbildung 7.9 ein stabiler CO-Peak bei ca. 2090 cm⁻¹ zu sehen, woraus eine geringe Menge atop adsorbiertes CO auf Pt(111)-Terrassen zu erkennen ist. Bei 250°C tritt eine deutliche Verringerung des CO-Peaks auf. Da ausser der zusätzlichen NO-Muldenadsorption bei 1000 ppm NO kein Unterschied zur

Adsorption bei 200°C zu erkennen ist, lässt sich ableiten, dass Rest-CO hat keinen wesentlichen Einfluss auf die wesentlichen Oberflächenprozesse hat.

Adsorption bei NO-Beaufschlagung

Die bei 20, 100, 200 und 1000 ppm NO und bei 150, 200 und 250°C aufgenommenen IR-Spektren sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Dort ist zudem für jede Temperatur der zeitliche Verlauf anhand eines transient aufgetragenen Intensitätsplots veranschaulicht. Die quantitative Auswertung der einzelnen IR-Peaks, sowie die IR-Analyse der Gasphase und die zeitliche Entwicklung des PM-IRRAS-Offsets sind in Abbildung 7.10 zusammengefasst.

Bei geringer Konzentration des Testgases adsorbiert NO zuerst verbrückt auf Terrassen. Bei steigender Konzentration kommt erst die atop-Position auf Stufen dazu, anschließend die verbrückte Stufenadsorption. Bei 250°C ist zudem bei ca. 1490 auch Muldenadsorption zu beobachten. Zumeist bleibt der CO-atop-Peak konstant bestehen, auch wenn der NO-atop(111)-Peak auftritt.

Bei allen betrachteten Temperaturen sind dies im Wesentlichen gleichartige Beobachtungen. Das Oberflächensignal liefert keine Anzeichen auf NO-Dissoziation oder andere Reaktionen des NO. Aus der Gasphase lässt sich die katalytische Aktivität der Probe über die gemessenen Konzentrationen von NO₂ und N₂O allerdings besser bestimmen. Vor allem N₂O ist hier ein guter Indikator für die mit steigender Temperatur zunehmende katalytische Aktivität der Probe.

In Abbildung 7.10, 7.14 und 7.16 ist jeweils die zeitliche Entwicklung der Gaskonzentration in der durchströmten Messkammer, die Bedeckung des Platins mit verschiedentlich adsorbiertem NO und der Offset des PM-IRRAS-Signals aufgetragen. Den Messwerten sind jeweils Fitfunktionen überlagert. Für die Fits $F(t)$ wird i.A. eine abklingende Exponentialfunktion mit zusätzlichem Linearanteil $F(t) = A^{-t/\tau} + Bt + C$ eingesetzt. Diese Funktion beschreibt einen sich anfänglich exponentiell verhaltenden Prozess, der in einen Prozess mit konstanter Rate übergeht. Der exponentielle Anteil ist zumeist durch das Mischungsverhalten der Messkammer bestimmt. Bei dem verwendeten Gesamtfluss von 100 sccm (100 ml/min) beträgt der die Dynamik angegebende Faktor τ etwas mehr als 2 min. Die meisten Oberflächenprozesse laufen mit einer schnelleren Konstante ab, deswegen ist die Dynamik am Anfang jedes Konzentrations-schrittes durch den zeitlichen Verlauf der Konzentration des angelegten Testgases bestimmt. Nur in wenigen Situationen treten langsamere Prozesse mit zeitlich veränderlicher Rate auf. In diesen Fällen ist τ vom jeweiligen Oberflächenprozess dominiert.

Als langsamer ablaufender Prozess mit konstanter Rate kann aus nachfolgenden Messungen die Oberflächenoxidation bei günstig gewählten Parametern identifiziert werden.

Bei Betrachtung der Gasphase in Abbildung 7.10 bei reiner NO-Beaufschlagung fällt auf, dass mit steigender Temperatur zwar anfangs die Dissoziation des NO zunimmt. Dies ist durch den Anstieg der N₂O-Konzentration erkennbar. Bei 250°C und 100 bzw. 200 ppm NO wird besonders viel N₂O gebildet. Beim Wechsel auf 1000 ppm NO nimmt die N₂O-Bildung allerdings deutlich ab. Dies deutet auf eine qualitative Veränderung der Oberflächendynamik hin. Im Fall der nicht-NO bedeckten Oberfläche in den ersten Phasen der 250°C-Messung zeigt das Platin offensichtlich eine höhere Reaktivität als die mit verschiedenen NO-Spezies bedeckte Oberfläche.

Adsorption bei NO-Beaufschlagung mit 2% O₂-Hintergrund

Wenn zusätzlich zur zuvor betrachteten NO-Beaufschlagung ein konstanter Sauerstoffhintergrund von 2% O₂ angelegt wird, ist zunächst mit kompetitive Koadsorption von O und NO zu rechnen, da die beiden Moleküle auf Platin Adsorptionsenergien in vergleichbarer Größe

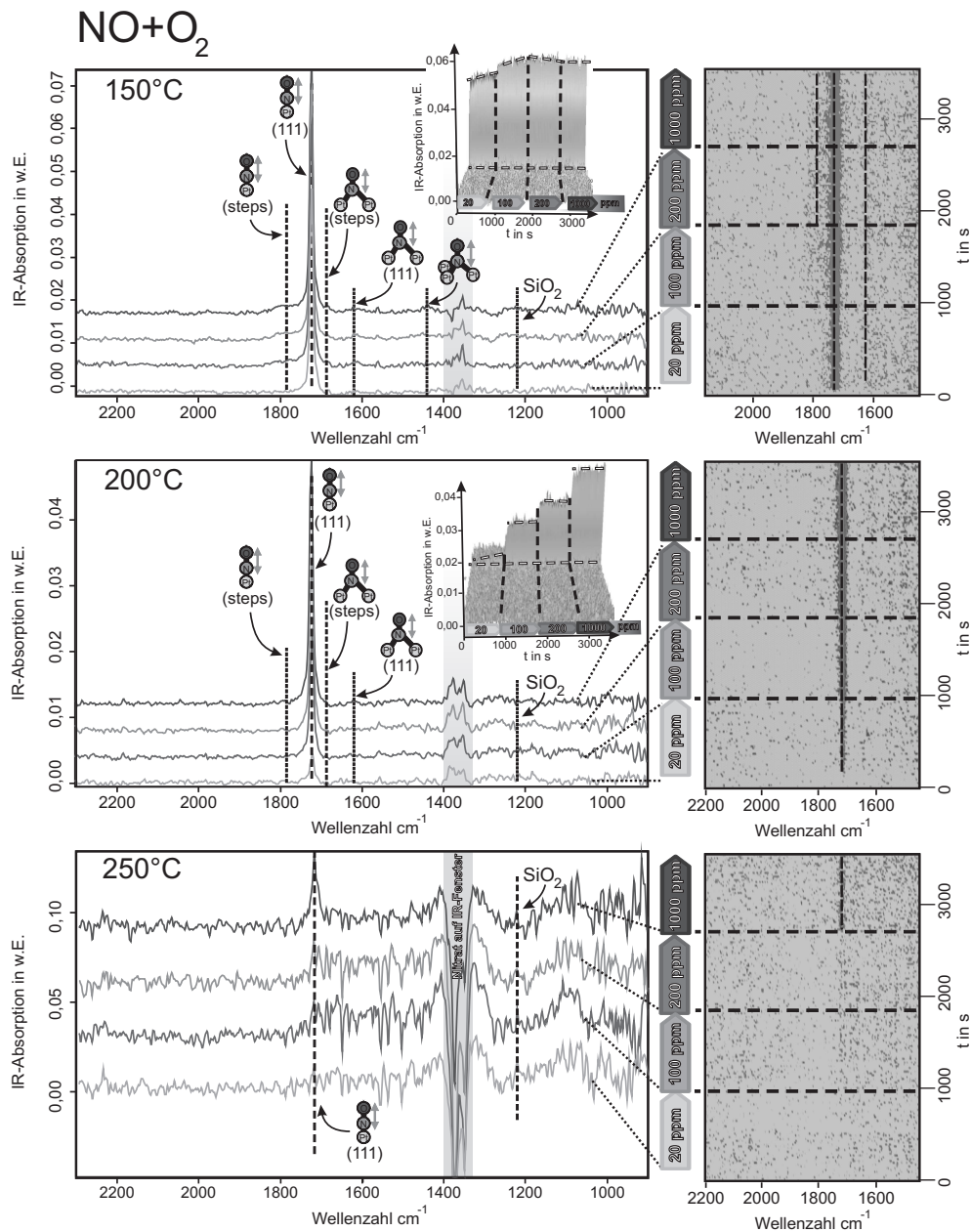


Abbildung 7.9: NO-Beaufschlagung mit zusätzlich 2 % O₂-Hintergrund bei zeitlich variiertem NO-Partialdruck, bei 150, 200 und 250°C. Die Messungen sind analog durchgeführt zur NO-Serie in 7.8. Bei Anwesenheit von O₂ tritt der scharfe IR-Peak bei 1720 cm⁻¹ der NO-atop-Adsorption auf Pt(111)-Terrassen auf.

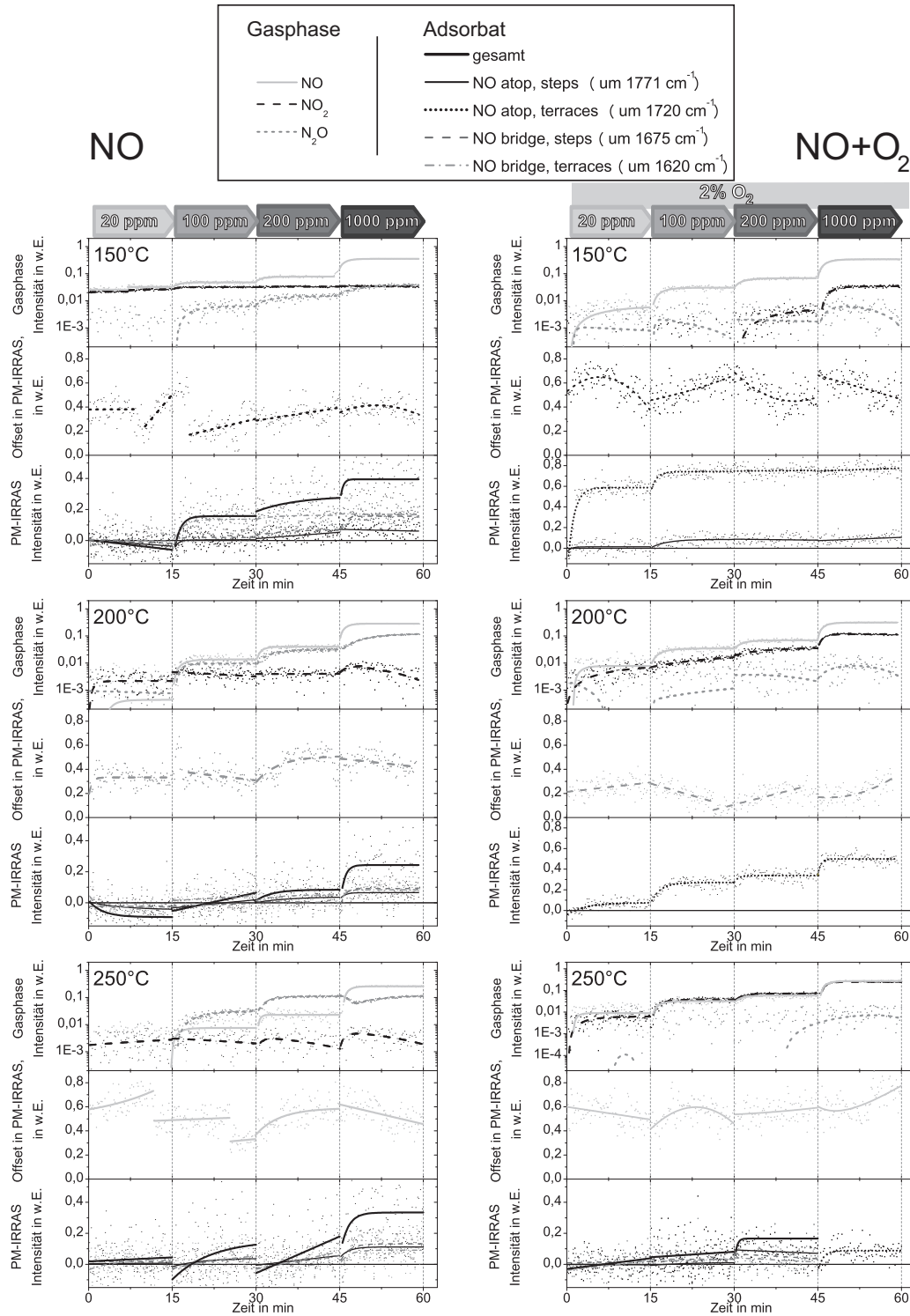


Abbildung 7.10: Zeitabhängige halbquantitative Auswertung bzgl. der IR-aktiven Bestandteile der Gasphase, dem Offset im PM-IRRAS und den identifizierten Oberflächenadsorbate für die NO-Beaufschlagung mit und ohne 2% O₂-Hintergrund. Bei 250°C ist bei NO-Beaufschlagung im Gasphasensignal ein Wechsel zwischen zwei Reaktionsregimes zu beobachten, während bei NO mit O₂ das Adsorptionssignal einen Wechsel zur partiell NO-bedeckten und partiell oxidierten Oberfläche anzeigt.

aufweisen. Die NO-Adsorption ist gegenüber O energetisch etwas begünstigt (s. Tabelle 3.1). Zudem ist ab hinreichend hoher Temperatur von NO-Oxidation auszugehen - diese ist in Abbildung 7.10 an der Bildung von NO₂ erkennbar. Als weiteres Katalyseprodukt tritt N₂O auf. Bei 150°C ist NO₂-Bildung erst bei hohen NO-Konzentrationen erkennbar, bei höheren Temperaturen läuft die NO-Oxidation mit deutlich größerer Rate ab. Das NO-Testgas enthält von sich aus schon einen geringen Anteil NO₂. Als Vergleich ist es nützlich, die NO₂-Intensität im Gasphasensignal von O₂-freier NO-Beaufschlagung heranzuziehen.

Was bei Betrachtung der Adsorptionsspektren in Abbildung 7.9 unmittelbar auffällt ist, dass diese von einer scharfen Bande bei 1720 cm⁻¹ dominiert sind. Diese Bande ist der atop-Adsorption von NO auf Pt(111)-Terrassen zuzuschreiben. Diese Bande tritt in UHV-Experimenten prominent bei NO-Beaufschlagung auf, wobei die IR-Intensität anderer NO-Banden auf diese Bande übertragen werden [147, 148, 149, 145].

Bei 150°C ist neben der Hauptbande bei 1720 cm⁻¹ auch NO-Adsorbat bei ca. 1770 cm⁻¹ (atop auf Stufen), 1680 cm⁻¹ (verbrückt auf Stufen) 1620 cm⁻¹ (verbrückt auf (111)-Terrassen) und 1480 cm⁻¹ (Muldenadsorption) erkennbar. Die Bedeckung dieser Plätze erscheint geringer als bei reiner NO-Beaufschlagung. Die O-Bedeckung drängt NO offensichtlich auf die atop-Terrassenplätze. Es tritt eine Sättigung der Bedeckung ein, da durch Erhöhen der NO-Konzentration über 100 ppm keine Bedeckungssteigerung erzielt werden kann. Die ist in der quantitativen Auswertung in Abbildung 7.10 gut erkennbar.

Bei 200°C tritt diese Bedeckungssättigung nicht ein, auch ist keine klare Muldenadsorption mehr beobachtbar. Jede Erhöhung der Testgaskonzentration führt zu einer Steigerung der IR-Intensität der NO-Bande. Dass es sich um einen Adsorptionprozess mit weitgehend konstanter Anzahl von Adsorptionsplätzen handelt, ist aus dem Verhältnis von NO-Partialdruck zur Intensität der PM-IRRAS-Oberflächenbande erkennbar: die Oberflächenbedeckung verhält sich proportional zum Logarithmus des Partialdrucks. Ein entsprechendes Verhalten ist auch für NO-Beaufschlagung ohne Sauerstoff (links in Abbildung 7.10) bei allen betrachteten Temperaturen erkennbar, allerdings ist in diesen Fällen die quantitative Erfassung der Bedeckung auf mehreren verschiedenen Adsorptionsplätzen (multi-site-Adsorption) einer größeren Unsicherheit unterworfen.

Bei 250°C ist bei geringen NO-Konzentrationen in Abbildung 7.9 keine eindeutige Adsorption erkennbar, die Oberfläche ist vermutlich O-dominiert. Erst bei 1000 ppm NO tritt NO-Adsorption auf atop-Terrassenplätzen auf, Sättigung tritt nicht ein. Der in Abbildung 7.10 sichtbare Wechsel im Oberflächensignal lässt vermuten, dass bei geringer NO-Konzentration in geringem Maß multi-site-Adsorption auftritt und die Oberfläche somit weitgehend sauerstofffrei sein dürfte. Hierbei kann es sich allerdings auch um ein Messartefakt in der Integration der in diesem Fall etwas verrauschten Oberflächensignale (s. Abbildung 7.9) handeln. Da die NO₂-Konzentration bei 250°C proportional zu allen betrachteten NO-Partialdrücken verläuft, scheint über die gesamte 250°C-Sequenz dasselbe Oberflächenregime zu herrschen.

Das Offsetsignal zeigt wie auch bei den meisten anderen auf gesputtertem Platin durchgeführten NO_x-Experimenten keine klare Korrelation mit einer spezifischen Oberflächenkonfiguration. Es ist lediglich erkennbar, dass der Offset generell sensitiv auf gasphaseninduzierte Oberflächenveränderungen ist.

In Abbildung 7.11 sind bei 150°C durchgeführte Vergleichsmessungen mit NO-Beaufschlagung bei drei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen dargestellt. Da hier NO stets als in Stickstoff auf 1000 ppm vorverdünntes Testgas vorliegt, wird bei erhöhter O₂-Konzentration bei entsprechend verringertem maximal möglichem NO-Partialdruck gemessen. Während 2% und 10% O₂-Hintergrund nahezu dasselbe Adsorptionssignal liefern, tritt bei 40% O₂ ein qualitativer Unterschied auf: Waren bei allen bislang diskutierten Messungen die Adsorptionssignale bei konstanter Testgaskonzentration weitgehend konstant, klingt der NO-atop-Peak nun mit zeitlich konstanter Rate ab. Offensichtlich nimmt die Anzahl der verfügbaren Adsorptionsplät-

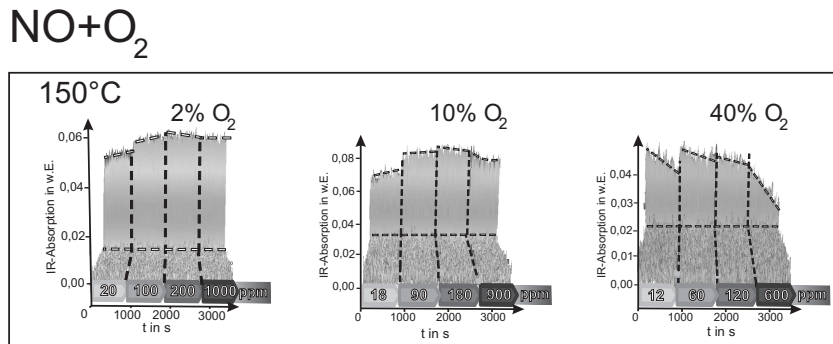


Abbildung 7.11: NO-Beaufschlagung mit unterschiedlichem O₂-Hintergrund und zeitlich variiertem NO-Partialdruck, bei 150°C. Während die NO-Adsorption bei 2 und 10% O₂ nahezu identisch erscheint, nimmt der atop(111)-Peak bei 40% O₂ abhängig von der jeweiligen NO-Konzentration mit konstanten Raten ab.

ze ab. Ein Erhöhen der NO-Konzentration führt zwar jeweils zu einer Bedeckungserhöhung auf den noch verfügbaren Plätzen, Allerdings ist NO ganz offensichtlich bei allen betrachteten Partialdrücken nicht in der Lage, diese Adsorptionsplätze zu stabilisieren.

Entsprechend der in Abbildung 3.6 dargestellten Neigung des Platins zur Bildung von Oberflächenoxid bildet sich bei derart hohem Sauerstoffpartialdruck offenbar auch auf den Pt(111)-Terrassen nun Oberflächenoxid. Dadurch verringert sich die zur NO-Adsorption zur Verfügung stehende Anzahl an Terrassenplätzen, die NO-Bedeckung geht entsprechend zurück.

Während dieses Phänomen bei O₂ erst bei hohen Partialdrücken auftritt und relativ langsam abläuft, kann mit einem stärkeren Oxidationmittel wie NO₂ die Platinoberfläche deutlich schneller oxidiert werden.

Die Variation des O₂-Hintergrunds über einen weiten Bereich von im Abgas von mager betriebenen Verbrennungsmotoren auftretenden O₂-Werten beeinflusst dagegen die Oberfläche nicht oder lediglich geringfügig.

Adsorption bei NO₂-Beaufschlagung

Aus den in Abbildung 7.12 dargestellten Messreihen wird der starke Einfluss von NO₂ auf die Platinoberfläche deutlich.

Bei 150°C tritt bei geringer NO₂-Konzentration zunächst ein geringes Maß an Dissoziation zu NO und O auf. Da der resultierende virtuelle Sauerstoffpartialdruck noch nicht hinreichend hoch ist um die Bildung von Platinoxid hervorzurufen, tritt zunächst NO-Adsorption auf allen verfügbaren Stufen- und Kantenplätzen auf. Im PM-IRRAS erscheint die Oberfläche identisch mit einer NO-beaufschlagten Probe.

Bei steigender NO₂-Konzentration steht mehr dissoziierter Sauerstoff auf der Oberfläche bereit, die Stufen und Kanten werden oxidiert, es stellt sich O-dominierte NO-Adsorption ein. NO haftet auf atop-Terrassenplätzen; die fortschreitende NO₂-Dissoziation führt zu einem Rückgang des NO-Signals mit konstanter Rate. Bei weiterer Erhöhung der NO₂-Konzentration auf 1000 ppm wird die gesamte Platinoberfläche oxidiert. Das Platinoxid verdrängt das adsorbierte NO vollständig.

Bei 200°C treten diese Prozesse aufgrund der mit höherer Rate ablaufenden NO₂-Dissoziation schon bei geringerem NO₂-Partialdruck auf, laufen ansonsten qualitativ gleichartig ab.

Bei 250°C dissoziiert NO₂ derart schnell, dass lediglich zu Beginn der 100 ppm-Phase ein schwaches NO-Signal von NO atop und verbrückt auf (111)-Terrassen auftritt. Die einzelnen Phasen des Bedeckungsprozesses sind nicht mehr klar trennbar.

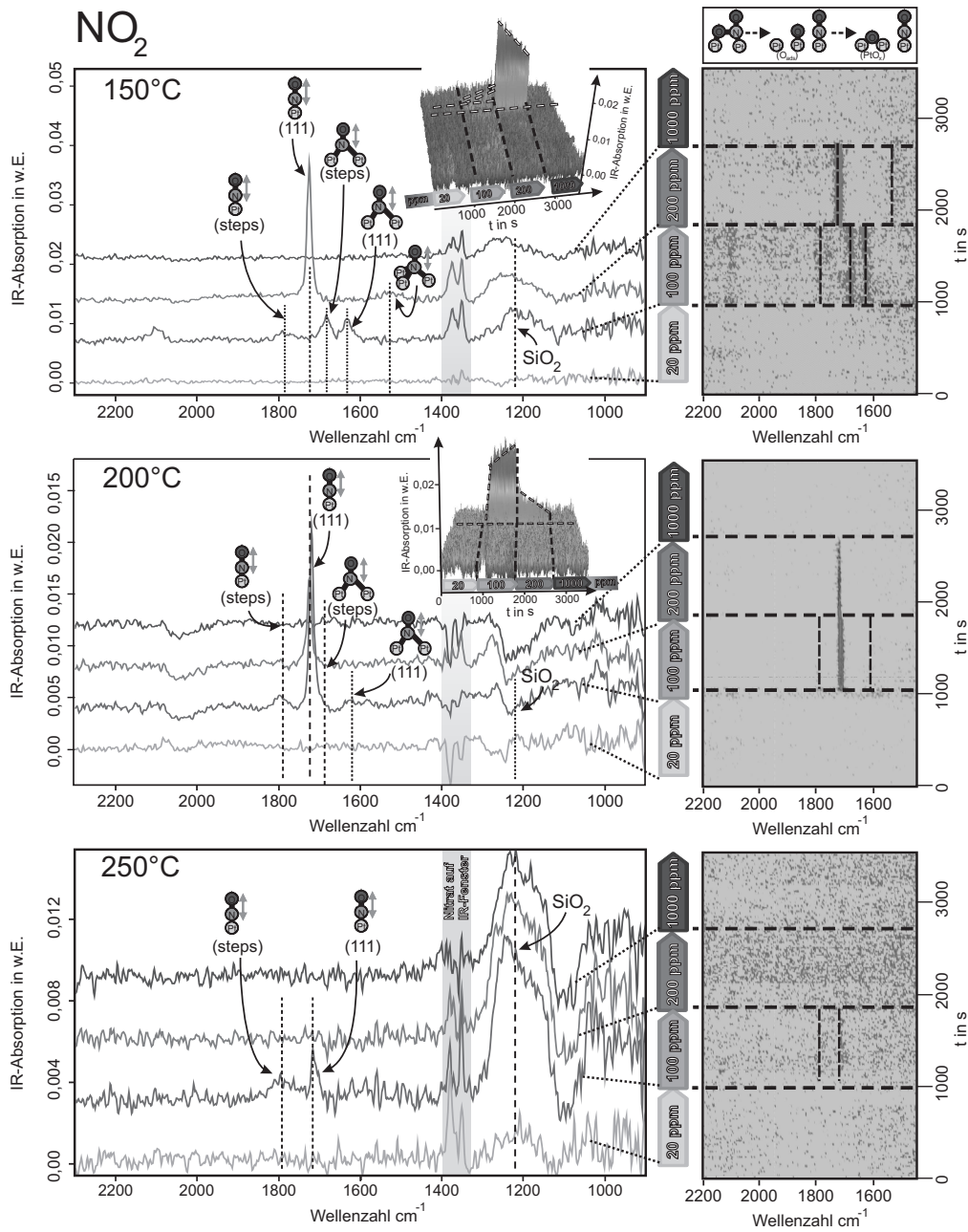


Abbildung 7.12: NO_2 -Beaufschlagung bei zeitlich variiertem NO_2 -Partialdruck, bei 150, 200 und 250°C. Die Messreihe ist analog durchgeführt zur NO -Messreihe in 7.8. Bei geringen NO_2 -Konzentrationen erscheint das Adsorptionsverhalten vergleichbar mit starker NO -Adsorption, bei steigender Konzentration gleicht es der NO -Adsorption bei Anwesenheit von einer hohen O_2 -Konzentration (rechts in Abbildung 7.11). Bei maximaler NO_2 -Konzentration ist kein adsorbiertes NO mehr erkennbar.

In Abbildung 7.14 sind anhand der im Gasphasensignal erkennbaren Oberflächenreaktivität die einzelnen Oberflächenregime gut unterscheidbar. Tritt die NO-atop-Adsorption auf der partiell oxidierten Platinoberfläche auf, so geht die N₂O-Bildung deutlich zurück, während die NO-Bildung verstärkt abläuft. Auf der vollständig mit Oxid bedeckten Oberfläche entsteht NO mit einem merklich geringeren Umfang.

Ein weiterer bemerkenswerter Aspekt ist die gute Übereinstimmung der Intensität des Summensignals der einzelnen adsorbierten NO-Spezies bei multi-site-Adsorption mit der Intensität des NO-Signals der atop-Adsorption auf der partiell oxidierten Oberfläche, deutlich sichtbar bei NO₂-Beaufschlagung in Abbildung 7.14 und nachfolgend auch bei NO+NO₂-Beaufschlagung in Abbildung 7.16. Dies unterstützt die Berechnungen von Aizawa et al. [145] zur Intensitätsverschiebung bei auftretender NO-atop-Adsorption.

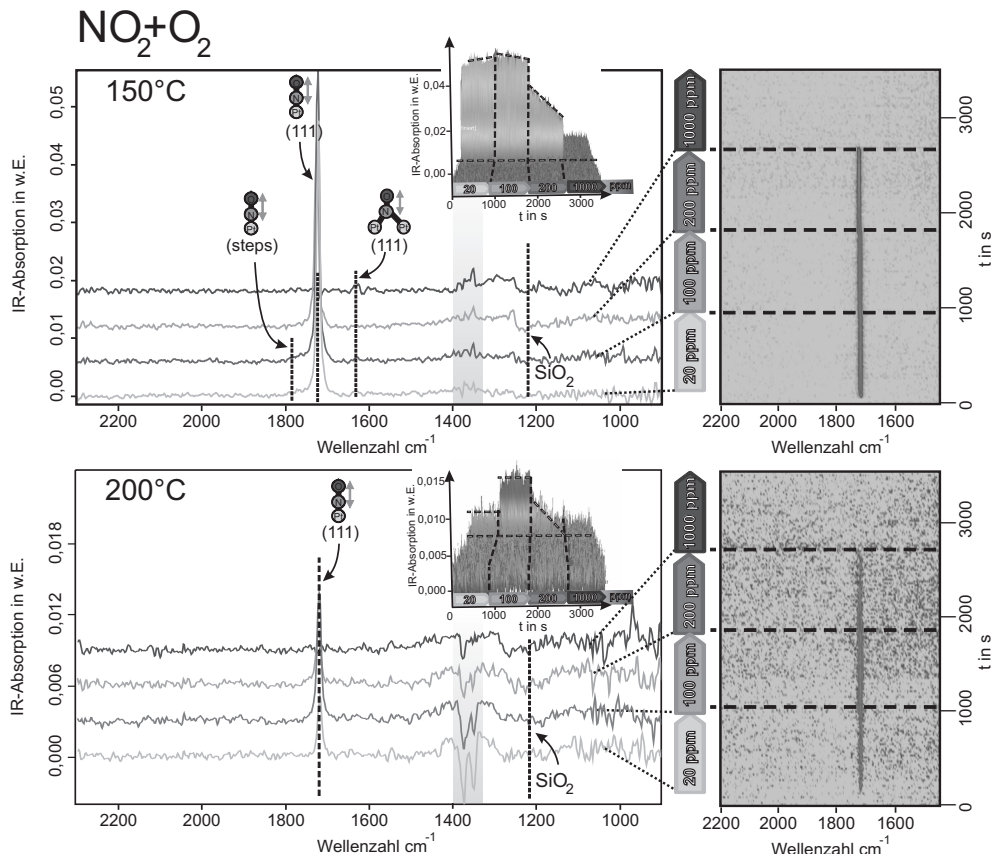


Abbildung 7.13: NO₂-Beaufschlagung mit zusätzlich 2 % O₂-Hintergrund bei zeitlich variiertem NO₂-Partialdruck, bei 150 und 200°C. Bei 250°C ist keine Adsorption mehr zu beobachten. Die Messungen und die Auswertung sind analog durchgeführt zur NO-Messreihe in 7.8. Bei geringen Konzentrationen ist das Adsorptionssignal analog zu dem bei NO mit O₂, bei höheren Konzentrationen gleicht es dem bei reiner NO₂-Beaufschlagung.

Adsorption bei NO₂-Beaufschlagung mit 2% O₂-Hintergrund

Wird bei NO₂-Beaufschlagung noch zusätzlich 2% O₂ eindosiert, so ist zu erwarten, dass die zuvor bei geringer NO₂-Konzentration NO-dominierte Oberfläche nun partiell oxidiert vorliegt und NO-Adsorption wie auch bei NO-Beaufschlagung mit O₂-Hintergrund überwiegend auf den Pt(111)-Terrassen stattfindet. Die in Abbildung 7.13 dargestellten Messreihen bestätigen diese Annahme.

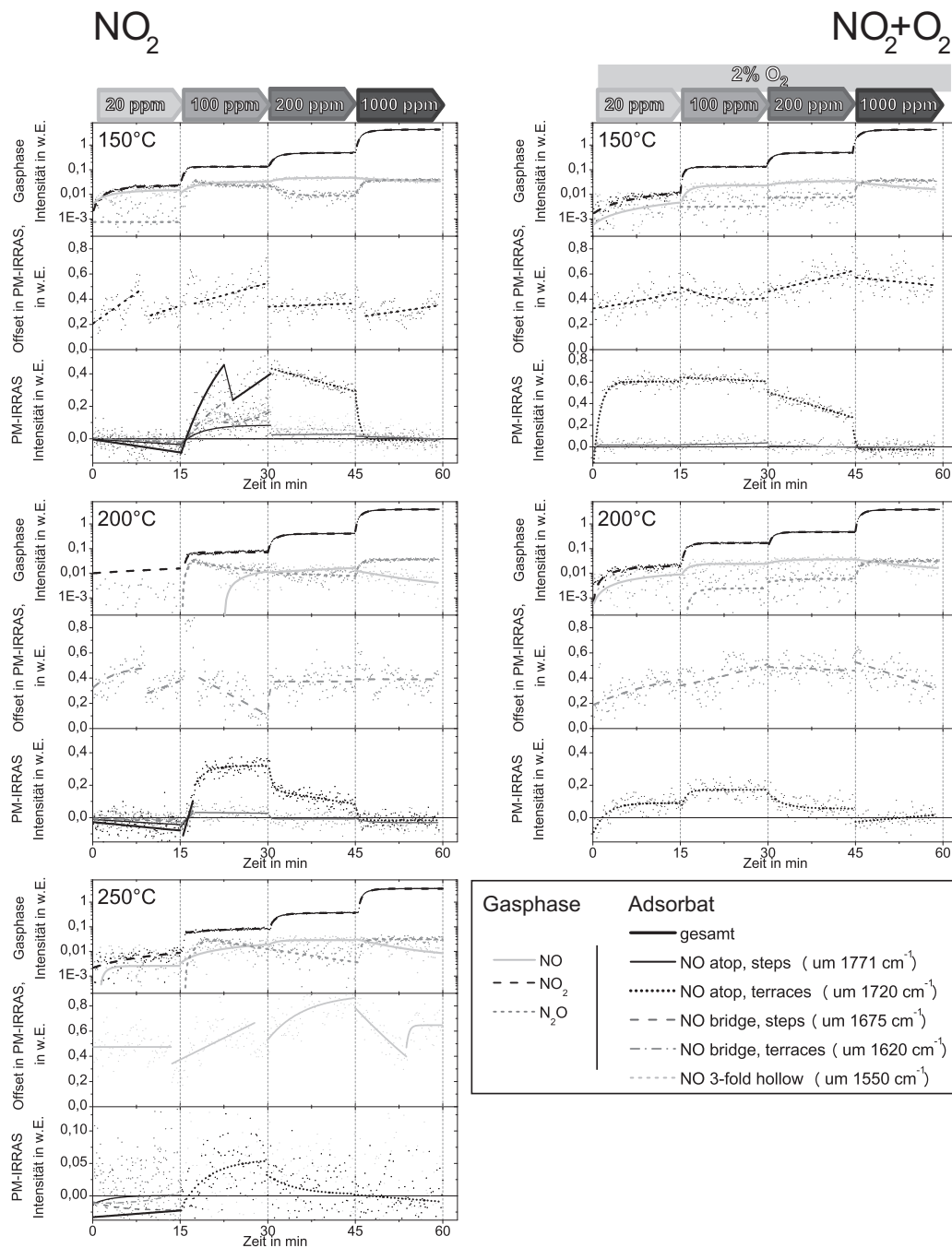


Abbildung 7.14: Zeitabhängige halbquantitative Auswertung bzgl. der IR-aktiven Bestandteile der Gasphase, dem Offset im PM-IRRAS und den identifizierten Oberflächenadsorbate für die NO₂-Beaufschlagung mit und ohne 2% O₂-Hintergrund. Bei Multisite-Adsorption von NO zeigt die Pt-Oberfläche höhere Reaktivität bzgl. der N₂O-Bildung als bei der Dominanz der NO-Adsorption auf Pt(111)-Terrassen, bei der vorwiegend NO gebildet wird. Die vermutlich O-dominierte, NO-freie Oberfläche bei hoher NO₂-Konzentration zeigt eine stark herabgesetzte NO-Bildungsrate. Die Sprünge im PM-IRRAS-Signal und im Offset sind z.T. durch das Kühlen des IR-Detektors verursacht.

Bei 150°C ist virtuelle Sauerstoffpartialdruck bei 20 und 100 ppm NO₂ im wesentlichen durch die 2% O₂ in der Gasphase bestimmt. Es tritt in geringem Maß verbrückte NO-Adsorption auf Terrassenplätzen und atop-Adsorption auf Stufenplätzen auf, identisch wie bei Beaufschlagung mit NO mit O₂-Hintergrund. Wird die NO₂-Konzentration auf 200 ppm erhöht, so dominiert der aus dissoziiertem NO₂ bereit stehende atomare Sauerstoff den virtuellen Sauerstoffpartialdruck. Die ablaufenden Oberflächenprozesse sind identisch mit denen bei NO₂-Aufdosierung ohne zusätzlichen Sauerstoff. In Abbildung 7.14 wird dies deutlich erkennbar. Dort sind die Ergebnisse für NO₂ mit und ohne zusätzlichen Sauerstoff gegenübergestellt.

Bei 200°C ist derselbe Effekt zu beobachten: bei kleinen NO₂-Konzentrationen ist der aus O₂-Dissoziation aus der Gasphase bereitgestellte Sauerstoff bestimmend, während bei hinreichend hoher NO₂-Konzentration der aus NO₂-Dissoziation bereitgestellte Sauerstoffanteil überwiegt. Da auch bei geringen NO₂-Konzentrationen beide Prozesse ablaufen, steht insgesamt mehr Sauerstoff als bei NO-Beaufschlagung mit O₂-Hintergrund zur Verfügung. Darum tritt der NO-atop-Peak mit im Vergleich etwas geringerer Intensität auf.

Bei 250°C ist keine Adsorption mehr nachweisbar: Die Oberfläche ist durch die hohen Raten der beiden ablaufenden Dissoziationen zu atomarem Sauerstoff vollständig oxidiert.

Adsorption bei gemeinsamer NO- und NO₂-Beaufschlagung

Die zusätzliche Bereitstellung von NO sollte im Vergleich zur Situation bei NO₂-Beaufschlagung die NO-Bedeckung der Oberfläche erhöhen. Dies lässt sich experimentell bestätigen, wie in Abbildung 7.15 und 7.16 dargestellt. Es treten abhängig vom NO₂-Partialdruck dieselben Oberflächenregime wie bei NO₂-Beaufschlagung bei den selben NO₂-Konzentrationen auf. Die größere Menge an NO macht sich vorwiegend in der 200 ppm-Phase durch den jetzt intensiveren NO-atop-Peak bemerkbar.

Bei den beiden betrachteten Temperaturen 150 und 200°C läuft die Ausbreitung der oxidischen Oberflächenphase mit konstanter Rate jeweils bei 200 ppm NO₂ (d.h. 400 ppm ΣNO_x) ab. Der NO-atop-Peak nimmt entsprechend ab. Da durch die Vorverdünnung der einzelnen Gase die Testgaskonzentration auf 1000 ppm ΣNO_x begrenzt ist, liegen als maximale Konzentration NO und NO₂ jeweils mit 500 ppm an. Deswegen klingt der NO-atop-Peak beim Umschalten auf diese Konzentration langsamer ab als bei den Messungen mit 1000 ppm NO₂.

Adsorption bei gemeinsamer NO- und NO₂-Beaufschlagung mit 2% O₂-Hintergrund

Werden die drei reaktiven Gase NO, NO₂ und O₂ alle gemeinsam eindosiert, so ergibt sich dasselbe Bild wie bei der Beaufschlagung mit NO₂ mit O₂-Hintergrund. Das zusätzlich vorhandene NO führt lediglich zu einer etwas höheren NO-Bedeckung, was sich in der um ca. 40% größeren Intensität des NO-atop-Peaks äussert. Es ist somit lediglich eine quantitative, jedoch keine qualitative Veränderung durch das zusätzlich eindosierte NO erkennbar.

Die NO₂-Dissoziation ist ab einer temperaturabhängigen, kritischen NO₂-Konzentration die im Wesentlichen allein die Oxidationsrate bestimmende Größe. Dies wird durch einen im Nachfolgenden beschriebenen Ratenvergleich bzgl. dem Rückgang der NO-Adsorbatschwingung bei 1720 cm⁻¹ deutlich.

Ein abschließender Vergleich sämtlicher Testgaskombinationen wird anschließend anhand der zusammenfassenden Abbildung 7.18 diskutiert.

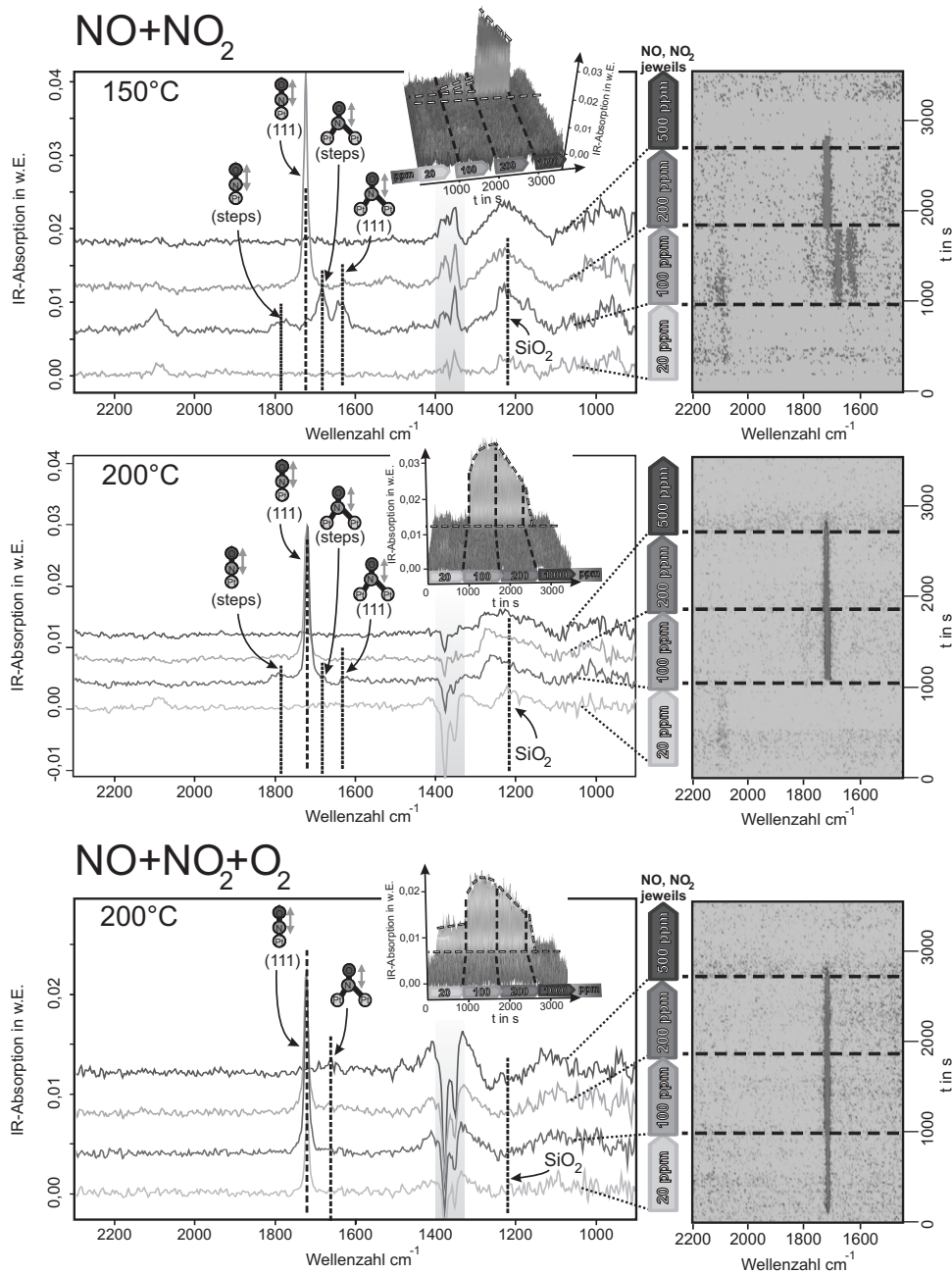


Abbildung 7.15: Gemeinsame Beaufschlagung von gleichen Teilen von NO und NO₂ bei zeitlich variiertem NO_x-Partialdruck, bei 150 und 200°C, sowie Beaufschlagung mit zusätzlich 2% O₂-Hintergrund bei 200°C. Bei 250°C ist jeweils keine Adsorption mehr zu beobachten. Die Messungen und die Auswertung sind analog durchgeführt zur NO-Messreihe in 7.8. Aufgrund der Vorverdünnung der Testgase ist als Maximalkonzentration bei gemeinsamer Beaufschlagung nur jeweils 500 ppm NO und NO₂ möglich. Das Adsorptionsverhalten ist jeweils nahezu identisch zu demjenigen ohne zusätzlichem NO (s. Abbildung 7.12 und 7.13), lediglich das Abklingen des NO-atop-Peaks tritt erst verzögert ein.

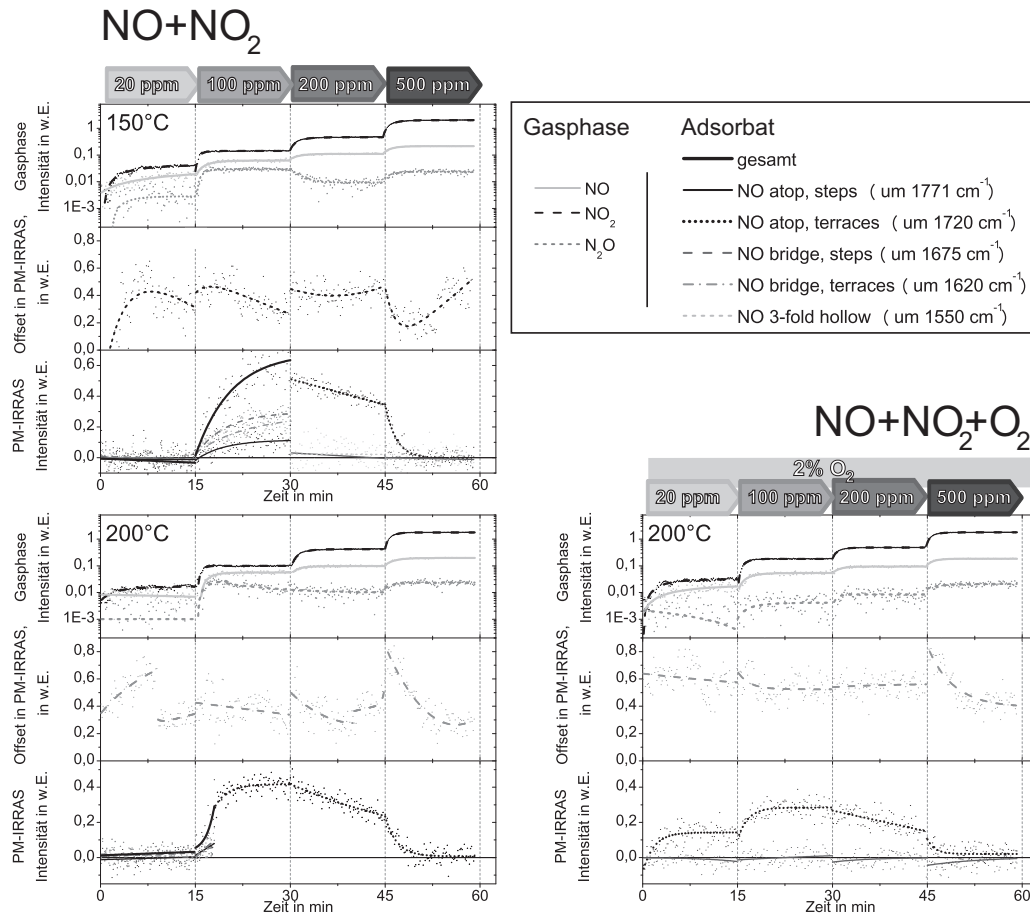


Abbildung 7.16: Zeitabhängige Auswertung bzgl. der IR-aktiven Bestandteile der Gasphase, dem Offset im PM-IRRAS und den identifizierten Oberflächenadsorbate für die NO_x -Beaufschlagung (gleiche Anteile von NO und NO_2) mit und ohne 2% O_2 -Hintergrund. Es sind die gleichen Reaktivitätswechsel zwischen den drei Oberflächenregimes zu beobachten wie bei NO_2 mit und ohne O_2 in Abbildung 7.14.

Zeitliche Entwicklung der Oberflächenoxidation unter NO_2 -Einfluss

Abbildung 7.17 zeigt, dass unter Einfluss von NO_2 der NO-atop(111)-Peak bei $1724\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ unabhängig von den übrigen vorhandenen Gasen bei 150°C bei einem Partialdruck von 200 ppm (d.h. 0,2 mbar) stets mit annähernd gleicher Rate abnimmt. Die Ratenunterschiede der einzelnen Messreihen betragen deutlich weniger als 5%. Wird die NO_2 -Konzentration auf 1000 ppm (bzw. im Falle von $\text{NO}+\text{NO}_2$ auf 500 ppm) erhöht, so verschwindet dieser Peak vollständig, was im Fall der $\text{NO}+\text{NO}_2$ -Mischung durch die insgesamt geringere NO_2 -Konzentration langsamer abläuft. Wird lediglich NO und 2% O_2 angeboten, so bleibt der Peak praktisch unverändert bestehen, da kein hinreichend hoher virtueller Sauerstoffpartialdruck erreicht wird, um die Platinterrassen zu oxidieren.

Bei reiner Koadsorption von NO und O (wie in Tabelle 3.1 und Abbildung 3.4 dargestellt) würde NO die Kantenplätze besetzen, während Sauerstoff die Terrassen bevölkern würde. In den hier dargestellten Experimenten bevölkert aber offensichtlich NO die Kantenplätze lediglich unter Abwesenheit von Sauerstoff und wird ansonsten von Sauerstoff auf die (111)-Terrassen verdrängt. Dieser Umstand legt nahe, dass eine stärker an die Platinatome der Kanten anbindende Spezies im Spiel ist, die in der Lage ist, NO auf die (111)-Terrassen zu verdrängen. Wie in Abbildung 3.6 dargestellt tritt die Oberflächenoxidation des Platins zuerst an Stufen und Kanten auf, bevor die (111)-Terrassen betroffen sind.

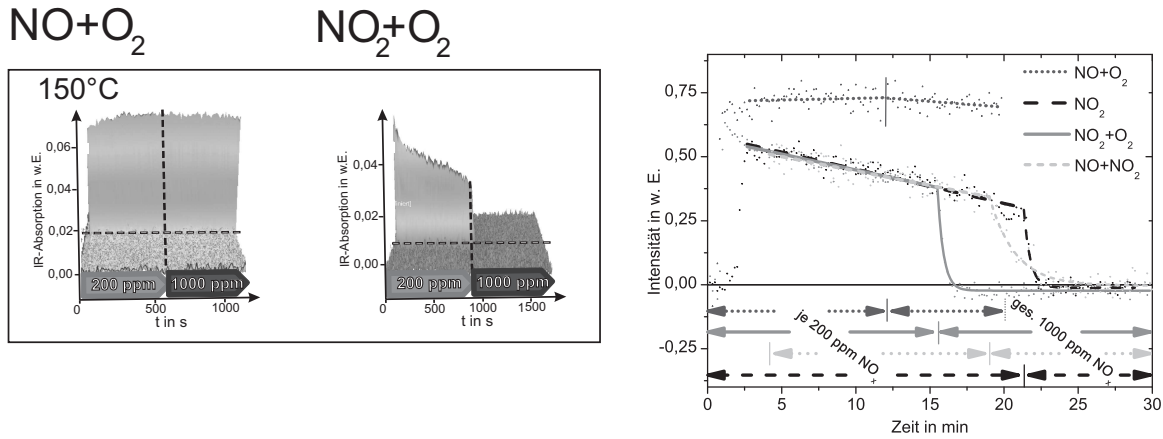


Abbildung 7.17: **Links:** Vergleich der zeitlichen Entwicklung bei zeitlich variierter Beaufschlagung mit NO bzw. NO₂ mit 2 % O₂-Hintergrund, bei 150°C. **Rechts:** Quantitativer Vergleich des NO-atop(111)-Peaks um 1724 cm⁻¹ für NO+O₂, NO₂, NO₂+O₂ und NO+NO₂ bei 150°C. Bei Anwesenheit von 200 ppm NO₂ nimmt der NO-atop(111)-Peak mit konstanter Rate ab, unabhängig von Konzentration von NO bzw. O₂.

Abbildung 7.18 fasst einen Großteil der experimentellen Ergebnisse zusammen. Solange NO₂ aufgrund unzureichender Temperatur bzw. zu geringem Partialdruck nicht hinreichend viel dissoziierten Sauerstoff bereitstellt, fällt die geringe gebildete Sauerstoffkonzentration nicht ins Gewicht, die Adsorption von NO dominiert. Erst bei hinreichendem Einsetzen der Katalyse verändert sich durch den ansteigenden virtuellen Sauerstoffpartialdruck das Oberflächenregime zugunsten einer partiellen Oxidation der Platinoberfläche an den besonders reaktiven Stufen und Kanten - weswegen zugleich die N₂O-Bildung gehemmt wird. Eine weitere Erhöhung der NO₂-Konzentration führt zu einer weitergehenden Oberflächenoxidation, adsorbiertes NO wird nun vollständig verdrängt.

Bei zusätzlich vorhandenem O₂-Hintergrund im Testgas tritt die Oxidation von nieder koordinierten Platinatomen unabhängig vom anliegenden NO-Partialdruck und schon bei der niedrigsten betrachteten Temperatur von 150°C ein. Eine drastische Erhöhung der O₂-Konzentration auf 40% (s. Abbildung 7.11) hat denselben Effekt wie eine moderate Erhöhung der NO₂-Konzentration auf 200 ppm (Abbildung 7.17) - die Oberflächenoxidation schreitet weiter fort, der Anteil an für die NO-Adsorption zur Verfügung stehenden Pt(111)-Terrassen nimmt ab. Es ist somit wahrscheinlich, dass die beobachteten drei Oberflächenregime die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- NO-dominierte Oberfläche: NO adsorbiert auf allen zur Verfügung stehenden Plätzen. Der vorliegende virtuelle Sauerstoffpartialdruck ist vernachlässigbar, ggf. tritt in geringem Maß O-Adsorption auf den von NO weniger bevorzugten Terrassenplätzen auf. Als Quelle für die NO-Adsorption kann NO oder NO₂ fungieren.
- Koadsorption mit (partieller) Platinoxidation an Stufen und Kanten: Der virtuelle Sauerstoffpartialdruck ist hinreichend hoch, so dass das chemische Potenzial zur Oxidation von nieder koordinierten Platinatomen erreicht ist. NO wird auf die Terrassenplätze verdrängt, die IR-Absorptionsintensität der anderen adsorbierten NO-Spezies sinkt dabei ab, weswegen der NO-atop-Pt(111)-Peak dominant wird. Der Oberflächensauerstoff kann entweder durch gasförmigen Sauerstoff (experimentell zeigt sich, dass 2% und 10% O₂-Hintergrund dieses Oberflächenregime unterstützen), oder durch dissoziiertes NO₂ bereitgestellt werden. Bei entsprechend gewählten Parametern ist das weitere Ausbreiten der oxidierten Bereiche durch den zeitlich konstanten Rückgang der NO-Adsorption beobachtbar.

- Platinoxid-dominierte Oberfläche: Die Oxidation des Platins ist nun auch auf den Terrassen möglich. NO-Adsorbat ist vollständig von der Oberfläche verschwunden. Dieser Zustand konnte experimentell nur mit dem stärkeren Oxidationsmittel NO_2 realisiert werden. übliche in der Atmosphäre oder in Verbrennungsabgas auftretende O_2 -Konzentrationen sind hierfür nicht ausreichend.

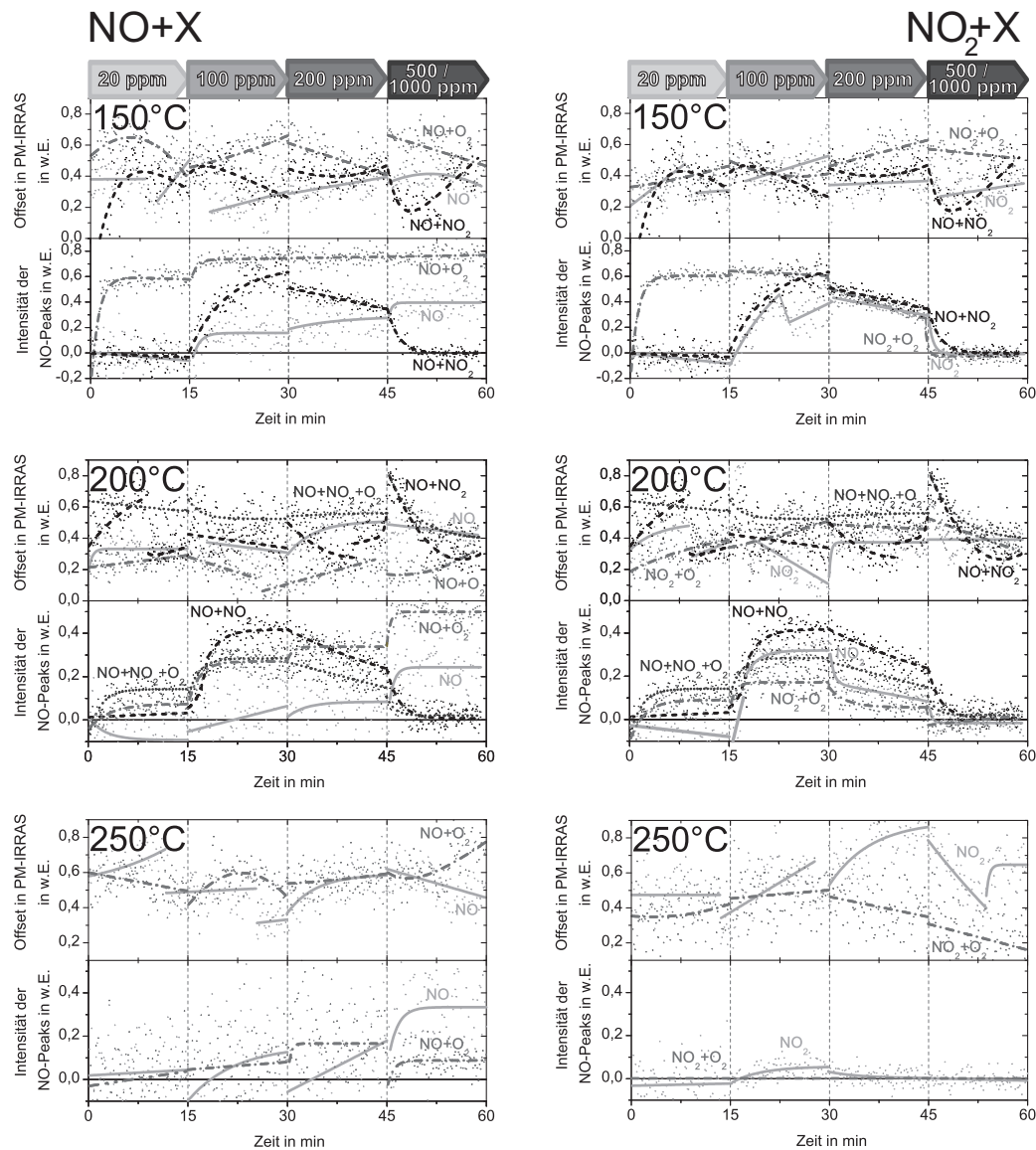


Abbildung 7.18: Korrelationsvergleich zwischen NO-Adsorption und Offset. **Links:** Gegenüberstellung aller NO-haltigen Gasgemische. **Rechts:** NO_2 -haltige Gasgemische. Auffällig ist der charakteristische Unterschied in der Entwicklung der NO-Adsorption bzw. des PM-IRRAS-Offset, sobald NO_2 vorhanden ist - ein Wechsel des Oberflächenregimes geht i.d.R. einher mit einem Sprung im Offset.

Für die Bestimmung des Offsets der PM-IRRAS-Messungen in den verschiedenen betrachteten Atmosphären wurden die Bereiche von ca. $2250\text{-}2115\text{ cm}^{-1}$ und $1500\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ verwendet, da hier kein oder zumindest kaum Adsorbat die Analyse stören sollte. Die zugehörigen Spektren der einzelnen Gas- und Adsorbatspezies finden sich in den nachfolgend gelisteten Abbildungen:

Abbildungen für	NO	NO_2	$\text{NO}+\text{NO}_2$
ohne O_2	7.8 und 7.10	7.12 und 7.14	7.15 und 7.16
mit 2% O_2	7.9 und 7.10	7.13 und 7.14	7.15 und 7.16

Die Auswertung ist erschwert durch die Überlagerung verschiedener den Offset beeinflussender Effekte (v.a. Störungen durch das Öffnen des PMA 50-Moduls, um den Detektor nachzukühlen, sowie Temperaturdrift der heißen Messkammer und des N_2 -gekühlten Detektors). Durch das Mitteln über mehrere Messreihen treten diese Störungen z.T. als mehrere Sprünge auf. Zudem sind die Spektren aufgrund der kurzen Aufnahmezeiten von 5 s je Spektrum stark verrauscht, was ein zuverlässiges Fassen des bei reinem Platin oftmals nur geringfügig sich verändernden Offsets erschwert.

Dennoch ist deutlich erkennbar, dass Gas- bzw. Konzentrationswechsel ein Veränderung im Offset bzw. im Offsetdrift hervorrufen und ein abrupter Wechsel zwischen zwei Oberflächenregimen zu einem Sprung im Offset-Signal führt. Die zeitliche Entwicklung des PM-IRRAS-Offsets wird durch die im nachfolgenden Abschnitt diskutierten Langzeitmessungen mit wechselnder Gasatmosphäre deutlich.

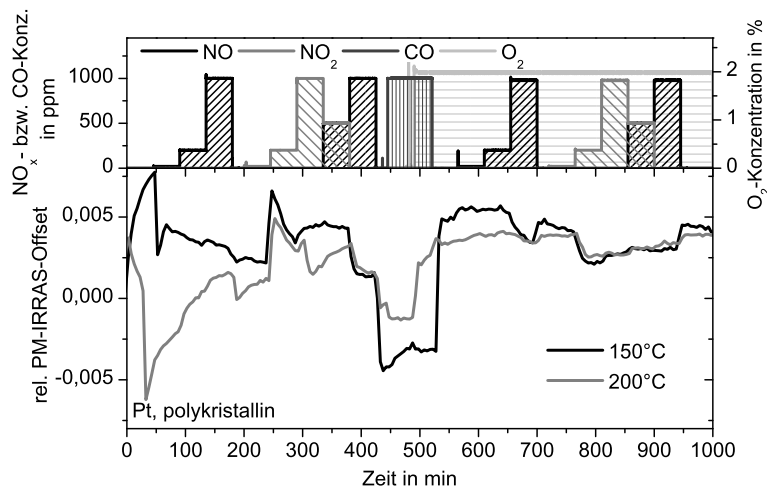


Abbildung 7.19: Vergleich des zeitabhängigen Verhaltens des PM-IRRAS-Offsets bei 150°C und 200°C auf polykristallin gesputtertem Platin in wechselnder Gasatmosphäre.

7.1.3 PM-IRRAS-Offset bei wechselnden Gasmischen

Zur weiteren Untersuchung des Offset-Verhaltens der polykristallinen Platin-oberfläche wird eine Probe über lange Zeiträume verschiedenen Gasmischen ausgesetzt. In Abbildung 7.19 sind zwei Messreihen bei 150°C und bei 200°C dargestellt, die nacheinander an der selben Probe durchgeführt wurden. Vor der einzelnen Messreihe wurde die Probe jeweils zur Reinigung auf 400°C aufgeheizt und eine Oxidation der Oberfläche mit O_2 , sowie eine Reduktion mit H_2 durchgeführt.

Die einzelnen Gaskonzentrationen liegen jeweils 45 min lange an. Der Anfangssprung und die anschließende Drift sind durch das Nachkühlen des IR-Detektors verursacht. Dieser wurde bei 150°C ganz zu Beginn, bei 200°C nach ca. 40 min nachgekühlt.

Es lässt sich das folgende Verhalten erkennen:

- Das Anlegen einer geringen NO-Konzentration von 20 ppm definiert die Anfangsatmosphäre. Zuvor ggf. vorhandene Restgas-Spuren (vermutlich H_2) werden aus der Messkammer und von der Probe verdrängt.
- Die Erhöhung der NO-Konzentration ist im Offset sichtbar, wenn keine weiteren reaktiven Gase anwesend sind. Ebenso ist der anschließende Wechsel auf Reinstickstoff erkennbar. Möglicherweise dissoziiert ein Teil des NO, was zu einer teilweisen Oberflächenbedeckung

mit adsorbiertem O auf der NO-dominierten Oberfläche führen würde. Ebenso ist denkbar, dass die NO-Adsorbatschicht durch Beeinflussung der Elektronendichte im Platin direkten Einfluss auf die Probenreflektivität hat.

- Eine geringe NO₂-Konzentration von 20 ppm stellt einen vergleichbaren Zustand ein wie er bei 20 ppm NO vorliegt.
- Eine Erhöhung auf 200 ppm NO₂ führt zur partiellen und sich ausbreitenden Platinoxidation. Dies ist anhand des Offset-Sprungs und dem anschließenden Driften erkennbar.
- Bei 1000 ppm NO₂ stellt sich ein stabiler Zustand ein, der sich beim Wechsel auf das 1:1-Gemisch von 500 ppm NO und 500 ppm NO₂ nicht deutlich ändert. Die Oberfläche dürfte vollständig mit Platinoxid bedeckt sein.
- Das Abschalten des NO₂ und der anschließende Wechsel auf 1000 ppm NO führt zurück zur NO-dominierten Oberfläche.
- Beim Wechsel zu 1000 ppm CO stellt sich eine vollständig reduzierte, stark CO-bedeckte Oberfläche ein. Dies wird von einem großen Sprung im Offset begleitet.
- Wird zusätzlich für die zweite Hälfte der Messreihe 2% O₂-Hintergrund angelegt, so führt dies temperaturabhängig zu unterschiedlichen Effekten während der CO-Beaufschlagung. Bei 200°C kommt es zur CO-Oxidation, die CO-Bedeckung geht stark zurück und der Offset nähert sich dem Wert der freien Platinoberfläche an. Bei 150°C findet noch so gut wie keine CO-Oxidation statt, weswegen auch der Offset weitgehend unbeeinflusst bleibt.
- Zusätzlich zum O₂-Hintergrund aufdosiertes NO hat keinen deutlichen Einfluss auf den Offset. Die Platinoberfläche bleibt O-dominiert und partiell oxidiert. Bei 150°C und 1000 ppm NO ist ein Driften erkennbar, ähnlich dem bei 200 ppm NO₂.
- Nach der NO-Phase stellt sich wieder der Zustand der teilweise oxidierten Pt-Oberfläche ein, der auch von 20 ppm NO₂ nicht wesentlich beeinflusst wird.
- 200 ppm NO₂ führen zu dem selben Driftverhalten wie in Abwesenheit von zusätzlichem Sauerstoffs. Jedoch ist kein Anfangssprung im Offset zu beobachten, da die Oberfläche durch den Sauerstoff schon voroxidiert ist.
- Beim 1:1-Gemisch von NO- und NO₂ und bei 1000 ppm NO scheint bei anwesendem Sauerstoff der zuvor von 1000 ppm NO₂ eingestellte Oberflächenzustand erhalten zu bleiben. Erst der Wechsel zurück auf 2% O₂ ohne Stickoxide liefert wieder den Zustand den Offsetwert der partiell oxidierten Platinoberfläche.

Der Offset-Effekt erscheint bei 150°C größer als bei 200°C. Dies lässt sich auf die sinkende Bedeckung bei höherer Temperatur zurückführen, Allerdings sind auch mögliche Alterungseffekte nicht auszuschließen.

7.1.4 SiO₂-Kontaminationseinfluss auf polykristallinem Platin

Der anfänglich verwendete Versuchsaufbau zeigte eine Tendenz zur Kontamination der untersuchten Proben durch auf deren Oberfläche abgelagertes Siliziumdioxid. Diese über den Verlauf umfangreicher Messreihen ansteigende SiO₂-Kontamination hatte ihre Ursache in mit silikonhaltigen Schmiermittel versehenen Kugelsperrhähnen in den Gaszuleitungen. Dieses Schmiermittel ist in direktem Kontakt mit dem durch die Hähne strömenden Gas, wird in Spuren mittransportiert und schlägt sich auf der Probe als SiO₂ nieder.

Wegen dieser Kontaminationsquelle kam für das Gros der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen ein überarbeiteter, weitgehend kontaminationsfreier Versuchsaufbau zum Einsatz. Die erhöhte und über eine längere Messung ansteigende Menge SiO_2 ist aber auch zugleich ein idealer Kontaminationstest für die diversen betrachteten Oberflächenprozesse.

Analyse der SiO_2 -Kontamination

Als SiO_2 -Kontaminationsversuch wurden Testgase mit kurzen N_2 -Spülintervallen nacheinander auf eine polykristallin gesputterte Pt-Schicht auf Al_2O_3 dosiert. Da keine weiteren Adsorbatschwingungen ausser denen des SiO_2 auftraten, kann davon ausgegangen werden, dass sich zumindest keine signifikanten Mengen anderer Verbindungen auf der Probenoberfläche ansammeln. Gemessen wurde mit über einen Zeitraum von ca. 4,5 min durchgeführten 250 Scans je aufgenommenem Spektrum und einer Wiederholungsrate von 5 min. Die Gesamtdauer der Beaufschlagung betrug ca. 70 Stunden, wovon die ersten ca. zehn Stunden begleitende PM-IRRAS-Messungen durchgeführt wurden. Nach ca. 70 Stunden wurde an der Probe dann nochmals eine abschließende PM-IRRAS-Messung durchgeführt. Die Ergebnisse der PM-IRRAS-Messreihe sind in Abbildung 7.20 dargestellt. Anschließend wurde die Oberflächenzusammensetzung der Probe mittels XPS analysiert.

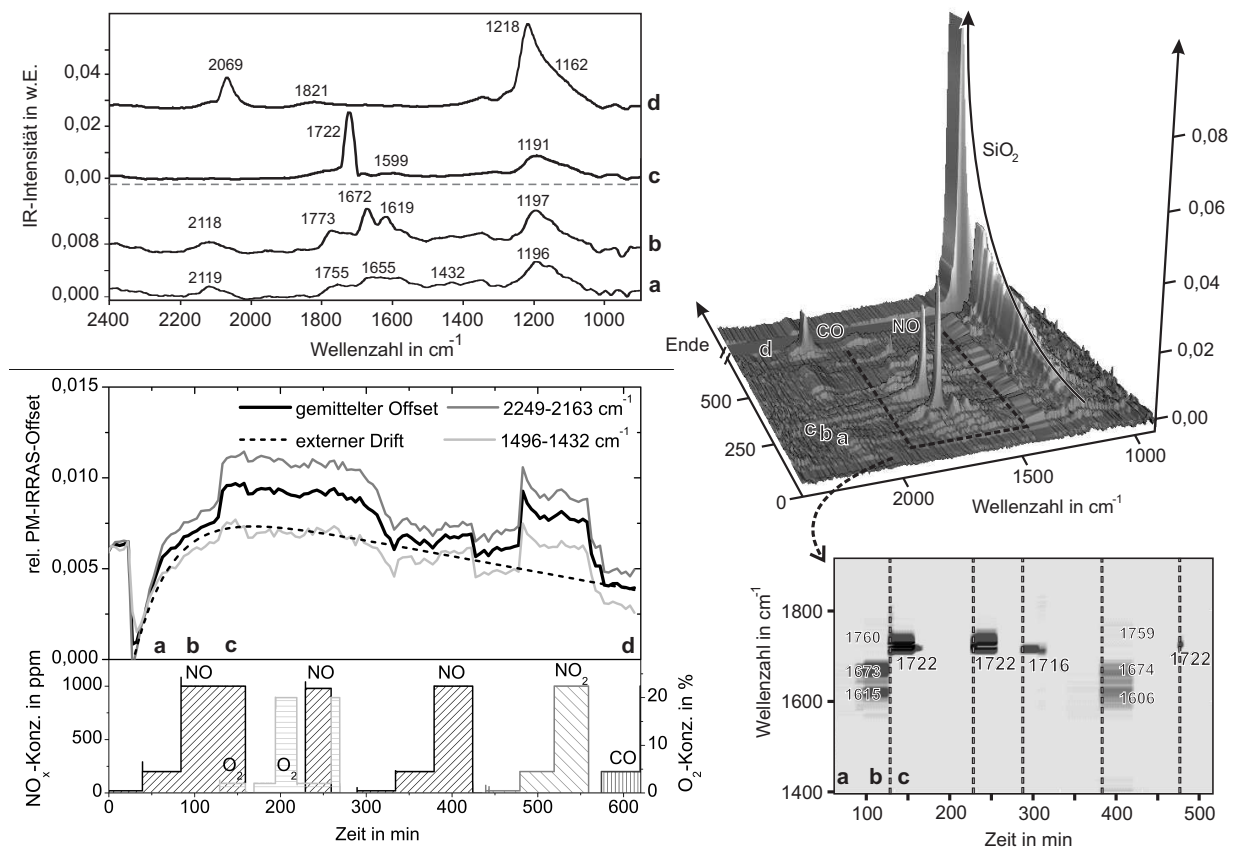


Abbildung 7.20: Langzeit- SiO_2 -Kontaminationsmessung mittels PM-IRRAS bei wechselnder Gasbeaufschlagung. Links unten ist die Abfolge der Gasbeaufschlagung und darüber der jeweils resultierende PM-IRRAS-Offset zu sehen. Exemplarisch sind darüber vier zu den mit **a**, **b**, **c** und **d** markierten Zeitpunkten aufgenommene Oberflächenspektren dargestellt. Auf der rechten Seite ist der zeitliche Verlauf der Spektren und das Ansteigen der SiO_2 -Kontamination zu sehen.

Über die gesamte Messdauer hinweg lagert sich eine substantielle Menge SiO_2 auf der Pro-

be an, was durch die bei ca. 1200 cm^{-1} anwachsenden IR-Banden deutlich erkennbar ist. Die CO-Adsorption beträgt am Ende nur ca. 8,5% des nach 10 h Beaufschlagungszeit ermittelten Wertes.

Viele der zuvor betrachteten Adsorbatkonstellationen treten auch unter diesen weniger gut definierten Bedingungen auf.

In Gegenwart von O_2 ist ausschliesslich die atop-Pt(111)-Adsorption bei NO zu beobachten, während in Abwesenheit von Sauerstoff die multi-site-Adsorption der NO-dominierten Oberfläche erkennbar ist.

Sowohl NO- und CO-Adsorption werden durch die SiO_2 -Akkumulation insofern beeinflusst, dass die Gesamtmenge an Adsorbat über die Zeit abnimmt. Dies ist auf die abnehmende Anzahl an zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätzen zurückzuführen. Eine Veränderung der NO-Adsorptionsplätze ist nicht erkennbar.

Die CO-Adsorption scheint vom SiO_2 beeinflusst zu werden. Auf der Oberfläche noch vorhandenes Rest-CO bei O_2 -freier NO-Beaufschlagung tritt bei bemerkenswert hohen Wellenzahlen von ca. 2120 cm^{-1} auf. Hierbei könnte es sich um Adsorption auf PtO_x oder anderweitig chemisch gebundenem Platin handeln.

Die XPS-Messungen zeigen einen Anteil von 12 Atom% Si bzw. 36 Atom% SiO_2 im Oberflächenspektrum nach Messende. Bei einer Eindringtiefe von ca. 5 nm lässt dies auf eine SiO_2 -Bedeckung schließen, die als homogene Schicht eine Dicke von ca. 1,8 nm aufweisen würde. Da auch bei Ende der Messung noch Gasadsorbat auf Platin erkennbar ist, dürfte sich das SiO_2 eher in Form von sich ausbreitenden Inseln angesammelt haben, die die Platinoberfläche inhomogen und nicht vollständig bedecken.

Da die Probe vor der Messung kurzzeitig bei 400°C zum Entfernen anderer Adsorbate mit Sauerstoff und Wasserstoff beaufschlagt wurde, liegt schon in der für die Berechnung der PM-IRRAS-Spektren verwendeten Referenz eine leichte SiO_2 -Kontamination vor. Darum ist eine verlässliche Bestimmung der SiO_2 -Schichtdicke einer zusätzlichen Unsicherheit unterworfen.

Die Schichtdicke des SiO_2 lässt sich auch über die Analyse der Frequenzshifts der im SiO_2 auftretenden Schwingungsmoden bewerten. Hierbei werden mögliche andere Suboxide des Siliziumoxids nicht berücksichtigt. Die beiden prominenten Moden sind die dominierende longitudinal-optische Mode (LO) und die etwas weniger scharf ausgeprägte transversal-optische Mode (TO), die aufgrund der geringeren Intensität nur mit geringerer Genauigkeit festgelegt werden kann. Die aus den Bandenpositionen durch Vergleich mit Literaturwerten [245] abgeschätzten Schichtdicken sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst. Zusätzlich sind die IR-Intensitäten eingetragen, die sich aus dem Fitten der PM-IRRAS-Banden mittels Lorentzfunktionen ergeben.

	LO-Mode im SiO_2	TO-Mode im SiO_2
nach 10 h	1218 cm^{-1} Schichtdicke: $0,7\pm 0,5\text{ nm}$ IR-Intensität: 1,76	ca. 1162 cm^{-1} Schichtdicke $2\pm 1\text{ nm}$ IR-Intensität: 2,88
nach ca. 70 h	ca. 1235 cm^{-1} Schichtdicke: $1\pm 1\text{ nm}$ IR-Intensität: 4,38	ca. 1170 cm^{-1} Schichtdicke: $3,5\pm 1\text{ nm}$ IR-Intensität: 3,87
Steigerung um Faktor	2,5	1,3

Die aus den Bandenpositionen ermittelten Schichtdicken decken sich mit den mittels XPS bestimmten Werten. Um die durch die verschiedenen Methoden ermittelten Steigerungswerte miteinander in Übereinstimmung zu bringen, muss von einer größeren Menge SiO_2 schon zu Beginn der Messung ausgegangen werden. Die beobachtbare NO-Adsorption wird durch die SiO_2 -Kontamination lediglich durch das passivierende Blockieren von ansonsten zur Verfügung

stehende Adsorptionsplätze beeinflusst. Es handelt sich somit um einen rein quantitativen und nicht qualitativen Effekt. Somit dürfen geringe Mengen an SiO_2 auf der Platinoberfläche als für Adsorptionsprozesse nicht relevant vernachlässigt werden. Zur Überprüfung dieser Annahme werden im Weiteren Adsorptionsmessungen von NO_x -haltigen Testgasen auf stark SiO_2 -bedeckten Proben betrachtet.

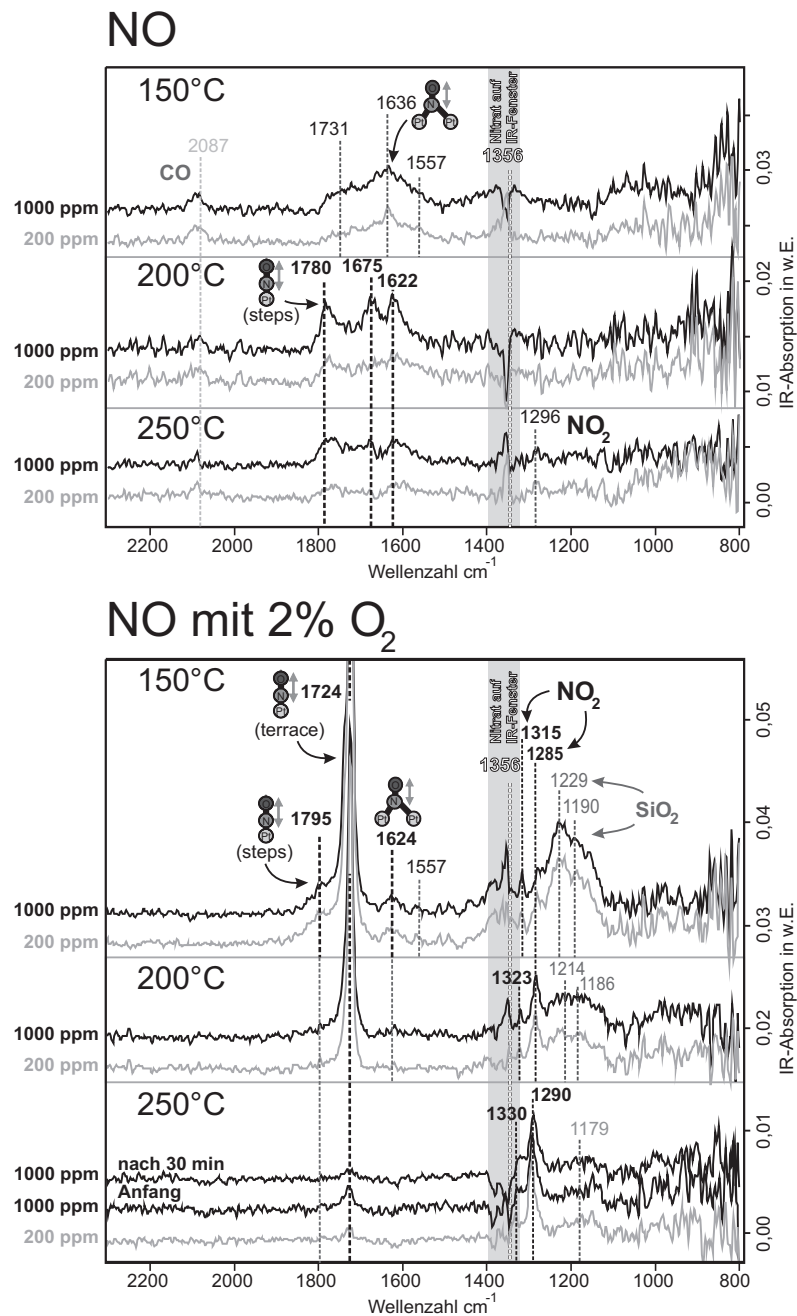


Abbildung 7.21: NO -Beaufschlagung bei zeitlich variiertem NO -Partialdruck, bei 150, 200 und 250°C unter Einfluss von SiO_2 -Kontamination. Die Spektren mit gleiche Temperaturangabe gehören jeweils zu einer Messreihe, zwischen den Messreihen erfolgte jeweils ein Heiz- und Reinigungsschritt bei 350°C .

Bildung von NO_2 -Adsorbat auf SiO_2 -belasteten Pt-Proben

Unter den vorab beschriebenen Bedingungen wurden analog zu den umfangreich diskutierten Stickoxid-Experimenten im verbesserten, kontaminationsarmen System auch Messungen

an stark SiO_2 -bedeckten Proben durchgeführt. Die Messungen wurden in der kompakten, links in Abbildung 6.4 dargestellten und in [279] ausführlicher beschriebenen Messkammer durchgeführt. Hierbei wurde auf die hohe Zeitaufösung verzichtet und stattdessen zur Signaloptimierung über längere Zeitintervalle gemittelt: Die Aufnahmezeit jedes Spektrums betrug ca. 5 min; Zur weiteren Rauschreduktion wurde nach Möglichkeit zusätzlich noch über Intervalle von bis zu 15 min gemittelt. Zwischen den Messungen erfolgte jeweils eine oxidierende und reduzierende Probenreinigung bei 350°C .

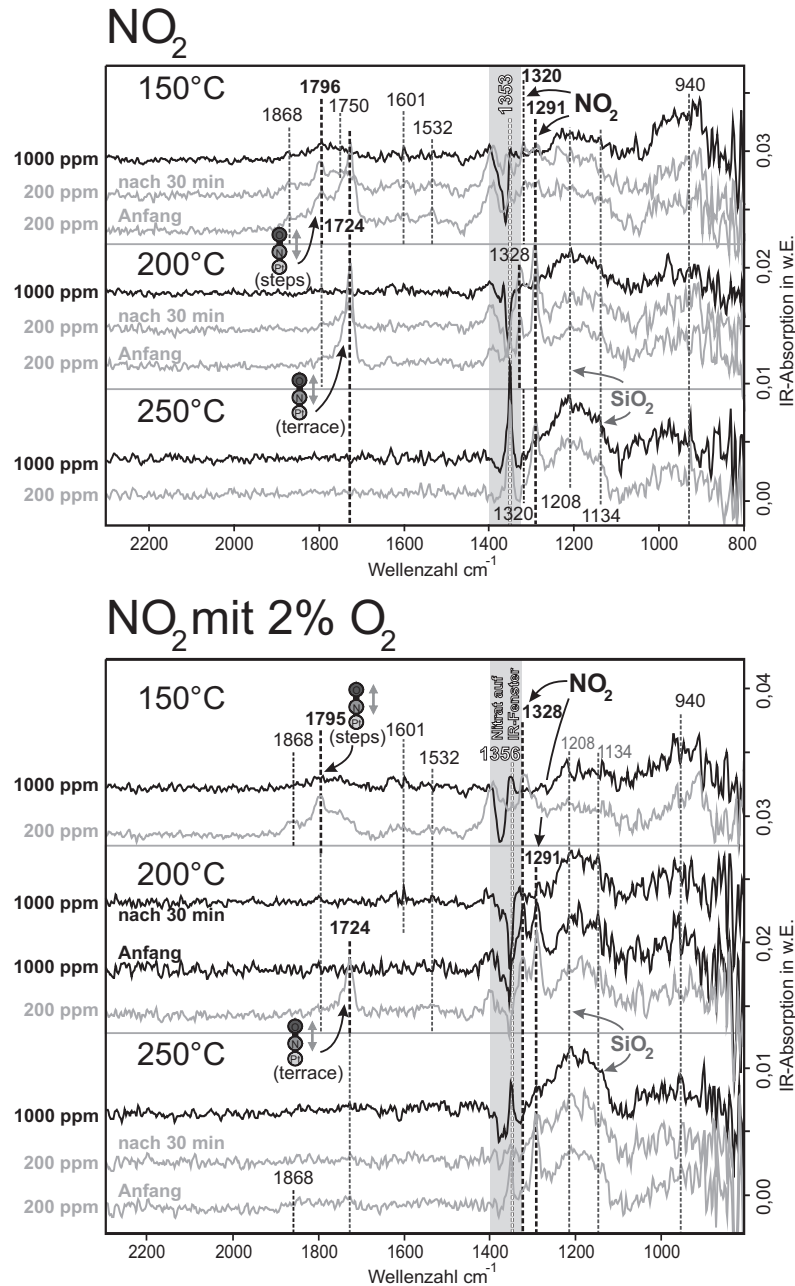


Abbildung 7.22: NO_2 -Beaufschlagung bei zeitlich variiertem NO -Partialdruck, bei 150, 200 und 250°C . Die weiteren Aufnahmebedingungen und die Vorgehensweise sind identisch mit denen bei NO -Beaufschlagung in Abbildung 7.21.

Da die verwendete Messkammer einen größeren Öffnungswinkel des eintretenden IR-Strahls zulässt, kann zwar durch die erhöhte Gesamtintensität das Signal- zu Rauschverhältnis optimiert werden, zugleich dürfte der vergrößerte Bereich möglicher Strahlorientierungen gegenüber der Probenoberfläche zu einer Verbreiterung der einzelnen beobachteten IR-Banden führen. Die Ergebnisse für NO -Beaufschlagung mit und ohne Sauerstoffhintergrund sind in Abbildung

7.21 dargestellt, für NO_2 -Beaufschlagung in Abbildung 7.22 und für 1:1-Gemisch von NO und NO_2 in Abbildung 7.23.

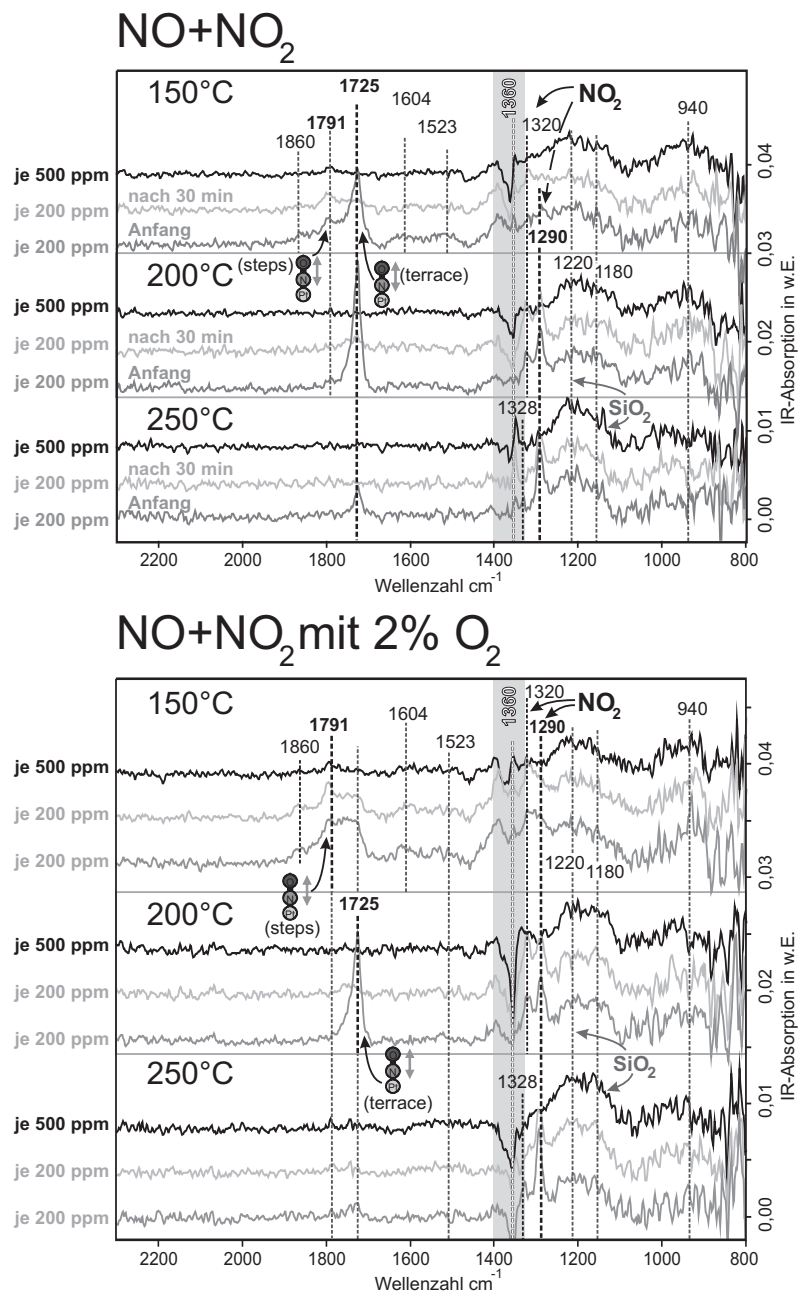


Abbildung 7.23: Gemeinsame Beaufschlagung von gleichen Teilen von NO und NO_2 bei zeitlich variiertem NO -Partialdruck, z.T. mit zusätzlich 2% O_2 , bei 150, 200 und 250°C. Die weiteren Aufnahmebedingungen und die Vorgehensweise sind identisch mit denen bei NO -Beaufschlagung in Abbildung 7.21.

Es wurden lediglich die hohen NO_x -Konzentrationen von 200 ppm und 1000 ppm betrachtet, bei denen die größten Unterschiede zwischen den verschiedenen Testgasen auftreten. Hier sollte es auch zu den deutlichsten Abweichungen gegenüber den zuvor diskutierten Messungen im kontaminationsarmen System kommen, sofern die SiO_2 -Bedeckung einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenprozesse haben sollte.

Die Beobachtungen bzgl. der NO -Adsorption auf den verschiedenen Adsorptionsplätzen der Platinoberfläche sind konsistent mit den zuvor umfangreich diskutierten Ergebnissen. Dies gilt für alle drei betrachteten Gaskombinationen (NO , NO_2 , 1:1-Gemisch von NO und NO_2) und auch jeweils in Anwesenheit von zusätzlichem 2%igen Sauerstoffhintergrund. Es kann somit

tatsächlich davon ausgegangen werden, dass SiO_2 keinen Einfluss auf den Charakter der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze des Platins hat.

Zusätzlich zu den schon bekannten, verschiedenen adsorbierten NO-Spezies zuzuordnenden IR-Banden sind allerdings zwei weitere, scharfe Banden um 1300 cm^{-1} zu erkennen. Diese sind bei den etwas stärker verrauschten zeitaufgelösten Messungen evtl. mit geringer Intensität vorhanden, aber im Rauschen verborgen gewesen. Sie scheinen nun allerdings mindestens deutlich stärker ausgeprägt aufzutreten und lassen sich am ehesten NO_2 -Spezies zuschreiben.

Die beobachteten Banden liegen bei ca. 1280 cm^{-1} und 1310 cm^{-1} und treten nicht immer gemeinsam auf - bei niedrigerer Temperatur (150°C) überwiegt die 1280 cm^{-1} -Bande, bei hoher Temperatur (250°C) die 1310 cm^{-1} -Bande.

Für die asymmetrische Schwingung in Nitrit-Spezies ist eine Bande bei $1250 - 1220\text{ cm}^{-1}$ dokumentiert, sowie eine Bande bei 1300 cm^{-1} , die oft Nitrat (NO_3) zugeschrieben wird und dann stets gemeinsam mit einer starken Bande bei ca. 1500 cm^{-1} auftreten sollte [14, 285].

Insofern ist eher davon auszugehen, dass es sich hier um auf verschiedenen Adsorptionsplätzen angelagertes NO_2 handelt. Aus der Einzelbetrachtung der vorliegenden Messreihen heraus ist allerdings unklar, ob es sich um Adsorbate auf dem Platin oder auf dem SiO_2 handelt. Es ist bekannt, dass selbst hochreine Platin-Einkristalle geringe Spuren von vorwiegend Ca, Si, P, und S als Kontaminanten enthalten, die mit der Zeit und bei erhöhten Temperaturen an die Oberfläche segregieren [96]. Koukiou et al. [70] beobachten Banden in einem vergleichbaren Spektralbereich, die sie verschiedenen NO_2 -Spezies auf Al_2O_3 zuschreiben, Schießer et al. [224] schreiben ihre bei 1263 cm^{-1} und 1293 cm^{-1} auf einem Pt/ Al_2O_3 -System bei ca. 230°C aufgefundenen Banden NO_2 -Dimeren auf dem Aluminiumoxid zu, während Toops et al. in Übereinstimmung mit Getman et al. monomeres Nitrit annehmen [286], wie es auch auf anderen katalytisch passiven Metalloberflächen wie etwa Au(111) [287] auftritt. Allerdings sind die von den meisten Gruppen dokumentierten Banden zumeist wesentlich breiter als die hier beobachteten.

In der Literatur finden sich noch weitere IR-Banden mit ähnlichen Schwingungsfrequenzen. Getman et al. [135, 136] berechnen mittels DFT-Rechnungen zwei Banden der O,O'-nitrito-Orientierung bei ca. 1146 cm^{-1} und 1274 cm^{-1} . Hierbei ist die eine N-O-Bindung parallel zur Oberfläche ausgerichtet und verbrückt zwei Pt-Atome, während die andere N-O-Bindung aufrecht steht. Diese Spezies erachten sie allerdings im Vergleich zu anderen NO_2 -Konfigurationen als energetisch ungünstig. Auch konnte sie von anderen Arbeitsgruppen bislang experimentell nicht abschließend identifiziert werden. Ebenfalls energetisch ungünstig ist die nitro-Konfiguration, bei der das N-Atom vergleichbar mit NO an ein Pt-Atom anbindet. Auch hier liegen eine symmetrische (DFT: 1266 cm^{-1} , exp: 1270 cm^{-1}) und eine asymmetrische (DFT: 1497 cm^{-1}) Schwingungsmoden vor. Zumindest die symmetrische Mode ist experimentell dokumentiert und liegt im zutreffenden Frequenzbereich. Da allerdings im vorliegenden Fall zwei zumeist gemeinsam auftretende Schwingungsbanden beobachtet wurden, bietet keine der in der Literatur aufzufindenden Bandenkombinationen eine überzeugende Interpretation der beobachteten Spektren. Da das fragliche Adsorbat zudem in einem derart hohen Temperaturbereich auftritt, in dem NO_2 auf Platin üblicherweise sehr schnell dissoziiert, wirkt eine Adsorption auf dem SiO_2 zumindest von dieser Betrachtungsweise aus plausibler.

Es dürfte sich im wahrscheinlichsten Fall entweder um eine Kombination mehrerer NO_2 -Spezies auf stark isolierten Pt-Atomen, oder um (möglicherweise ionisch als NO_2^-) auf dem Siliziumdioxid gebundenes NO_2 handeln. Letztere Interpretation wäre zumindest konsistent mit den Beobachtungen von Koukiou et al. [70], die auf Al_2O_3 zwei Banden bei $1230 - 1260\text{ cm}^{-1}$ und 1330 cm^{-1} verbrücktem Nitrit oder einer Nitro-Spezies auf dem Aluminiumoxid in Pt/ Al_2O_3 zuschreiben. Eine weitere Bande bei ca. 1260 cm^{-1} interpretieren sie in Übereinstimmung mit Hadjiivanov [203] als Schwingungsbande von Nitritonen (NO_2^-).

In all diesen Fällen handelt es sich offensichtlich um eine Spezies, die nicht an den die Oberfläche des Platins definierenden Prozessen beteiligt ist.

7.2 Adsorption auf der Platin(111)-Einkristalloberfläche

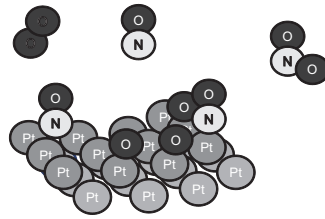


Abbildung 7.24: Schemadarstellung der NO-Adsorption auf einer Pt(111)-Oberfläche mit Stufe

Die für die Adsorptionsmessungen verwendete Pt(111)-Probe ist ein rundes 1 mm dickes Scheibchen von 10 mm Durchmesser. Aufgrund der geringeren Größe ist das Signal-zu-Rauschverhältnis ungünstiger als bei den großflächigeren polykristallinen gesputterten Platinproben. Es konnten in Testmessungen mit Stickoxiden mehrere der in Abschnitt 3.3.3 dargestellten, aus der Literatur bekannten Adsorptionszustände für NO nachgewiesen werden. So ist bei 150 und 200°C eine der Muldenadsorption zuzuschreibende Adsorptionsbande bei ca. 1500 cm^{-1} zu erkennen, und bei 150°C konnte auch die atop-Adsorption bei 1720 cm^{-1} ohne begleitenden Sauerstoffhintergrund nachgewiesen werden.

Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Anzahl an Oberflächendefekten bei der monokristallinen Probe wesentlich geringer ist als bei den zuvor betrachteten gesputterten Oberflächen. Adsorption auf Stufen und Kanten ist deswegen weitgehend zu vernachlässigen. Deshalb stellt sich Adsorption hier im Wesentlichen dar wie im Modell von Aizawa et al. [145] für die ideale Pt(111)-Oberfläche beschrieben: zunächst werden die fcc-Muldenplätze besetzt, anschließend die atop-Position, nachfolgend ist eine Besetzung der hcp-Muldenplätze möglich.

Bei NO_2 -Aufdosierung wurden keine deutlichen NO-Banden identifiziert. Dies kann seine Ursache auch in dem ungünstigeren Signal-zu-Rauschverhältnis haben. Aus diesem Grund ist eine abschließende Aussage über die Adsorbatzustände bei NO_2 -haltiger Atmosphäre nicht möglich. Da aus diesen Messungen keine weiteren neuen Erkenntnisse aufzufinden sind, die nicht durch die Literatur bzw. die Betrachtungen der Adsorption auf polykristallinem Platin schon abgedeckt wären, wird auf eine detaillierte Diskussion der einzelnen Adsorbatspezies verzichtet.

Das Verhalten des PM-IRRAS-Offsets bei Langzeitbeaufschlagung des Einkristalls mit wechselnden Testgasen zeigt ein ähnliches Ergebnis wie beim polykristallinen Platin, wobei im Detail Unterschiede auffällig werden. Drei Messreihen bei 150, 200 und 250°C sind in Abbildung 7.25 dargestellt. Die Offsetsprünge bei der Pt(111)-Probe erscheinen im Vorzeichen umgekehrt zu den in Abbildung 7.19 dargestellten Ergebnissen bei polykristallinem Platin; hierbei dürfte es sich um einen Effekt der Messapparatur handeln.

Die Reaktivität erscheint deutlich geringer. Dies wird besonders deutlich an der offensichtlich geringeren NO_2 -Dissoziationsrate. NO_2 zeigt bei Pt(111) einen vergleichbaren Offset-Effekt bei 250°C wie dieser bei polykristallinem Platin schon bei 150°C zu beobachten ist. Das Einsetzen der CO-Oxidation erscheint ebenfalls im Vergleich verzögert: während beim polykristallinen Platin bei 200°C die zuvor CO-dominierte Oberfläche deutliche Anzeichen der Oxidation zeigt, sind diese im vergleichbaren Ausmaß beim Einkristall erst bei 250°C zu beobachten.

Im Einzelnen stellt sich die Offset-Antwort der Pt(111)-Oberfläche auf die zudosierten Testgase wie folgt dar:

- NO in Reinstickstoff scheint keinen Effekt auf den Offset zu haben. In der Gasphase wird kaum N_2O detektiert. Es ist davon auszugehen, dass kaum NO dissoziiert wird und somit kein atomarer Sauerstoff zur Verfügung steht.
- NO_2 in geringer Konzentration von 20 ppm führt bei allen drei Temperaturen zu einem langsamen Absinken des Offsets. Ein Erhöhen der Konzentration auf 200 ppm führt bei

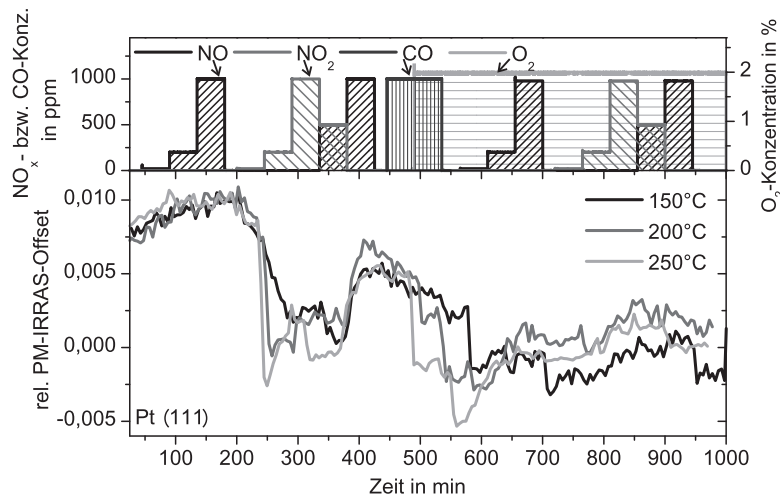


Abbildung 7.25: Vergleich des zeitabhängigen Verhaltens des PM-IRRAS-Offsets bei 150°C, 200°C und 250°C auf einem Pt(111)-Einkristall in wechselnder Gasatmosphäre. Die im Vergleich zu den Messungen auf polykristallin gesputtertem Platin (vgl. Abbildung 7.19) geringere Reaktivität ist auf die deutlich geringere Anzahl an Oberflächendefekten zurückzuführen.

15°C zu beschleunigtem Driften, und nur bei 200 und 250°C zu einem Sprung wie beim polykristallinen Platin. Das anschließende deutliche Zurückdriften wie beim polykristallinen Platin tritt lediglich bei der höchsten betrachteten Temperatur von 250°C auf.

- Wird NO₂ abgeschaltet und liegt nur NO weiter an, so kommt es bei beiden Probenarten zu einem Zurückdriften auf einen dem Anfangszustand ähnlichen Wert. Das Zudosieren von CO verändert diesen Zustand bei Pt(111) nicht, im Gegensatz zur polykristallinen Probe. Es ist also wieder davon auszugehen, dass beim Pt(111) kein Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden war, die Probe also nicht mehr weiter reduziert werden konnte.
- Das Zugeben von 2% O₂ bewirkt nur bei 250°C einen drastischen Sprung im Offset. Bei 200°C fällt dieser deutlich geringer aus, bei 150°C ist keine Veränderung zu beobachten. Hieraus ist auf das im Vergleich zur polykristallinen Probe spätere Einsetzen der CO-Oxidation zu schließen. Erst das Abschalten des CO bewirkt eine weitergehende Oxidation der Pt(111)-Oberfläche. Bei 150°C bleibt auch dies aus; hier bewirkt erst zusätzliches NO den Offset-Sprung. Es dürfte zu einer Reaktion zwischen CO, NO und O₂ kommen, bei der atomarer Sauerstoff bereitgestellt wird.
- Bei 200 und 250°C ist bei gleichzeitiger Bereitstellung von O₂ und NO ein Rückdriften wie bei NO₂-Dosierung erkennbar, bei 150°C bleibt dieses aus. Dafür zeigt die nachfolgende NO₂-Zugabe lediglich bei 150°C einen klaren Effekt. Es scheint also insgesamt zu einer geringeren Bereitstellung von Sauerstoffradikalen durch NO₂-Dissoziation als beim polykristallinen Platin zu kommen.

Insgesamt zeigt die untersuchte Pt(111)-Probe ein ähnliches Verhalten wie die deutlich raueren polykristallinen Platinschichten. Die betrachtete, nicht-ideale Pt(111)-Oberfläche besitzt durchaus noch Stufen und andere Oberflächendefekte im merklichen Maß. Auf einem idealen Einkristall dürften die beobachteten Unterschiede noch deutlich stärker auffällig werden. Es ist klar erkennbar, dass die Pt(111)-Oberfläche eine deutlich geringere Reaktion auf oxidierende Gase zeigt und somit eine geringere Neigung zur Oxidbildung aufweisen dürfte. Dies ist wiederum konsistent mit dem angenommenen Modell der gasinduzierten (partiellen) Oberflächenoxidation.

7.3 Adsorption auf der PtRh(111)-Einkristalloberfläche

Zur Beobachtung der Wechselwirkung zwischen Stickoxiden mit katalytischen Oberflächen höherer Komplexität dient im nächsten Schritt ein Platin-Rhodium-Mischsystem von möglichst simpler Morphologie. Dies lässt sich durch einen PtRh-Einkristall gewährleisten.

Auf diesem wurden im ersten Schritt PM-IRRAS-Experimente unter CO-haltiger Stickstoffatmosphäre mit wechselnder CO-Konzentration durchgeführt, wobei auch der Einfluss von zusätzlich eindosiertem Sauerstoff untersucht wurde.

In einem weiteren Schritt wurden analog zu den in Abschnitt 7.1.2 auf polykristallinem Platin durchgeführten Messungen NO_x -Experimente durchgeführt.

Der verwendete PtRh(111)-Einkristall besteht zu 80 at% aus Pt und zu 20 at% aus Rh. In Abhängigkeit von der Umgebungsatmosphäre zeigen wechselweise entweder Platin- bzw. Rhodiumatome die Tendenz, sich an der Oberfläche als oberste Schicht anzusammeln. Dies tritt bei hinreichend hohen Temperaturen auf, da eine ausreichende Diffusion im Volumenmaterial ermöglicht sein muss. Es zeigt sich dabei, dass schon bei 150°C Oberflächensegregation stattfindet. Die nachfolgenden Ergebnisse sind erst unter Berücksichtigung dieser als „breathing catalyst“ bezeichneten Eigenschaft konsistent interpretierbar.

Um eine hinreichend gute Zeitauflösung zu erreichen, werden dieselben Parameter wie auch für die Messungen auf polykristallinem Platin verwendet. Die einzelnen Spektren sind mit einer Aufnahmezeit von 5 s und einer Wiederholungsrate von 10 s aufgenommen. Wie auch bei den bislang diskutierten zeitabhängigen Adsorptionsmessungen muss die Signalqualität durch Mittelung mehrerer Messreihen optimiert werden. Deswegen resultiert jeder zu einer Temperatur gehörige Datensatz aus drei identischen, aufsummierten Messreihen. Anschließend wurde für die halbquantitative Auswertung über jeweils eine Minute gemittelt.

7.3.1 Kohlenmonoxid auf PtRh(111)

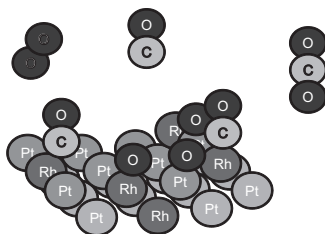


Abbildung 7.26: Schema der CO-Adsorption auf PtRh(111)

Als Vergleich zur in Abschnitt 7.1.1 diskutierten Adsorption von Kohlenmonoxid auf Platin dienen entsprechende Adsorptionsexperimente auf der monokristallinen PtRh(111)-Oberfläche. Dabei ist zu beobachten, dass bei reiner CO-Baufschlagung andere Adsorptionsplätze besetzt werden als bei begleitender O_2 -Eindosierung. Die in Abwesenheit von Sauerstoff durch CO besetzten Adsorptionsplätze werden als Rhodiumatome interpretiert. Sofern in Gegenwart von Sauerstoff CO-Adsorption auftritt, scheint diese auf Platinatomen stattzufinden.

Dies leitet zu der Annahme, dass die PtRh-Oberfläche unter Einfluss der Gasumgebung eine Restrukturierung erfährt.

Die CO-Konzentration wird zwischen 20, 100 und 900 ppm in Reinstickstoff variiert. Der Gesamtgasfluss beträgt wie bei den anderen Experimenten 50 sccm. Die für die Experimente mit zusätzlichem Sauerstoff eingesetzte O_2 -Konzentration wurde mit 0,6% so gering wie mit der Apparatur realisierbar gewählt. Bei dieser geringen Sauerstoffkonzentration ist es z.T. möglich, einen Wechsel zwischen der CO- und der O-dominierten Oberfläche zu beobachten.

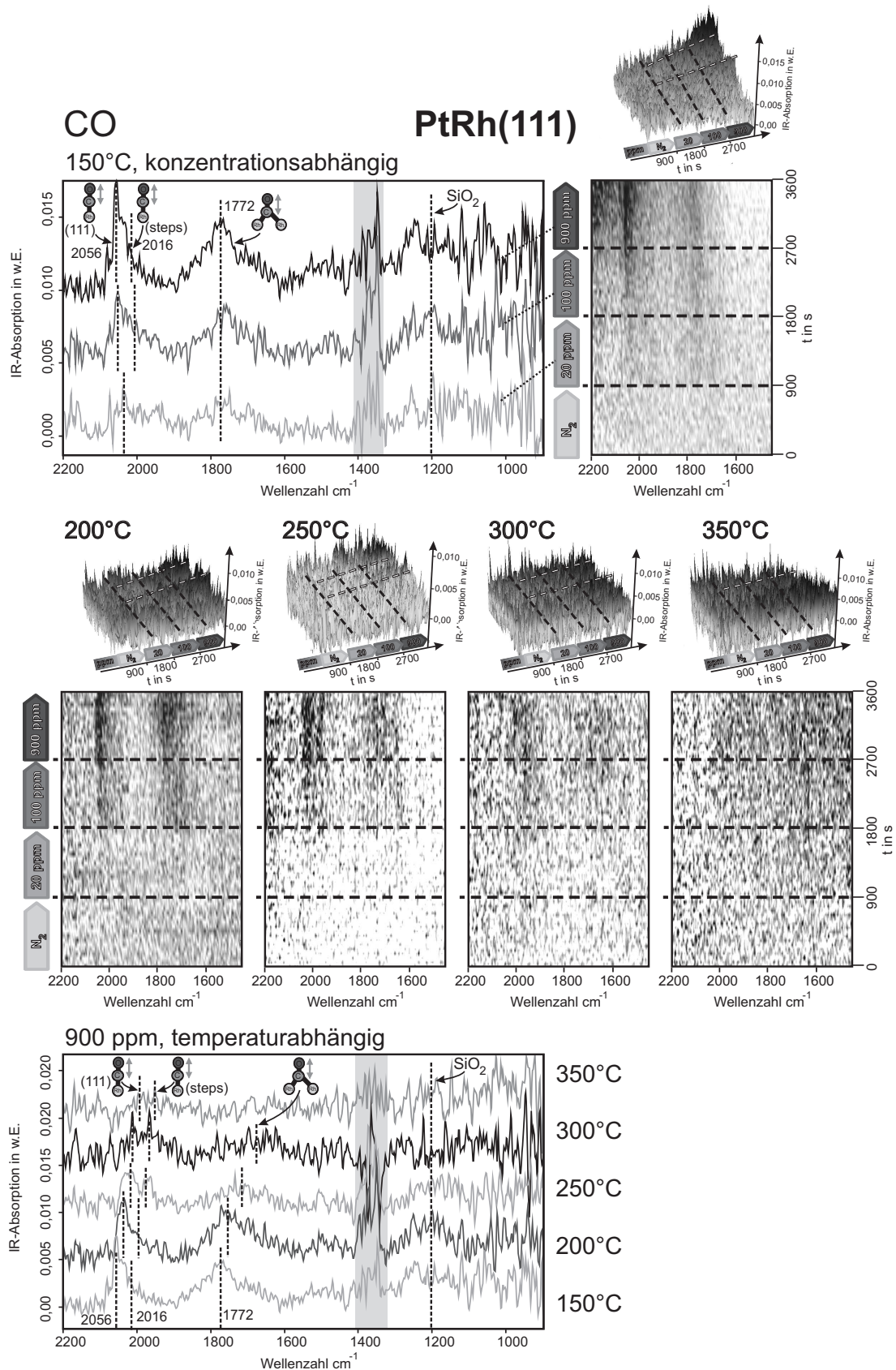


Abbildung 7.27: Zeitlich variiertes CO-Partialdruck über einem PtRh(111)-Einkristall, bei 150°C bis 350°C. Bei 350°C ist keine eindeutige Adsorption mehr zu beobachten. Jeder dargestellte Datensatz resultiert aus drei identischen, aufsummierten Messreihen, die Aufnahmezeit der Einzelspektren betrug 5 s mit einer Wiederholungsrate von 10 s.

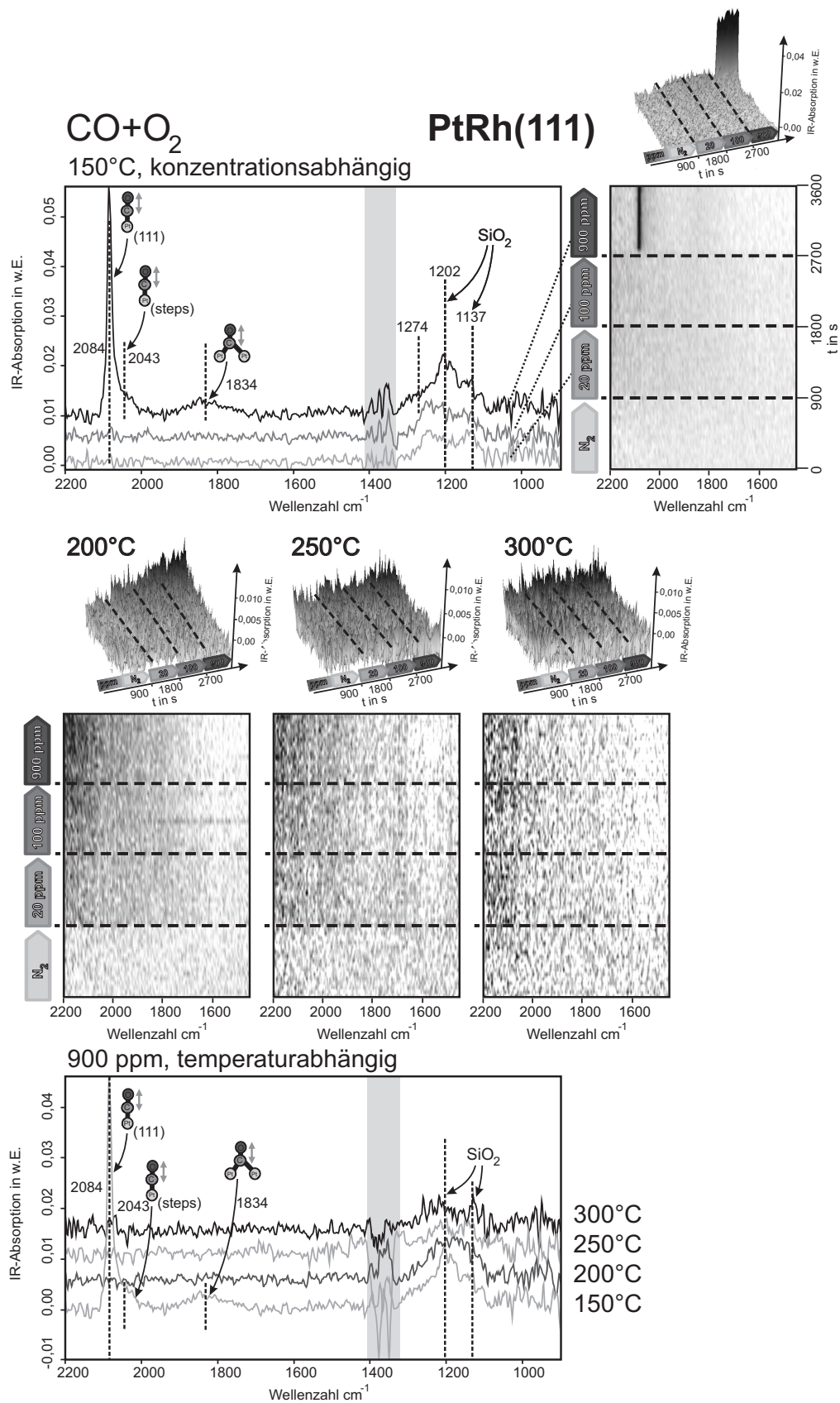


Abbildung 7.28: Zeitlich variiertes CO-Partialdruck mit 0,6% O₂-Hintergrund über einem PtRh(111)-Einkristall, bei 150°C bis 300°C. Lediglich bei 150°C ist eindeutige CO-Adsorption zu beobachten. Die Messreihen wurden analog zu den sauerstofffreien Messungen in Abbildung 7.27 durchgeführt.

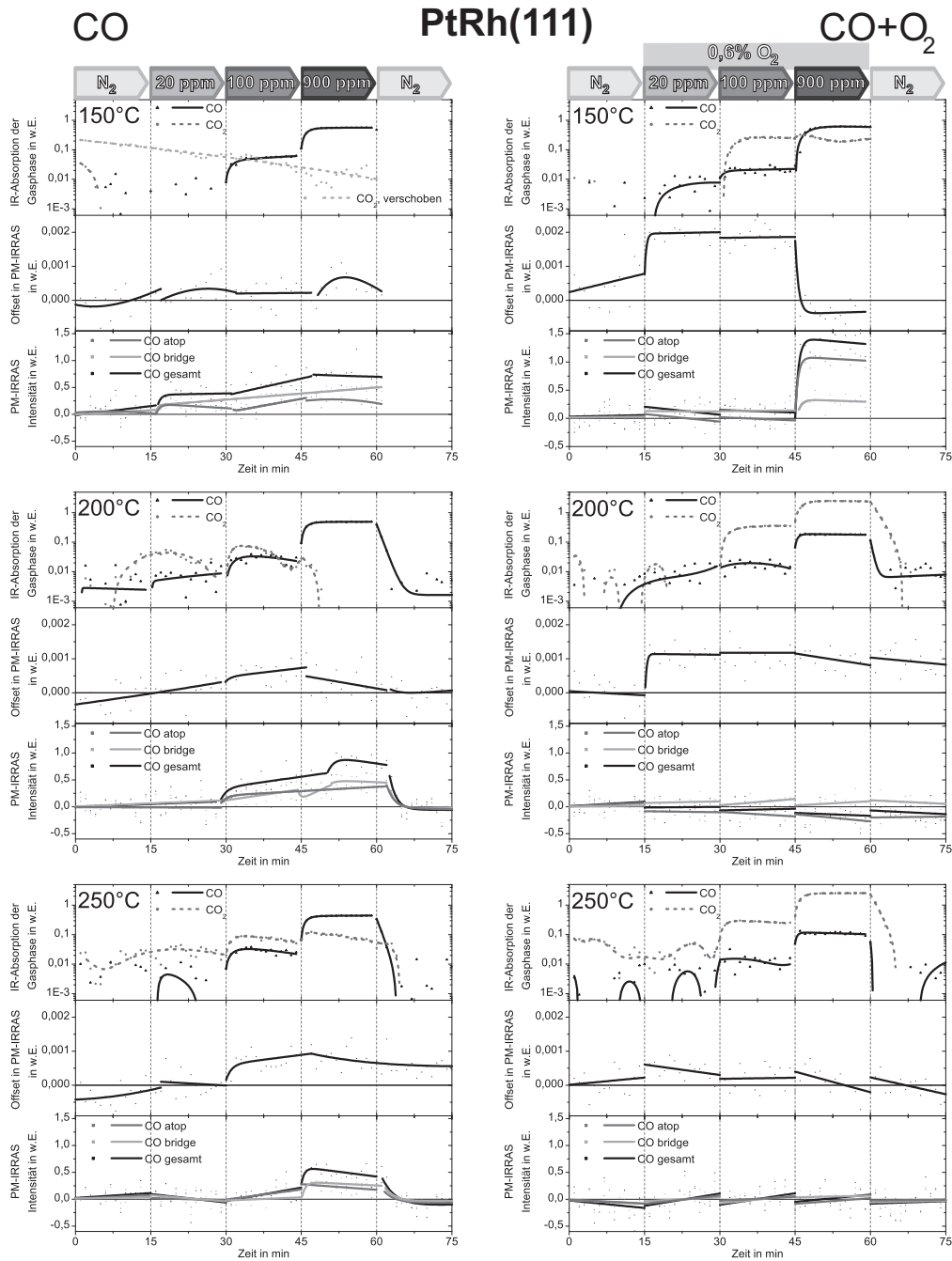


Abbildung 7.29: Halbquantitative, zeitabhängige Auswertung bzgl. der IR-aktiven Bestandteile der Gasphase, dem Offset im PM-IRRAS und den identifizierten Oberflächenadsorbate für die CO-Beaufschlagung mit und ohne 0,6% O₂-Hintergrund für den Temperaturbereich 150°C bis 250°C. Zur Rauschreduktion wurden jeweils die Spektren eine Minute vor der Integration gemittelt. Im Verlauf der an die Einzelwerte gefitteten Exponentialfunktionen sind die zeitlichen Entwicklungen erkennbar.

Adsorption bei CO-Beaufschlagung

Spektren der unter CO-Atmosphäre durchgeführten Messreihen bei 150, 200, 250, 300 und 350°C sind in Abbildung 7.27 dargestellt. In den Abbildungen 7.29 und 7.30 erfolgt eine weitergehende Auswertung der Ergebnisse.

Es sind deutliche IR-Banden von CO-Adsorbat erkennbar. Deren spektrale Position deckt sich nicht mit den gängigen Literaturwerten und zuvor in dieser Arbeit experimentell beobachteten Werten für CO-Adsorption auf Platin. Die aufgefundenen Banden werden als CO-Adsorbat auf Rhodium interpretiert. Die beobachteten Frequenzen weisen geringere Werte auf als zuweilen in der Literatur [90] beschrieben. Da die Adsorbatschwingungen sich allerdings bei steigender Temperatur zu geringeren Frequenzen hin verschieben (s. Abbildung 7.32), lässt sich diese Diskrepanz dahingehend interpretieren, dass der von Hadjiivanov und Vayssilov berichtete Wert bei einer geringeren Temperatur aufgenommen wurde.

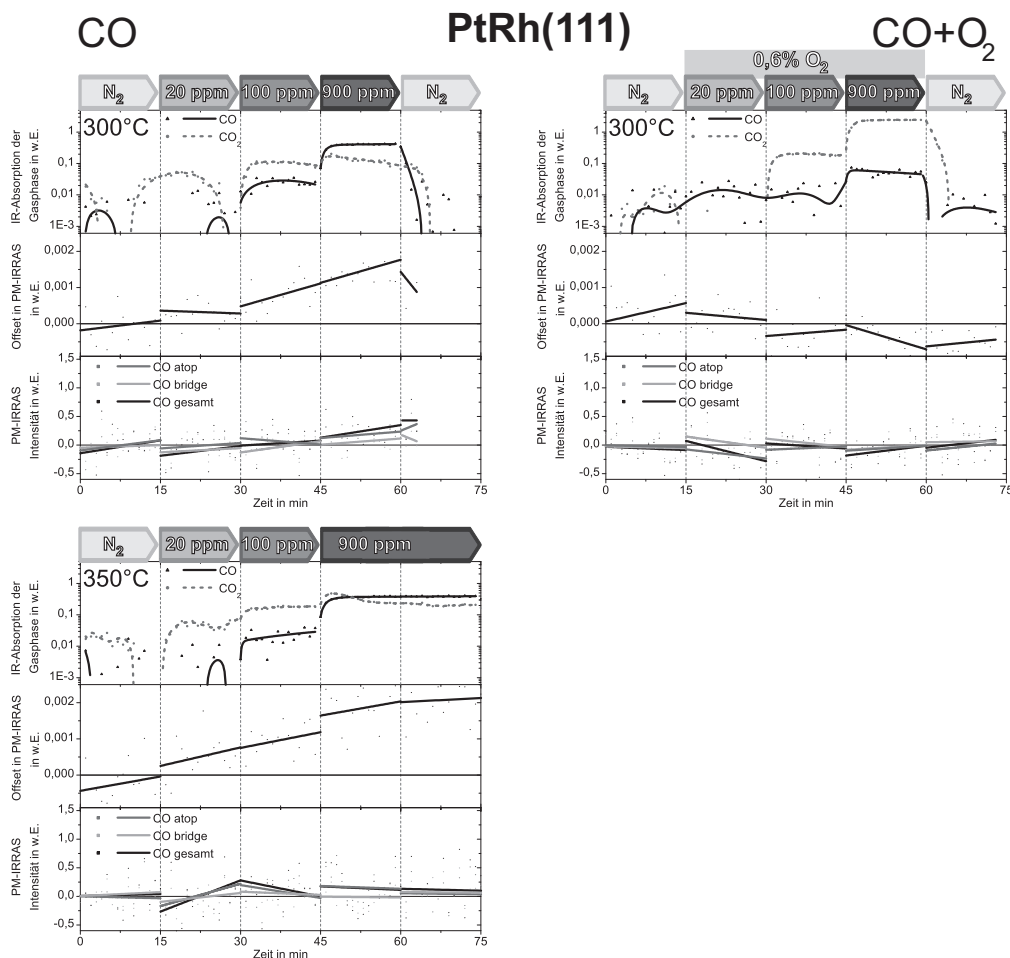


Abbildung 7.30: Fortsetzung der halbquantitativen, zeitabhängigen Auswertung analog zu Abbildung 7.29 für die Temperaturen 300°C und 350°C.

Die atop-Adsorption auf Rh tritt dabei analog zur Adsorption auf Pt in zwei unterscheidbaren Zuständen auf. Auf Rh(111) atop adsorbiertes CO ist bei 15°C bei 2056 cm^{-1} zu erkennen und auf Rh-Stufen bei 2016 cm^{-1} . Es ist nur eine verbrückte Spezies bei 1772 cm^{-1} deutlich erkennbar, eine Unterscheidung zwischen der (111)-Fläche und Oberflächendefekten ist nicht möglich. Bei Temperaturzunahme ist jeweils zu beobachten, dass sich die Schwingungen zu geringeren Wellenzahlen verschieben.

Bei 150°C wird die Sättigungsbedeckung offenbar schon bei 100 ppm CO weitgehend erreicht. Aus der Auswertung der Integrale der einzelnen IR-Absorptionen aus dem Oberflächen- und

dem Gasphasensignal in den Abbildungen 7.29 und 7.30 ist erkennbar, dass mit steigender Temperatur die CO_2 -Bildung durch CO -Dissoziation ansteigt. Bei 150°C ist keine Dissoziation erkennbar. Das geringe vorhandene CO_2 -Signal hat seine Ursache ausserhalb der Reaktionskammer im PMA50-Modul des Messaufbaus. Beim Nachkühlen des IR-Detektors muss dieses geöffnet werden, durch die Spülung des Moduls mit Stickstoff wird das Kohlendioxid anschließend aus der Apparatur ausgetragen. Die CO_2 -Konzentration ist bei 150°C zusätzlich verschoben dargestellt, um die kontinuierliche Abnahme dieser externen CO_2 -Konzentration deutlich werden zu lassen.

In den Oberflächensignalen ist gut sichtbar, dass die Intensitäten der zur atop- und zur verbrückten Adsorption gehörenden Schwingungsmoden zeitlich korrelieren, sie nehmen bei Wechseln der CO -Konzentration gemeinsam zu und ab. Es handelt sich offensichtlich um Adsorption auf zweierlei Adsorptionsplätzen, die zu demselben Material (Rhodium) gehören.

Der Offset wird nur gering beeinflusst, da die Oberfläche stets metallisch vorliegt. Die beobachtbaren Veränderungen im Offset hängen evtl. mit der Diffusion innerhalb der Oberfläche zusammen. Es dürfte sich demnach um die Anreicherung der Oberfläche mit dem jeweils anderen Metall (Rhodium \leftrightarrow Platin) handeln.

Adsorption bei CO -Beaufschlagung in Begleitung von $0,6\% \text{O}_2$

Liegt in der Gasphase zusätzlich Sauerstoff vor, verändert dies die Oberflächenprozesse deutlich. Die entsprechenden Messreihen bei 150 , 200 , 250 und 300°C sind in Abbildung 7.28 dargestellt. Bei 150°C ist zunächst bei kleinen CO -Konzentrationen kein Adsorbat feststellbar. Die Probenoberfläche liegt vermutlich oxidisch vor.

Bei 900 ppm CO ist ein dramatisches Umschlagen zur CO -bedeckten Oberfläche zu beobachten. Die Adsorption erfolgt hierbei an Platinatomen. CO adsorbiert atop auf $\text{Pt}(111)$ bei 2084 cm^{-1} und atop auf niederkoordinierten Pt -Atomen bei 2043 cm^{-1} . Verbrückte Adsorption ist bei 1834 cm^{-1} zu erkennen. Dieser Befund deckt sich mit den Beobachtungen auf reinen Pt -Proben.

Zugleich ist auch eine deutliche Abnahme der CO_2 -Bildung in Abbildung 7.29 beobachtbar, während sich im PM-IRRAS-Offset ein großer Abwärtssprung zeigt.

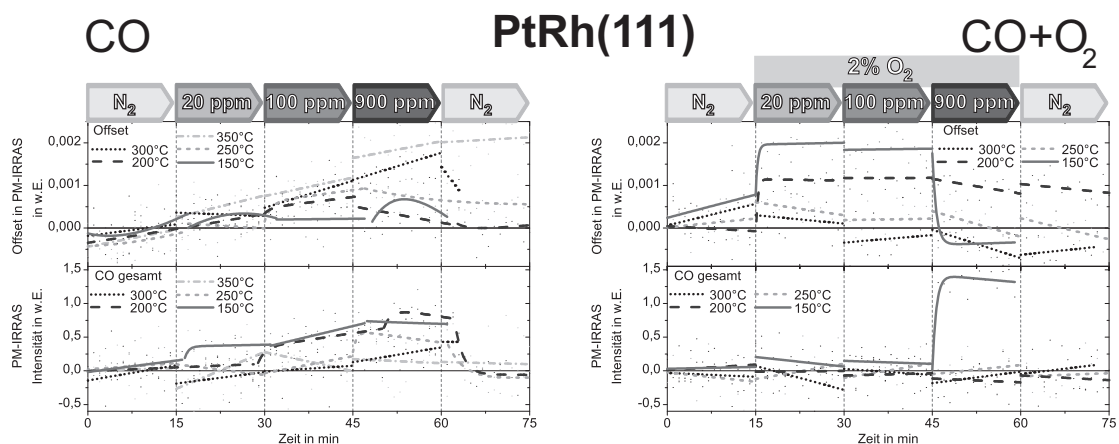


Abbildung 7.31: Direkter Vergleich des PM-IRRAS-Offsets bzw. des PM-IRRAS-Adsorbatssignals bei den gemessenen Temperaturen. **Links:** CO . **Rechts:** CO mit O_2 -Hintergrund. Es ist deutlich erkennbar, dass die beiden Aspekte des Oberflächensignals bei den geringeren Temperaturen und unterhalb des Einsetzens der CO -Oxidation stärkere Reaktionen der Oberfläche auf das Testgas zeigen.

Anhand der deutlichen CO_2 -Bildung ist erkennbar, dass schon bei 150°C die CO -Oxidation erfolgt. Die Eindosierung von 900 ppm CO verursacht eine Reduktion der Oxidoberfläche. Die in Abbildung 7.32 dargestellten Wellenzahlen der beobachteten Schwingungsbanden des Adsorbats stimmen mit denen auf Platin überein (vgl. Abbildung 7.5). Nun lagert sich CO atop und verbrückt auf den jetzt verfügbaren Pt-Adsorptionsplätzen an. Bei höheren Temperaturen lässt sich dieser Effekt nicht mehr beobachten, das thermodynamische Gleichgewicht ist nun hinreichend weit zugunsten der CO -Oxidation verschoben.

Bei der nächst höheren Temperatur von 200°C läuft die CO -Oxidation schon derart schnell ab, dass sich kein CO -Adsorbat mehr nachweisen lässt.

Die bei 150 und 200°C zu beobachtenden Sprünge im Offset zu Beginn der O_2 -Eindosierung deuten auf Oberflächenoxidation hin. Bei höheren Temperaturen ist dieser Sprung nicht mehr zu beobachten, da hier die geringe O_2 -Konzentration von $0,6\%$ offenbar nicht genügt, um die oxidische Phase stabil zu halten.

Zusammenfassung der CO -Adsorption auf $\text{PtRh}(111)$

Die katalytische Aktivität des PtRh -Einkristalls ist deutlich höher als die einer mono- oder polykristallinen Platinprobe.

Ein zusammenfassender Überblick über die Reaktion der PtRh -Oberfläche ist in Abbildung 7.31 gegeben.

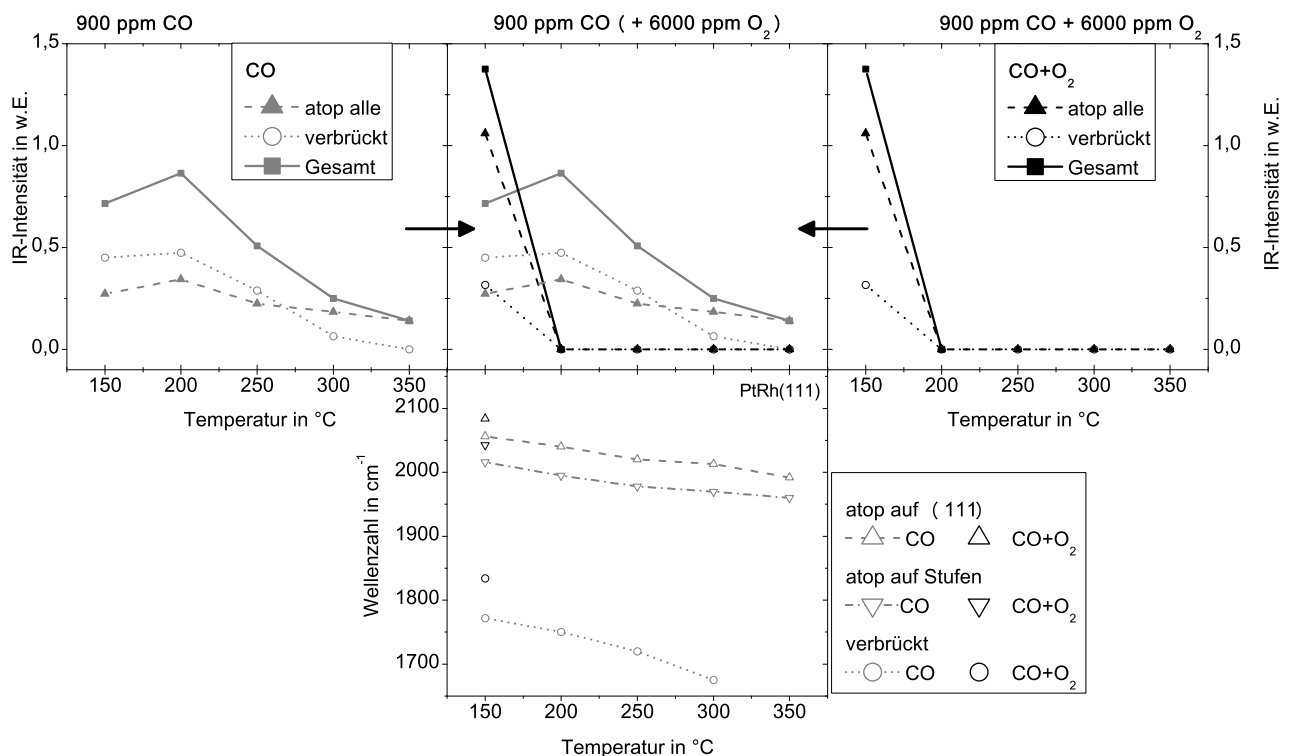


Abbildung 7.32: Temperaturabhängiger Intensitäts- und Wellenzahlverlauf der CO -Adsorption mit und ohne O_2 -Hintergrund. In sauerstofffreier CO -Umgebung adsorbiert CO auf Rhodium, in Anwesenheit von Sauerstoff adsorbiert CO auf Platin. Oberhalb von 150°C ist mit O_2 aufgrund der CO -Oxidation kein Adsorbat nachweisbar. Die Schwingungsfrequenzen des Adsorbats nehmen kontinuierlich mit steigender Temperatur ab.

Für die CO -Adsorption in Abwesenheit von Sauerstoff ist die bei CO -Konzentrationserhöhung ansteigende, und bei Temperaturerhöhung absinkende Oberflächenbedeckung mit CO -Adsorbat

auf Rhodium erkennbar. Es ist eine leichte Korrelation zwischen der CO-Bedeckung und dem PM-IRRAS-Offset gegeben. Die in Abbildung 7.32 aufgetragenen Wellenzahlen der Streck-schwingungen der drei nachweisbaren Adsorbatspezies nehmen in Stickstoff mit ansteigender Temperatur jeweils kontinuierlich ab. Es ist ein Langmuir-artiges Abklingen der Bedeckung erkennbar.

Wie in Abbildung 7.32 gut erkennbar, tritt in Gegenwart von Sauerstoff lediglich bei der geringsten betrachteten Temperatur von 150°C und der maximalen CO-Konzentration von 900 ppm CO-Adsorption auf. Die Adsorption erfolgt auf Platin und geht einher mit der Reduktion der zuvor oxidisch vorliegenden Probenoberfläche. Die aus dem Offset in Abbildung 7.31 ableitbare Oberflächenoxidation ist bei 150°C stärker ausgeprägt als bei 200°C. Bei höheren Temperaturen ist kein Sprung im PM-IRRAS-Offset erkennbar. Darum kann davon ausgegangen werden, dass die Probenoberfläche ab 250°C in metallischer Form vorliegt und ein höhere Sauerstoffpartialdruck bzw. ein stärkeres Oxidationsmittel zur Oberflächenoxidation nötig wäre.

7.3.2 Stickoxide auf PtRh(111)

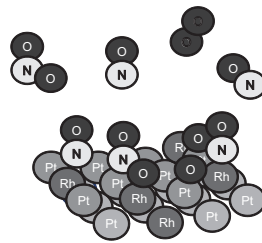


Abbildung 7.33: Schema der NO-Adsorption bei NO_x -Beaufschlagung auf PtRh(111)

Stickoxide zeigen ebenso wie Kohlenmonoxid auf dem PtRh(111)-Einkristall mit 80 Atom% Pt und 20 Atom% Rh ein deutlich komplexeres Adsorptionsverhalten als auf der Pt(111)-Oberfläche. Es ist zudem eine höhere katalytische Aktivität zu erkennen.

Aufgrund der Eigenschaften eines „breathing catalyst“ verändert sich die Oberfläche dieses Einkristalles in Abhängigkeit von der Umgebungsatmosphäre, was vor allem bei erhöhten Temperaturen deutlich hervortritt. Aus Simulationen der Arbeitsgruppe von Professor Timo Jacob an der Universität Ulm (s. Abbildung 3.8) geht hervor, dass sowohl die Sauerstoff- als auch bei Stickoxidbedeckung bevorzugt auf Rhodium erfolgt und Rhodiumatome energetisch an der Oberfläche günstiger platziert sind als im Platin-Volumenmaterial.

Nicht alle beobachteten IR-Resonanzen im Oberflächensignal konnten zweifelsfrei jeweils einer NO-Spezies zugeordnet werden, da die Adsorption auf Rhodium nicht in dem Umfang dokumentiert ist wie auf Platin und die spektralen Positionen für Adsorption auf Platin und auf Rhodium z.T. sehr ähnlich zueinander sind.

Die deutlichsten beobachteten IR-Absorptionsbanden sind nachfolgend aufgelistet, die Zuordnung erfolgte u.a. unter Bezugnahme auf van Slooten und Nieuwenhuys [288].

- 1800 – 1850 cm^{-1} : tritt bei allen NO_x -Messungen auf, bei denen kein O_2 beteiligt ist (s. Abbildungen 7.34 und 7.36). Diese Schwingungsbande ist am deutlichsten bei 250°C zu erkennen (Ausnahme $\text{NO}+\text{NO}_2$ in Abbildung 7.38, hier ist die 1850 cm^{-1} -Bande bei 150°C zu finden). Diese IR-Bande wird atop auf Rhodium adsorbiertem NO zugeschrieben. Bei geringeren Bedeckungen tritt diese Resonanz eher bei 1800 cm^{-1} , bei höheren eher bei 1850 cm^{-1} auf.
- 1770 cm^{-1} : tritt lediglich bei $\text{NO}+\text{NO}_2$ bei 150°C auf (s. Abbildung 7.39) und lässt sich atop auf Pt-Stufen adsorbiertem NO zuordnen.

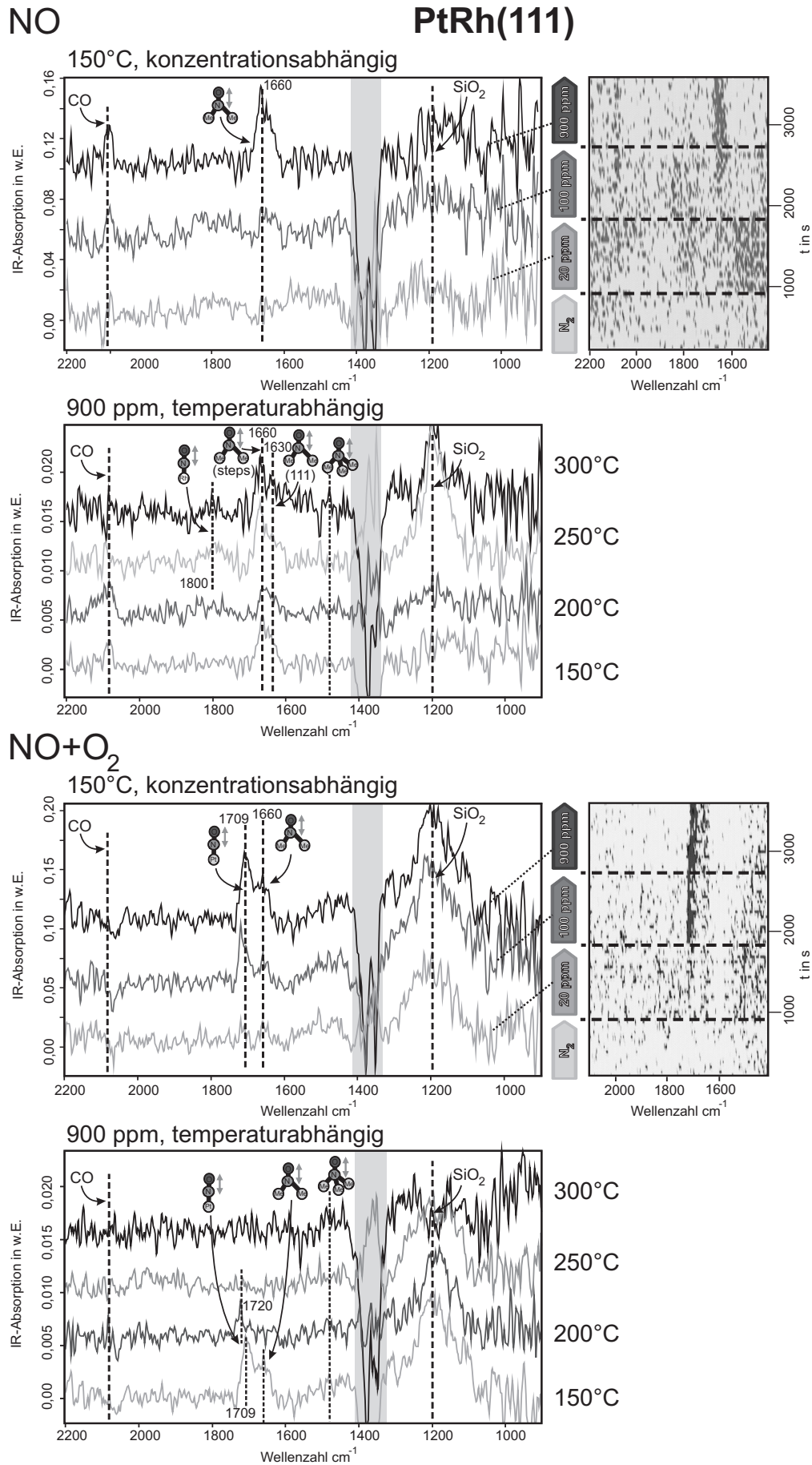


Abbildung 7.34: NO-Beaufschlagung bei zeitlich variiertem NO-Partialdruck, bei 150 bis 300°C auf PtRh(111), ohne bzw. mit 2% O₂-Hintergrund. Jeder Datensatz resultiert aus drei identischen, aufsummierten Messreihen. Die Spektren sind mit einer Aufnahmezeit von 5 s und einer Wiederholungsrate von 10 s aufgenommen.

- 1709–1721 cm^{-1} : tritt bei Messungen auf, bei denen $\text{NO}+\text{O}_2$ beteiligt ist (s. Abbildungen 7.35 und 7.38). Hierbei handelt es sich um die auch auf reinen Platinproben beobachtbare atop-Adsorption von NO auf Pt(111).
- 1610 – 1680 cm^{-1} : tritt bei allen NO_x -Messungen auf, ausgenommen NO_2+O_2 (s. Abbildungen 7.34, 7.36 und 7.38) . Aufgrund der zuweilen verbreiterten Form ist es wahrscheinlich, dass es sich hierbei um zwei Peaks handelt. Diese Resonanzen lassen sich der verbrückten Adsorption auf entweder Platin oder Rhodium zuschreiben: auf Oberflächen-defekten bei ca. 1670 cm^{-1} und auf (111)-Terrassen bei 1620 – 1630 cm^{-1} .
- 1495–1525 cm^{-1} : tritt bei allen Messungen auf, bei denen NO_2 beteiligt war (s. Abbildungen 7.36 und 7.38), vornehmlich bei 150°C und hohen Konzentrationen. Diese Bande ist allerdings zumeist stark ausgeschmiert und kann nur einmal bei NO_2+O_2 deutlich gefasst werden (Abbildung 7.36). Es lässt sich nicht abschließend ausschließen, dass es sich um ein Artefakt der Datenaufnahme bzw. -auswertung handelt. Die spektrale Position entspricht derjenigen der Muldenadsorption auf Platin oder auf Rhodium. Nicht auszuschließen ist auch, dass es sich hierbei um nicht dissoziiertes NO_2 handelt.

NO-Beaufschlagung auf PtRh(111)

Die Experimente zur Wechselwirkung des PtRh-Einkristalls mit Stickstoffmonoxid wurden mit einer wechselnder NO-Konzentration von 20, 100 und 900 ppm durchgeführt. Zusätzlich wurde in einem zweiten Schritt während der NO-Phasen begleitend 2% Sauerstoff eindosiert.

Abbildung 7.34 stellt eine Übersicht über die aufgenommenen Spektren dar. In dieser Darstellung sind die deutlicheren Schwingungsbanden direkt erkennbar. Aufgrund des starken Hintergrundrauschens sind nicht alle Banden in den Einzelspektren erkennbar und werden erst im direkten Vergleich vieler Spektren, bzw. in der automatisierten Auswertung deutlich. In Abbildung 7.35 ist die halbquantitative Auswertung dargestellt. Hierbei bezieht sich ein Datenpunkt jeweils auf die Auswertung von über eine Minute gemittelte Spektren. Für die Charakterisierung der Gasphase unter Berücksichtigung von sich z.T. gegenseitig überlagernden Absorptionsbanden wurde über die jeweiligen IR-Bereiche integriert. Für die Bestimmung der Adsorbatspezies wurde analog verfahren. Die einzelnen Integrationsbereiche müssen dabei sorgfältig gewählt werden. Deren Festlegung beruht auf der präzisen Beobachtung kleiner zeitlicher Veränderungen in den Einzelspektren, wozu ausreichende Erfahrung mit der Interpretation von PM-IRRAS-Adsorptionsspektren vonnöten ist. Die Definition der Integrationsbereiche erfolgte nach intensiven Beratungen mit Petra Wild, die hierfür über die Zeit ein großes Geschick entwickelte.

Ohne Sauerstoff ist zumeist lediglich die verbrückte Adsorption auf Oberflächen-defekten bei 1660 bis 16800 cm^{-1} erkennbar. Spektral sind die morphologisch gleichen Plätze auf Platin- und Rhodiumatomen hierbei nicht zweifelsfrei unterscheidbar. Energetisch günstiger ist die Adsorption auf Rhodium.

Der Beginn der NO-Eindosierung geht stets mit einer allmählichen Zunahme des Offsets einher. Die stärkste Veränderung des Offsets tritt bei 250°C auf, wenn bei 900 ppm NO sowohl die verbrückte NO-Adsorption als auch die atop-Adsorption auf Rhodium deutlich zunehmen. Dies lässt sich dahingehend interpretieren, dass sich aufgrund der Adsorptionspräferenz des NO nun mehr Rhodiumatome in der obersten Atomlage der Oberfläche angesammelt haben. Dieses Bild ist konsistent mit der Beobachtung bei 300°C , hier steigt der Offset nach Beenden der NO-Dosierung wieder deutlich an. Es ist davon auszugehen, dass die nun wieder ohne nennenswertes NO-Adsorbat vorliegende Oberfläche eine Pt-Akkumulation in der Grenzlage zur Gasphase zeigt.

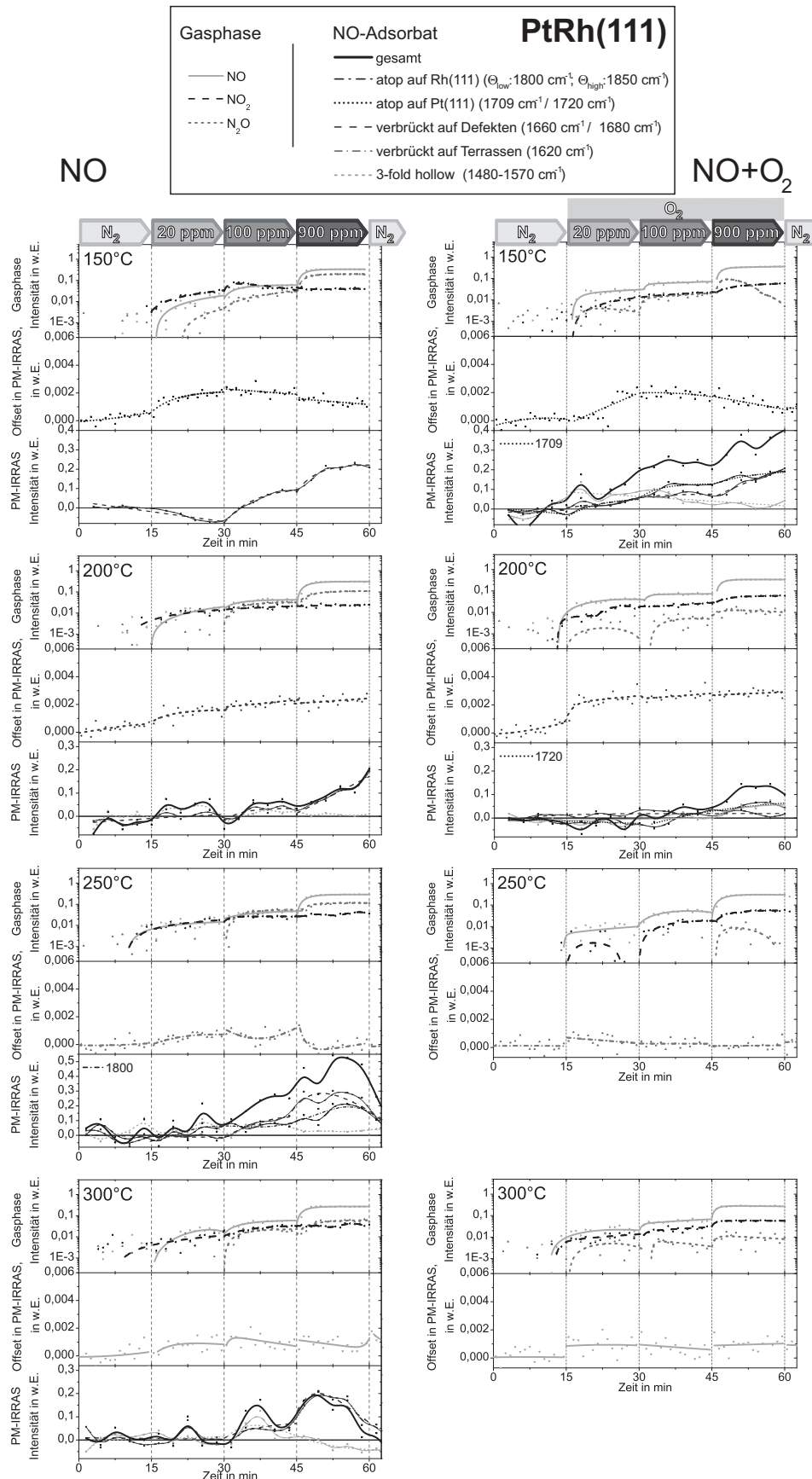


Abbildung 7.35: Zeitabhängige halbquantitative Auswertung bzgl. der IR-aktiven Bestandteile der Gasphase, dem Offset im PM-IRRAS und den identifizierten Oberflächenadsorbate für die NO-Beaufschlagung mit und ohne 2% O₂-Hintergrund für den Temperaturbereich 150°C bis 300°C. Die Fits für die zeitliche Entwicklung der einzelnen Adsorbatspezies basieren auf Exponentialfunktionen mit zusätzlichem Linearanteil. Die Gesamtintensität des NO-Adsorbats ist zusätzlich als Polynomfit der Summe der Einzelwerte dargestellt.

Die deutlich sichtbare Bildung von N_2O geht mit steigender Temperatur zugunsten von NO_2 zurück.

Mit Sauerstoff ist neben der verbrückten NO-Adsorption die NO-atop-Adsorption auf Pt(111)-Flächen bei 1709 bis 1720 cm^{-1} deutlich erkennbar. Diese Beobachtung deckt sich mit den Messungen auf Platinproben.

Bei 250 und 300°C ist kein Adsorbat mehr festzustellen.

Die N_2O -Bildung ist zugunsten der NO_2 -Bildung deutlich herabgesetzt. Eine höhere Bedeckung mit NO geht mit einem Absinken der N_2O -Bildung einher, dies ist besonders deutlich bei 150°C und 900 ppm NO mit O_2 zu sehen.

Sobald Sauerstoff angeboten wird, scheint die Probenoberfläche sauerstoffdominiert vorzuliegen. Eine Aussage über (partielle) Oberflächenoxidation ist nicht abschließend zu treffen. Es fällt auf, dass der Offset bei Erstdosierung des sauerstoffhaltigen Testgases zwar jeweils mit einem anderen zeitlichen Verhalten als bei sauerstofffreier NO-Dosierung antwortet, sich i.A. spätestens bei der Eindosierung von 100 ppm NO das Offsetverhalten unabhängig vom Sauerstoffhintergrund weitgehend angleicht. Das Offsetverhalten ist in Abbildung 7.41 zusammengefasst dargestellt und wird an späterer Stelle noch für alle Testgase vergleichend diskutiert.

NO_2 -Beaufschlagung auf PtRh(111)

Während im Adsorptionssignal deutliche Unterschiede festzustellen sind, zeigt der Offset ein ähnliches Verhalten mit und ohne Sauerstoff. Repräsentative Spektren sind in Abbildung 7.36 dargestellt. In Abbildung 7.37 ist die zeitliche Entwicklung von Gasphase, Adsorbat und Offset ausgewertet. Bei 300°C ist jeweils keinerlei Adsorbat mehr erkennbar. Das temperaturbedingte Rauschen wird bei steigender Temperatur größer, weswegen keine Aussage bzgl. einer möglicherweise noch vorhandenen (geringen) Restbedeckung möglich ist.

Ohne Sauerstoff treten mehrere adsorbierte NO-Spezies auf.

So sind zum einen deutliche Anzeichen für NO-Muldenadsorption zu erkennen, allerdings ist hierbei im Signal keine Unterscheidung zwischen Pt und Rh möglich. Die vermutlich v.a. auf Rhodium stattfindende verbrückte Adsorption tritt vorwiegend bei 100 ppm NO_2 auf. Bei 250°C ist zudem auch NO atop auf Rhodium bei 1800 cm^{-1} festzustellen. Hier tritt offenbar durch die temperaturbedingte erhöhte Mobilität stärkere Rh-Diffusion innerhalb der Oberfläche auf, was zu einer Anreicherung der obersten Atomlage mit Rhodium führt.

Die bei 100 ppm auftretenden Adsorbate sind ein deutliches Anzeichen dafür, dass in der obersten Atomlage nun verstärkt Rhodium vorhanden ist. Begleitet wird diese Rh-angereicherte Oberfläche von einer deutlich geringeren N_2O -Bildung. Es wird bevorzugt NO gebildet. Dieser Effekt wird bei steigender Temperatur und somit höherer Reaktivität deutlicher. Bei 900 ppm NO_2 lässt sich nur noch Muldenadsorption feststellen. Dies lässt sich als Anzeichen interpretieren, dass die Rh-angereicherte Oberfläche nun in oxidiertem Form vorliegt. Der korrelierende Sprung im Offset ist bei 150 und 200°C positiv, bei 300 und 350°C dagegen negativ. Die Bildung von Oberflächenoxid und die Anreicherung von Rhodium beeinflussen hier den Offset möglicherweise in entgegengesetzter Weise.

Mit Sauerstoff ist ausser der Muldenadsorption von NO keine weitere adsorbierte Oberflächenspezies erkennbar.

Bis 200°C decken sich die Beobachtungen bzgl. der Veränderung der N_2O - bzw. NO-Bildung und des Offset-Verhaltens in Anwesenheit von Sauerstoff weitgehend mit denen wenn ausschließlich NO_2 angeboten wird. Bei höheren Temperaturen zeigen sich im Gasphasen- und im Offsetsignal schon bei Beginn der Eindosierung des oxidativen Gemischs aus O_2 und NO_2 Hinweise auf die Rh-angereicherte, möglicherweise zumindest partiell oxidierte Oberfläche. So ist das Verhältnis von NO und N_2O deutlich zugunsten von NO verschoben und es tritt ein positiver Sprung im

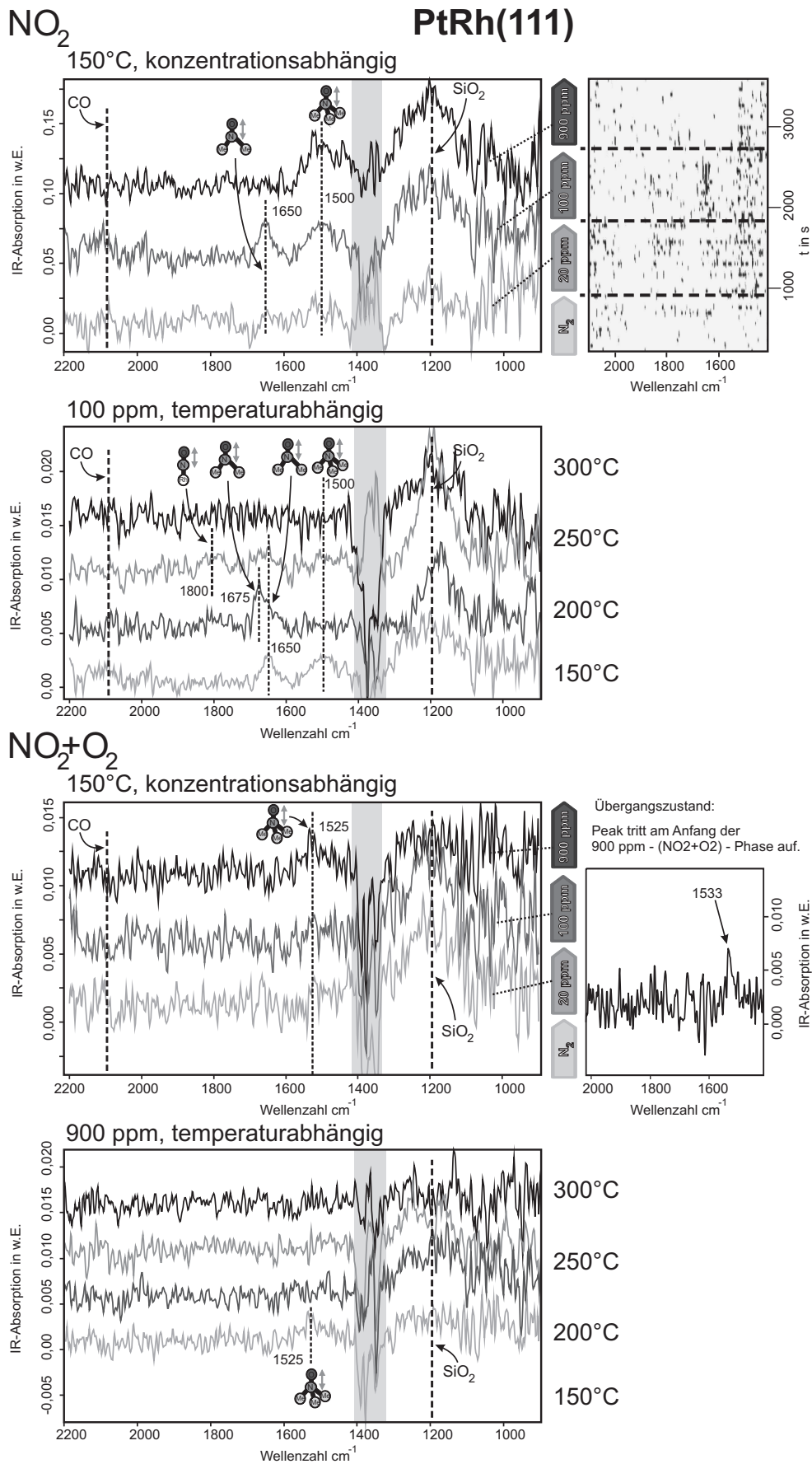


Abbildung 7.36: NO₂-Beaufschlagung bei zeitlich variiertem NO₂-Partialdruck, bei 150 bis 300°C auf PtRh(111), ohne bzw. mit 2% O₂-Hintergrund. Die Messungen wurden analog zur NO-Beaufschlagung in Abbildung 7.34 durchgeführt.

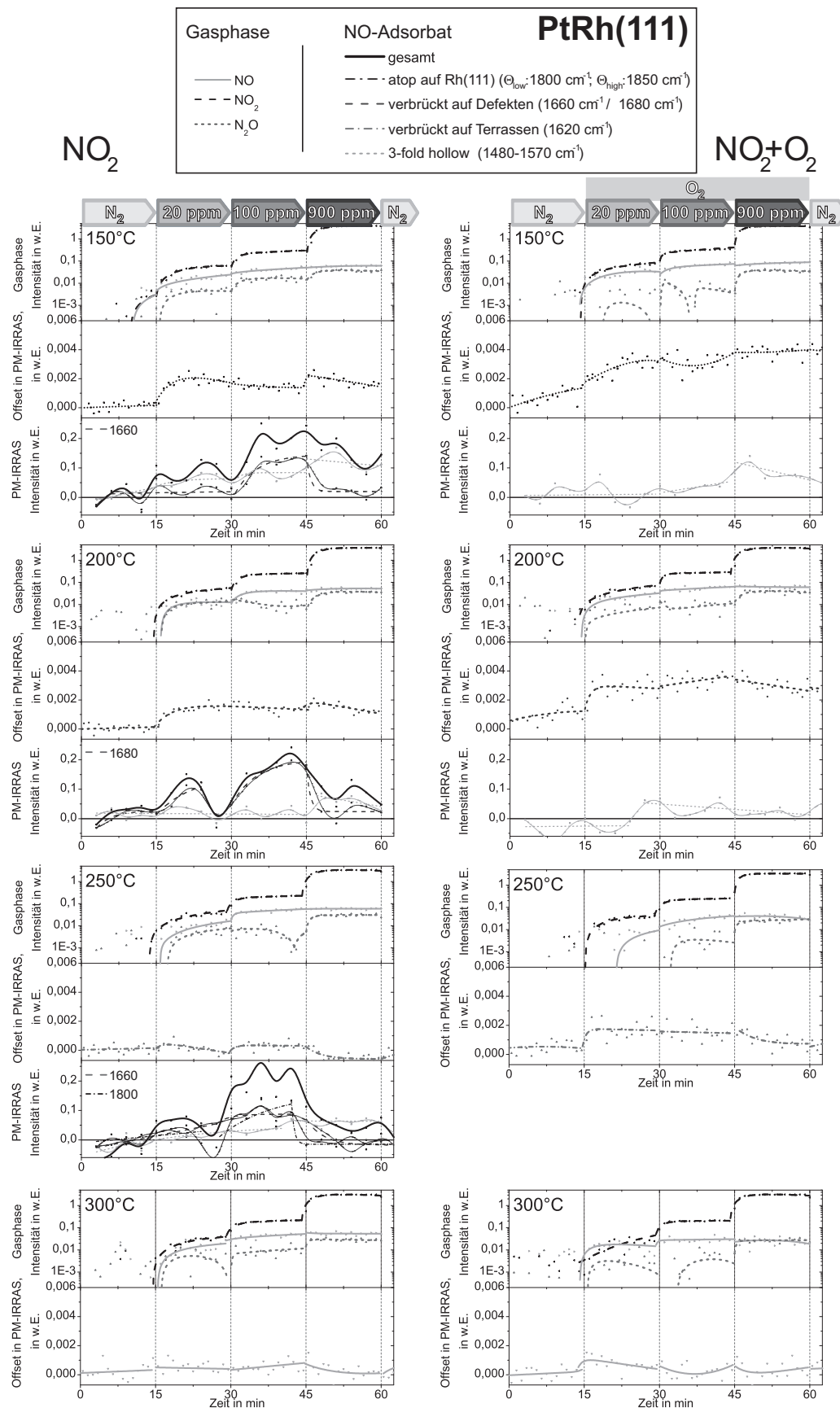


Abbildung 7.37: Zeitabhängige halbquantitative Auswertung bzgl. der IR-aktiven Bestandteile der Gasphase, dem Offset im PM-IRRAS und den identifizierten Oberflächenadsorbate für die NO₂-Beaufschlagung mit und ohne 2% O₂-Hintergrund für den Temperaturbereich 150°C bis 300°C. Die Bandenzuordnung ist nur teilweise möglich [288].

Offset auf. Wird die NO_2 -Konzentration auf 900 ppm erhöht, so stellt sich wieder das vermutlich oxiddominierte Oberflächenregime ein.

Kombinierte Beaufschlagung von NO und NO_2 auf PtRh(111)

Wird wie auch schon bei Platin ein 1:1-Gemisch aus NO und NO_2 eindosiert, so ist eine Kombination der zuvor bei den einzelnen Gasen beobachteten NO-Adsorptionszuständen zu beobachten. Die Konzentration beider Gase wurde jeweils in den drei Schritten 20, 100 und 450 ppm variiert, woraus sich eine Gesamtkonzentration von 40, 200 und 900 ppm ΣNO_x ergibt. Allerdings tritt die in Abwesenheit von Sauerstoff zu beobachtende atop-Adsorption von NO auf Rhodium nun bei ca. 1850 cm^{-1} auf.

Die entsprechenden PM-IRRAS-Spektren sind in Abbildung 7.38 dargestellt. Die halbquantitative, zeitaufgelöste Auswertung ist in Abbildung 7.39 zu finden.

Ohne Sauerstoff treten fünf deutlich voneinander unterscheidbare NO-Adsorbatspezies auf. Neben der Muldenadsorption um oder leicht oberhalb von 1500 cm^{-1} und der klar der atop-Adsorption auf Rhodium zuzuschreibenden Schwingungsbande bei 1850 cm^{-1} sind zwei zuweilen schwer trennbare Zustände verbrückter Adsorption bei ca. 1680 und 1650 cm^{-1} erkennbar. Treten diese verstärkt auf, so ist begleitend ein Absinken der N_2O -Bildung gegenüber der NO-Konzentration zu beobachten. Dies deckt sich mit den Beobachtungen bei NO_2 -Eindosierung. Bei geringer NO_x -Konzentration lässt sich zudem atop auf niederkoordiniertem Platin adsorbiertes NO nachweisen. Somit ist anzunehmen, dass die Oberfläche bei 40 ppm ΣNO_x noch weitgehend NO-dominiert ist und erst bei höherer NO_2 -Konzentration die Oberfläche durch dissoziierendes NO_2 von atomarem Sauerstoff dominiert wird.

Das zusätzlich vorhandene Stickstoffmonoxid bewirkt in Anwesenheit von NO_2 keine signifikanten Veränderungen der Oberflächeneffekte gegenüber der Verwendung von NO_2 ohne NO.

Mit Sauerstoff zeigt sich bei geringer NO_x -Konzentration atop auf Platin adsorbiertes NO, wie dies auch bei der Eindosierung von NO unter Anwesenheit von O_2 der Fall ist. Somit liegt bei diesen Bedingungen schon die partiell oxidierte Oberfläche vor, die sich bei NO_2 ohne O_2 erst bei höherer NO_2 -Konzentration einstellt. Bei höherer NO_2 -Konzentration dominieren die durch Dissoziation von NO_2 bereitgestellten Sauerstoffradikale die Oberfläche, es kommt zur Pt- bzw. Rh-Oxidbildung.

Zusammenfassung zur Wechselwirkung von Stickoxid mit PtRh(111)

Aufgrund des ungünstigen Signal-zu-Rauschverhältnisses im Oberflächensignal und der vielen auftretenden NO-Adsorbatspezies sind detaillierte Aussagen bzgl. der einzelnen Oberflächenzustände mit größeren Unsicherheiten behaftet als dies bei den vorangegangenen Untersuchungen von Platinoberflächen der Fall ist. Allerdings sind einige generellen Aussagen möglich und mehrere Oberflächenregime unterscheidbar. Aus der Gegenüberstellung der NO- und der NO_2 -haltigen Gasgemische in Abbildung 7.40 ist erkennbar, dass alle NO_2 -haltigen Gasgemische den PM-IRRAS-Offset weitgehend gleichartig beeinflussen. Der NO-Gehalt spielt lediglich in Abwesenheit von NO_2 eine deutliche Rolle und beeinflusst den Offset bei den niedrigeren Temperaturen von 150 und 200°C unabhängig vom Sauerstoffhintergrund. Die einzelnen Adsorbatspezies und auch deren Gesamtintensität unterscheiden sich bei den einzelnen NO-haltigen wie auch bei den NO_2 -haltigen Gasen stark voneinander.

Zu Beginn liegt aufgrund der vor jeder Messung durchgeführten zuerst oxidierenden und anschließend reduzierenden Hochtemperaturphase bei 400°C eine metallische Probenoberfläche vor, die einen hohen Platinanteil in der obersten Atomlage aufweisen dürfte. Alle betrachteten reaktiven Gase (NO , NO_2 und O_2) begünstigen die Anreicherung von Rhodium in der obersten

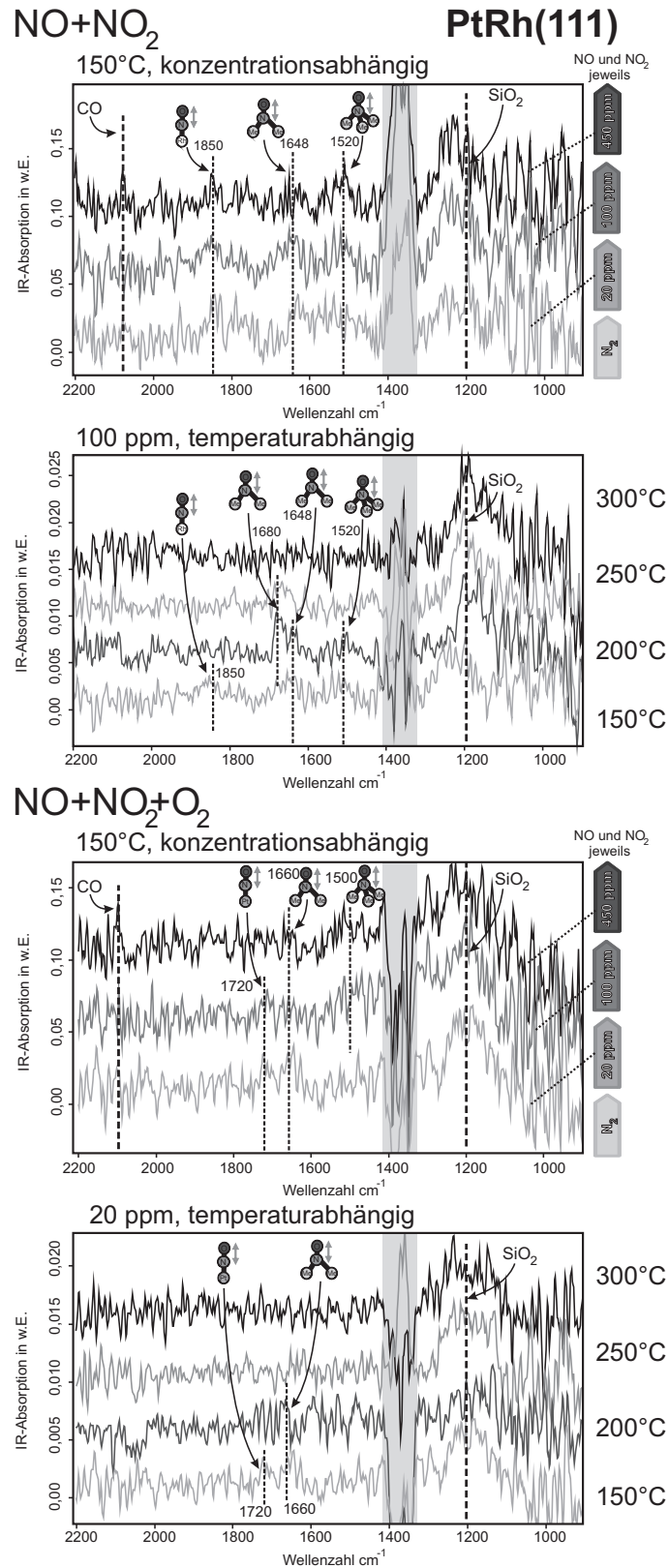


Abbildung 7.38: Beaufschlagung von gleichen Teilen NO und NO₂ bei zeitlich variiertem NO_x-Partialdruck, bei 150 bis 300°C auf PtRh(111), ohne bzw. mit 2% O₂-Hintergrund. Die Messungen wurden analog zur NO-Beaufschlagung in Abbildung 7.34 durchgeführt.

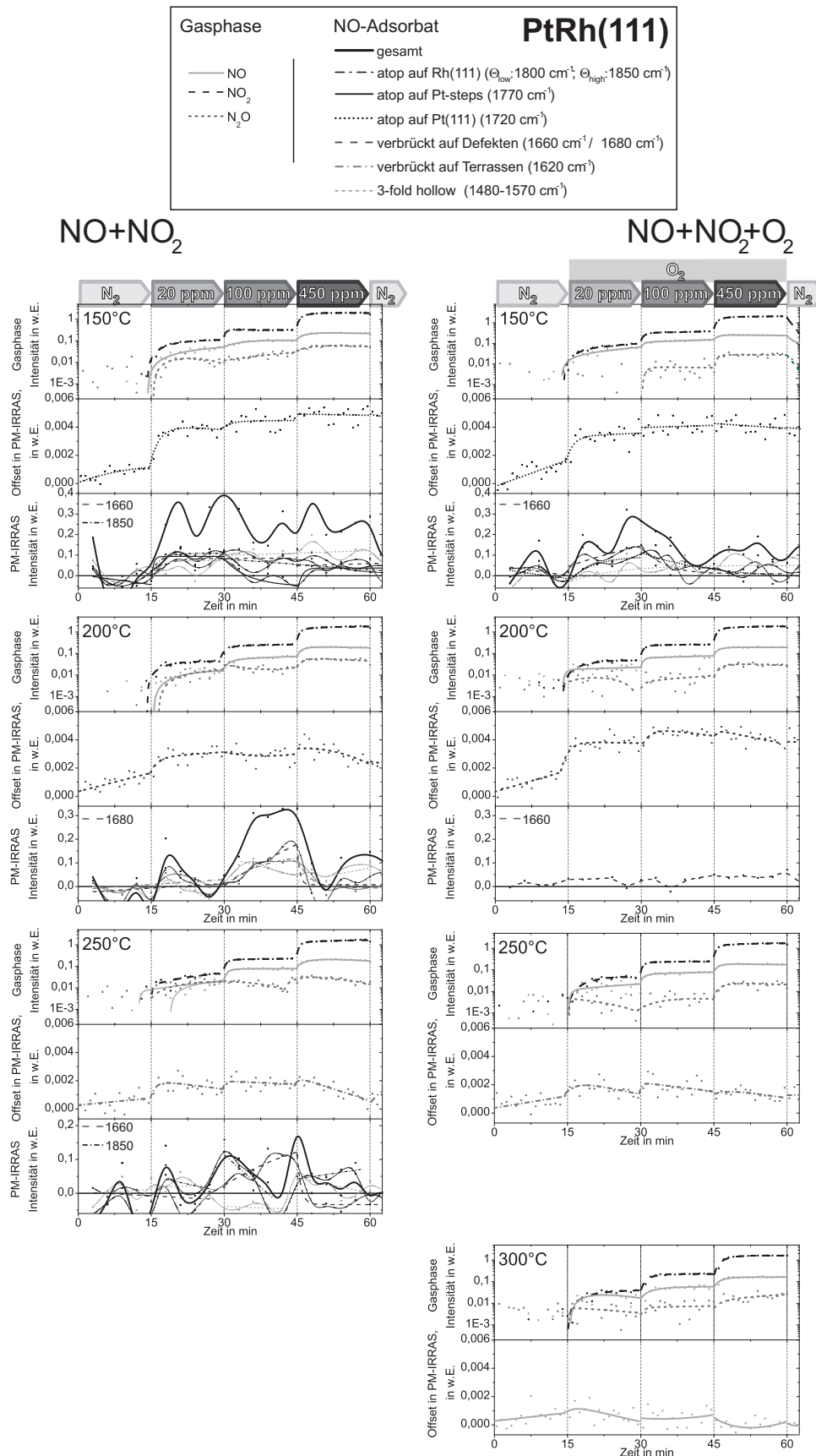


Abbildung 7.39: Zeitabhängige halbquantitative Auswertung bzgl. der IR-aktiven Bestandteile der Gasphase, dem Offset im PM-IRRAS und den identifizierten Oberflächenadsorbate für die gemischte NO_x-Beaufschlagung mit und ohne 2% O₂-Hintergrund für den Temperaturbereich 150°C bis 300°C. Bei 250 und 300°C ist das Oberflächensignal bei NO+NO₂+O₂ zu verrauscht um Adsorbatspezies identifizieren zu können.

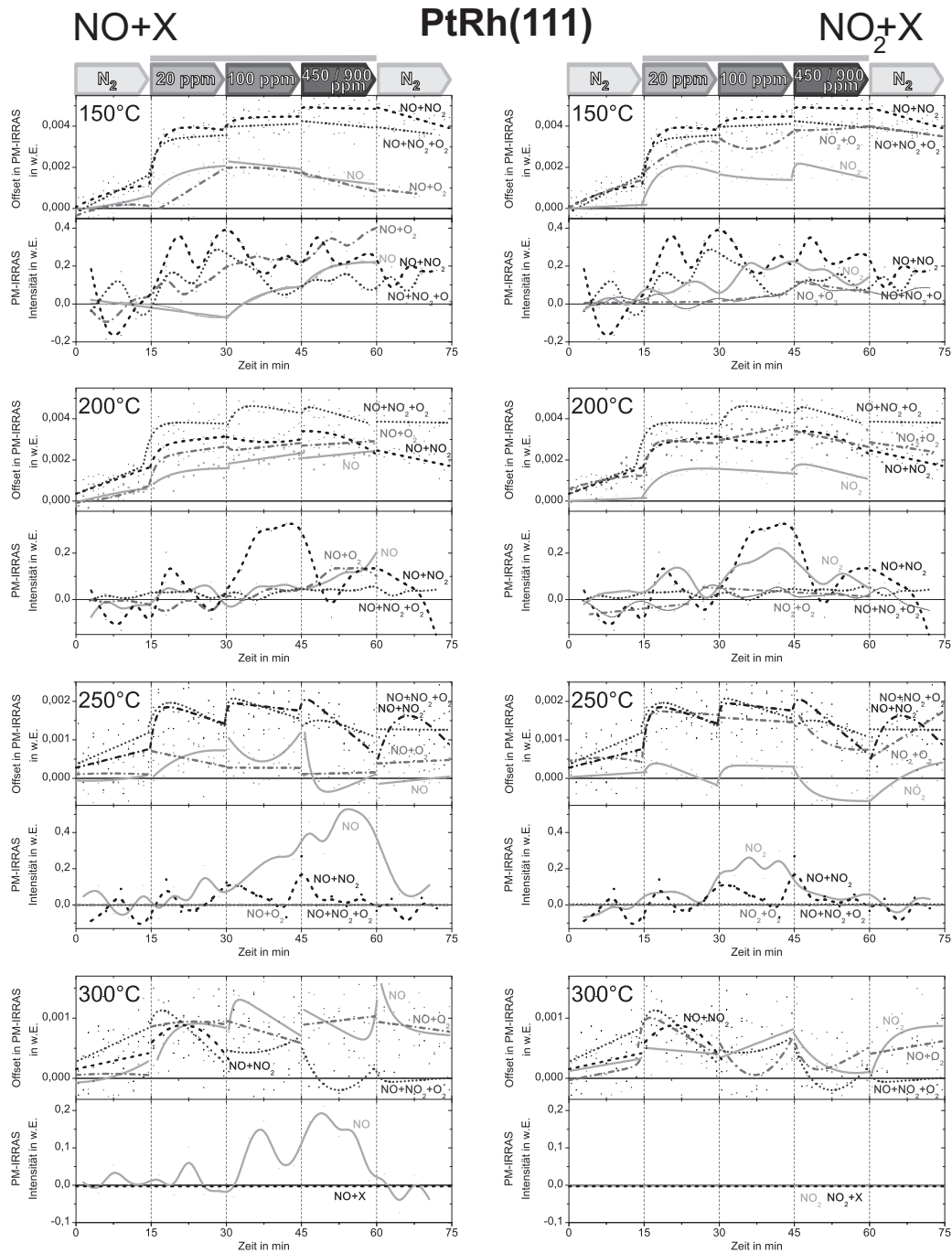


Abbildung 7.40: Direkter Vergleich des PM-IRRAS-Offsets bzw. des PM-IRRAS-Adsorbatssignals bei allen gemessenen Temperaturen. **Links:** NO-haltige Gasmische, mit und ohne O₂-Hintergrund. **Rechts:** NO₂-haltige Gasmische mit und ohne O₂-Hintergrund. Die Konzentration des stark oxidierend wirkenden NO₂ zeigt den größten Effekt auf die Entwicklung des Offsets.

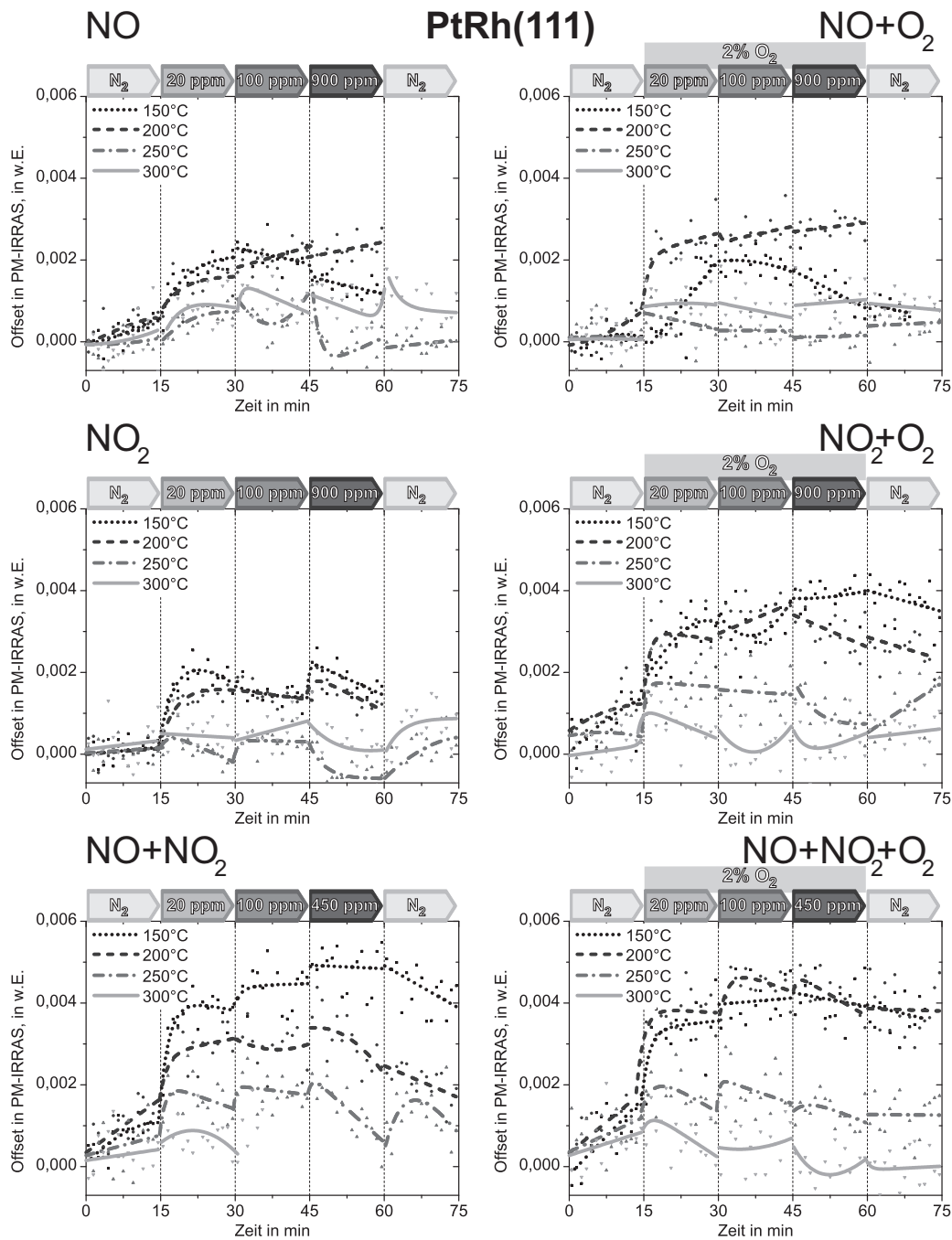


Abbildung 7.41: Vergleich des Temperaturverhaltens bei Stickoxid-Beaufschlagung auf der PtRh(111)-Oberfläche: Offset in den zeitlich hochaufgelösten PM-IRRAS-Messungen mit 10 s-Taktung. Bei höheren Temperaturen sind die Offset-Sprünge aufgrund der geringeren Oxidstabilität weniger ausgeprägt.

Lage. Rhodium wiederum zeigt eine stärkere Tendenz zur Oxidbildung als Platin. Es dürften mehrere Prozesse ablaufen, die sich z.T. überlagern. Zum einen die von der Platinoberfläche bekannten Prozesse:

- Platin liegt anfangs metallisch vor und bietet bei Anwesenheit von NO oder bei geringen NO₂-Konzentrationen Adsorptionsplätze für NO. Die Adsorption erfolgt bevorzugt an den niederkoordinierten Platinatomen von Oberflächendefekten, sowie auf Muldenplätzen der (111)-Oberfläche.
- Werden die Pt-Oberflächendefekte durch von O₂ oder NO₂ bereitgestellte O-Radikale oxidiert, so kann NO weiterhin in Muldenplätzen und atop auf der (111)-Oberfläche adsorbieren.
- Bei höheren NO₂-Konzentrationen (hier i.d.R. bei mehr als 100 ppm NO₂) kommt es zur weitergehenden Platinoxidation.

Diesen überlagert treten durch den Rhodiumanteil der Probe hervorgerufene Effekte auf:

- Adsorbiertes NO oder O unterstützen die Migration von Rh-Atomen in die oberste Atomlage der Oberfläche. Das Adsorbat kann von NO, NO₂ und O₂ bereitgestellt werden. Bei hinreichender NO-Konzentration ist als deutliches Zeichen für die Rh-Anreicherung auf Rhodium atop adsorbiertes NO zu erkennen.
- Rhodium wiederum lässt sich leichter oxidieren als Platin. Die rhodiumreiche Oberfläche zeigt zumeist eine geringere N₂O-Bildungsrate.

Bei höherer Temperatur nimmt die Stabilität des Oberflächenoxids ab, die Probenoberfläche liegt in zunehmendem Maß metallisch vor. Wie in Abbildung 7.41 zu sehen sind die Sprünge im Offset bei ansteigender Temperatur bei allen Gaskombinationen weniger ausgeprägt.

7.4 Nanoporöses Platin

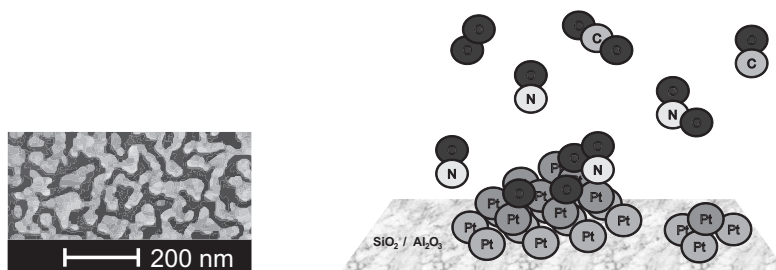


Abbildung 7.42: **Links:** REM-Aufnahme eines perkulierend versinterten nanoporösen Platinfilms auf Siliziumdioxid. **Rechts:** Schema der CO- und NO_x-Adsorption.

Wie Bagot et al [86, 209, 210] gezeigt haben, können Metallatome im hier betrachteten Temperaturbereich von 150 bis 350°C über die Oberfläche von einer Facette zu einer anderen diffundieren. Neben dem Vorliegen von Kanten mit niedriger Koordinationszahl verspricht diese Wechselwirkung zwischen den einzelnen Facetten eine deutlich erhöhte Reaktivität von Nanopartikeln gegenüber Bulkmaterial.

Um die Dreiphasengrenzen zwischen Substrat, katalytischem Metall und Gasumgebung für die Untersuchung mittels PM-IRRAS zugänglich zu halten, sind möglichst dünne nanoporöse Schichten vorteilhaft. Für die nachfolgend dargestellten PM-IRRAS-Messungen wurden Stücke des in Abschnitt 6.3.3 charakterisierten Si-Wafers A1 verwendet. Die Dicke der Platinschicht

beträgt weniger als 10 nm. Das anfänglich feinporig-perkollernde Platin versintert durch längere Temperaturbelastung bei 400°C zu vereinzelt Tröpfchen.

Wie bei der Diskussion der Methode PM-IRRAS in Abschnitt 4.2 dargelegt, stellen diese Proben allerdings zugleich gerade aufgrund der geringen Schichtdicke größere Herausforderungen an die Interpretation der aufgenommenen Spektren. Zudem scheinen verschiedene Adsorbatspezies auf dünnen nanoporösen Substraten nicht oder nur schwer nachweisbar zu sein. Unterhalb von 1800 cm^{-1} konnten keine Adsorbatschwingungen gesichert identifiziert werden. Es verbleibt unklar, ob NO hier ein derart verändertes Adsorptionsverhalten zeigt, oder die auftretenden Adsorbate nur nicht nachweisbar sind. In diesem Fall wären Nanopartikelschichten für Wellenlängen oberhalb von ca. 5400 nm (entspricht dem Bereich unterhalb von 1850 cm^{-1}) mittels PM-IRRAS nicht mehr hinreichend spektroskopisch zugänglich. Die bei höheren Frequenzen bzw. Wellenzahlen auftretenden Adsorbatschwingungen von Kohlenmonoxid waren der Analyse etwas besser zugänglich.

Dagegen stellt sich heraus, dass der PM-IRRAS-Offset sehr sensitiv auf die angebotene Testgasatmosphäre reagiert.

Die in Abbildung 7.44 bis 7.47 dargestellten Messungen sind in der anfangs verwendeten, SiO_2 -kontaminationsanfälligen Aperatur und mit der kompakten Messkammer mit großem Strahlöffnungswinkel durchgeführt. Die größere Strahlintensität zeigte sich als vorteilhaft für die Adsorbatanalyse dieser Proben. Aufgrund der ansteigenden SiO_2 -Ablagerung mussten die Proben regelmäßig gewechselt werden.

7.4.1 Kohlenmonoxid auf nanoporösem Platin

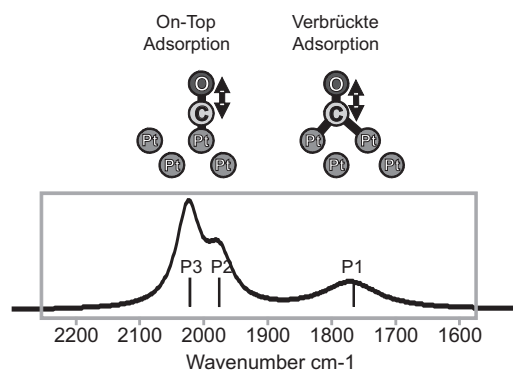


Abbildung 7.43: Illustration der Zuordnung der IR-Absorptionsbanden bei CO-Adsorption auf nanoporösem Platin (Wafer A1) bei 250°C.

Auf nanoporösem Platin sind dieselben drei CO-Adsorbatspezies zu beobachten wie auf ausgedehnten Platinoberflächen. Diese sind in Abbildung 7.43 dargestellt. Alle drei Schwingungsbanden verändern temperaturabhängig ihre Lage. Neben der verbrückten Adsorption auf zwei Platinatomen (P1) treten zwei Peaks im PM-IRRAS-Signal auf, die sich der atop-Adsorption zuordnen lassen. Der prominente Peak (P3) der Adsorption auf (111)-Facetten tritt temperaturabhängig bei 2090 – 2030 cm^{-1} auf. Die bei polykristallinem Platin zumeist nur als Schulter angedeutete atop-Adsorption (P2) auf niederkoordinierten Platinatomen ist beim nanoporösen System deutlich ausgeprägter und tritt temperaturabhängig hier bei 2050 – 1940 cm^{-1} auf. Niederkoordinierte Adsorptionsplätze können von Oberflächendefekten wie Stufen und Kanten bereitgestellt werden und treten bei kleinen, stark gekrümmten Partikeln dementsprechend in größerem Maß auf.

Die Platinschicht wurde bei Eindosierung von 200 und 1000 ppm CO mittels PM-IRRAS vermessen. Die beobachtete CO-Adsorption ist in Abbildung 7.44 dargestellt. Es stellt sich

temperaturabhängig bei beiden Konzentrationen gleiche Bedeckung ein. Bei der höheren CO-Konzentration erscheint der temperaturabhängige Versatz der in den Wellenzahlen der atop-Adsorption auf niederkoordinierten Pt-Atomen (P2) weniger stark ausgeprägt. Dies ist zumindest zum Teil durch die bei geringer Bedeckung erschwerte Separierbarkeit der beiden zu atop-Adsorbaten gehörenden IR-Banden bedingt.

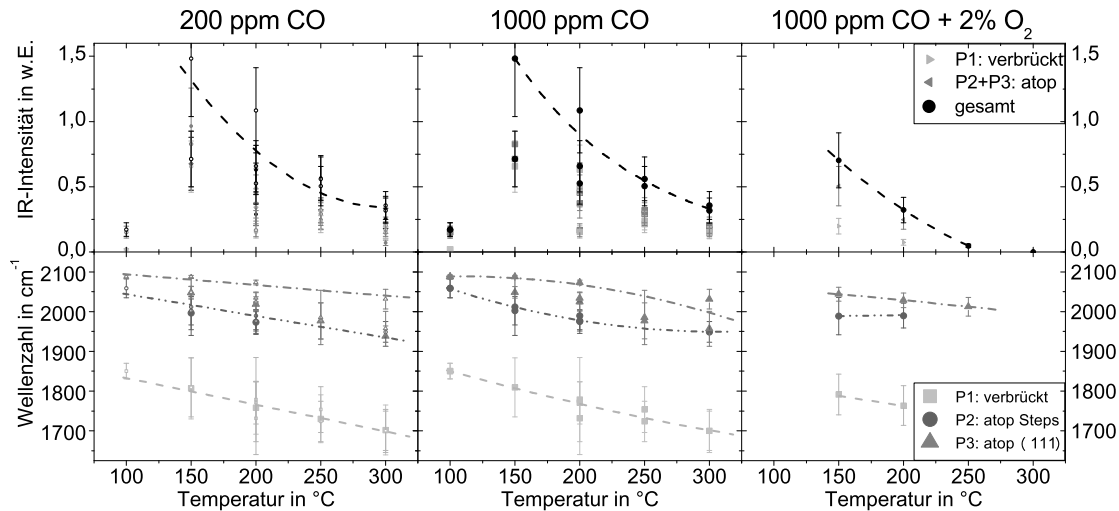


Abbildung 7.44: CO-Adsorption auf nanoporösem Platin (Wafer A1)

Links: 200 ppm CO **Mitte:** 1000 ppm CO **Rechts:** 1000 ppm CO mit 2% O₂

Wird zu 1000 ppm CO zusätzlich 2% O₂ eindosiert, so ist grundsätzlich die gleiche Charakteristik zu beobachten, die Gesamtbedeckung ist dabei deutlich niedriger als ohne O₂.

Als Unterschied zu den in Abschnitt 7.1.1 auf polykristallinem Platin durchgeführten Messungen ist zum einen die deutlich ausgeprägtere Adsorption auf niederkoordinierten Platinatomen zu nennen. Die entsprechende IR-Absorptionsbande verlagert sich mit steigender Temperatur zu signifikant geringeren Wellenzahlen, z.T. deutlich unterhalb von 2000 cm⁻¹. Die temperaturabhängige Verlagerung der zur atop-Adsorption auf (111)-Facetten gehörigen IR-Bande tritt in vergleichbarem Maß auf beiden Arten von Platinoberflächen auf.

Es erscheint so, als ob sowohl ohne als auch mit Sauerstoffhintergrund noch bei deutlich höheren Temperaturen CO-Bedeckung nachweisbar ist. Allerdings ist die Temperaturbestimmung bei der verwendeten kompakten Messkammer einer größeren Unsicherheit unterworfen. Über die Ausdehnung der Probe hinweg tritt ein Temperaturgradient auf, woraus eine Unsicherheit von zumindest 50°C resultieren dürfte. Es ist anzunehmen, dass die tatsächlich an der Probenoberfläche herrschenden Temperaturen geringer sind als die vom Thermoelement erfassten Werte. Dies deckt sich mit dem Vergleich der Lage der zur atop-(111)-Adsorption gehörigen IR-Absorptionsbande. Danach entspräche hier eine gemessene Probenhaltertemperatur von 300°C einer Oberflächentemperatur der Probe von ca. 250°C.

Die Intensität der einzelnen IR-Peaks ist merklich reduziert, wenn die Messreihe mit der selben Probe wiederholt wurde. Die bei deutlich geringeren IR-Intensitäten liegenden Messpunkte in Abbildung 7.44 stammen von Messungen an stärker gealterten Proben, die eine erhöhte SiO₂-Kontamination aufweisen. Die spektrale Lage der Adsorbatschwingungen bleibt dagegen im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert. Die dem Rauschen der Apparatur geschuldete Messunsicherheit ist vergleichbar groß zu den möglichen Wellenzahl-Verschiebungen durch Kontamination.

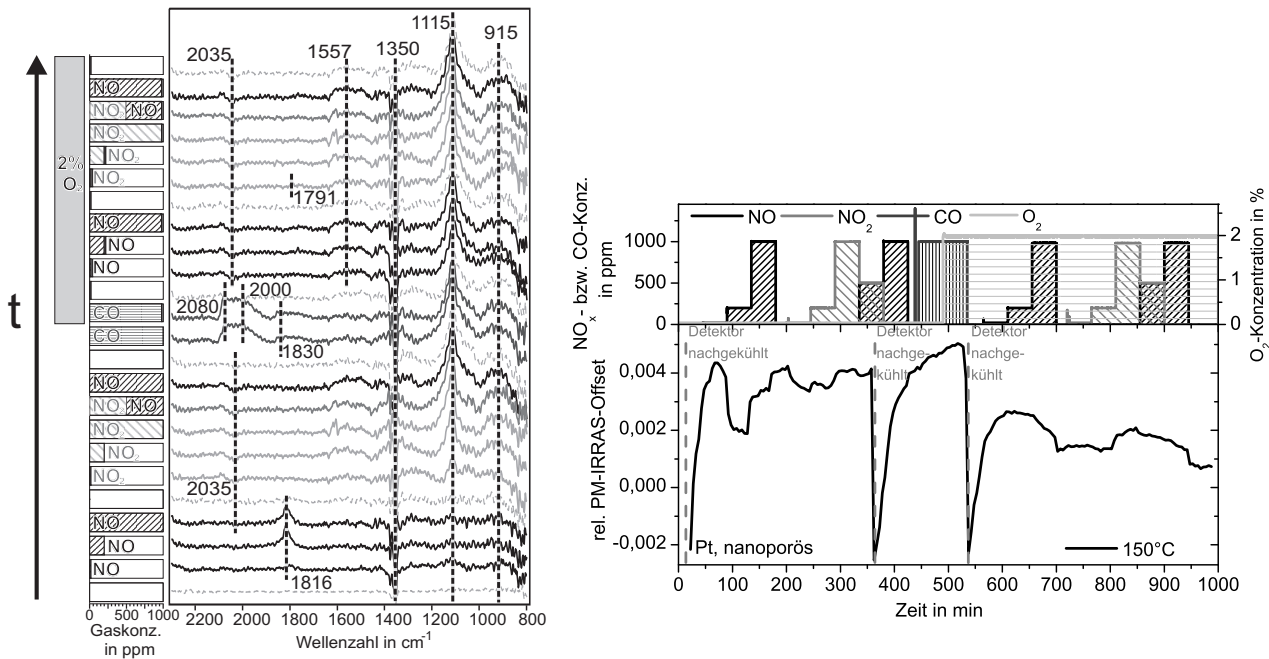


Abbildung 7.45: Adsorption auf nanoporösem Platin (Wafer A1) bei wechselnder Mischgas-Atmosphäre bei 150°C.

Links: PM-IRRAS-Einzelspektren: Es sind nur wenige Peaks erkennbar.

Rechts: PM-IRRAS-Offset: Die zeitliche Offset-Entwicklung deckt sich weitgehend mit den Beobachtungen an polykristallinem Platin.

7.4.2 Wechselnde Gasbeaufschlagung auf nanoporösem Platin

In Abbildung 7.45 ist eine Langzeitmessung mit wechselnder Gasatmosphäre bei 150°C dargestellt. Anhand der ausgeprägten CO-Bande bei 2000 cm^{-1} ist erkennbar, dass zumindest von CO etwa gleich viele Adsorptionsplätze auf (111)-Facetten wie auf niederkoordinierten Platinatomen besetzt werden. Es ist anzunehmen, dass diese Adsorptionsplätze auch für NO zur Verfügung stehen.

Bei Beaufschlagung mit Stickoxid sind nur wenige klar identifizierbare Adsorbatschwingungen erkennbar. Auffällig sind dabei die sehr hohen Wellenzahlen bis zu 1816 cm^{-1} . Diese Beobachtung deckt sich mit in der Literatur [107, 144] dokumentierten Beobachtungen für raue Platinoberflächen, wie in Abschnitt 3.3.3 dargestellt.

Hervorzuheben sind die Dokumentation von atop an Stufen adsorbiertem NO bei Wellenzahlen bis ca. 1815 cm^{-1} und nahe solchen Defekten auf Terrassenplätzen adsorbiertem NO bei ca. 1594 cm^{-1} . Diese Oberflächen zeigen allerdings zumeist auch zusätzlich die von Pt(111) und polykristallinem Platin bekannten Adsorptionsbanden, die hier allerdings nicht nachweisbar sind. Die zeitliche Entwicklung des PM-IRAS-Offsets in Abbildung 7.45 ist ähnlich detailreich wie bei polykristallinem Platin.

- NO stellt in Abwesenheit von Sauerstoff einen definierten Oberflächenzustand her. Begleitend ist eine Adsorbatschwingung bei 1816 cm^{-1} zu sehen, NO ist atop auf niederkoordinierten Platinatomen (Stufen und Kanten) adsorbiert. Die Oberfläche liegt somit metallisch vor und ist NO-dominiert. In Reinstickstoff desorbiert NO wieder und lässt die metallische Oberfläche zurück.
- NO₂ dissoziiert, die Platinoberfläche dürfte zumindest teilweise NO-bedeckt sein. Da die atop-Adsorption auf den niederkoordinierten Plätzen nicht mehr auftritt, ist von sauerstoffdominierten Stufen und Kanten auszugehen. Der Offset reagiert sensitiv auf jede

NO₂-Konzentrationsänderung.

- NO in Begleitung von NO₂ zeigt keinen weiteren Einfluss auf den Offset. Beim Wechsel zurück zu Reinstickstoff tritt wieder der schon zuvor beobachtete leichte positive Offset-Versatz auf. Das Nachkühlen des IR-Detektors bei 360 min überlagert die NO-Phase, was deren Auswertung etwas erschwert. Es sind keine klaren Adsorptionsbanden zu erkennen. Die breite Anhebung bei ca. 1550 cm⁻¹ lässt sich als Hinweis auf stufennah adsorbiertes NO interpretieren.
- Weder CO noch CO mit zusätzlichem Sauerstoffhintergrund zeigen einen deutlichen Einfluss auf den Offset gegenüber Reinstickstoff. In beiden Fällen ist CO-Adsorption atop auf (111)-Facetten bei 2080 cm⁻¹, atop auf niederkoordinierten Plätzen bei 2000 cm⁻¹, und verbrückte Adsorption bei ca. 1830 cm⁻¹ zu erkennen. Die Oberfläche ist also in beiden Fällen vollständig CO-dominiert und liegt metallisch vor.
- In Anwesenheit von Sauerstoff zeigt sich bei NO-Eindosierung keine klare Adsorptionsbande. Die niederkoordinierten Adsorptionsplätze sind demnach durch Sauerstoff besetzt/oxidiert. Es tritt möglicherweise wieder stufennahe NO-Adsorption auf, wie durch die diffuse Bande um 1557 cm⁻¹ interpretieren lässt. Diese Bande scheint auch im weiteren Verlauf bei NO oder NO₂ aufzutreten, begleitet von einer weiteren Bande bei ca. 915 cm⁻¹. Auch deren Ursprung ist unklar, ein Messartefakt ist nicht auszuschließen.
- Bei Eindosierung von NO oder NO₂ zeigt der Offset in Anwesenheit von Sauerstoff eine deutlichere Reaktion auf die Gasumgebung als dies aus dem Nachweis einzelner Adsorbatschwingungen hervorgeht. Nicht immer ist daraus allerdings eine so klare Interpretation bzgl. des herrschenden Oberflächenregimes ableitbar, wie beim letzten Abschalten von NO (bei ca. 940 min) in Anwesenheit von Sauerstoff. Die Oberfläche liegt ohne NO in stärker oxidischer Form vor.

Oftmals lassen sich auf nanoporösen Platinoberflächen noch weniger Adsorbatschwingungen nachweisen als bei der soeben diskutierten Messung. Dies liegt allerdings nicht an einer Passivierung der Probenoberfläche, da weiterhin deutliche Veränderungen im Offset zu beobachten sind und die jeweils auftretenden gasförmigen Reaktionsprodukte auf katalytische Aktivität schließen lassen.

Die weiterhin im IR-Signal deutlich erkennbare SiO₂-Schwingung lässt sich darüber begründen, dass das Siliziumdioxid vermutlich zu Clustern agglomeriert aufwächst und dementsprechend ggf. weniger stark von der Signalabschwächung betroffen ist als adsorbierte (Sub-)Monolagen. Die in Abbildung 7.46 und 7.47 dargestellten Offsetmessungen zeigen anschaulich, wie sensitiv der PM-IRRAS-Offset auf die Gasumgebung reagiert. Bei all diesen Messungen ist kein bzw. kaum Adsorbat im Oberflächensignal des PM-IRRAS nachweisbar.

Die Messungen in Abbildung 7.46 erfolgten direkt hintereinander bei 200, 250 und 300°C. Der Offset-Verlauf ist bei allen drei Temperaturen qualitativ weitgehend gleich. Unterschiede zeigen sich v.a. in der Geschwindigkeit der Offset-Antwort auf die jeweilige Gasumgebung und in der Signalhöhe. Das schnellere Ansprechen bei höheren Temperaturen ist als kinetischer Effekt gemäß der Arrhenius-Gleichung mit der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k beschreibbar:

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (7.1)$$

Hierbei ist E_A die benötigte Aktivierungsenergie, R ist die allgemeine Gaskonstante, A ist der präexponentielle Faktor mit der Dimension einer Frequenz.

Die Signalhöhe ist durch die Adsorptionenthalpie des jeweils adsorbierenden Moleküls bzw. der thermodynamischen Stabilität des Platin-Oberflächenoxids bestimmt.

- Wasserstoff in 3,5%iger Konzentration wirkt stark reduzierend und kann auch die Termini-

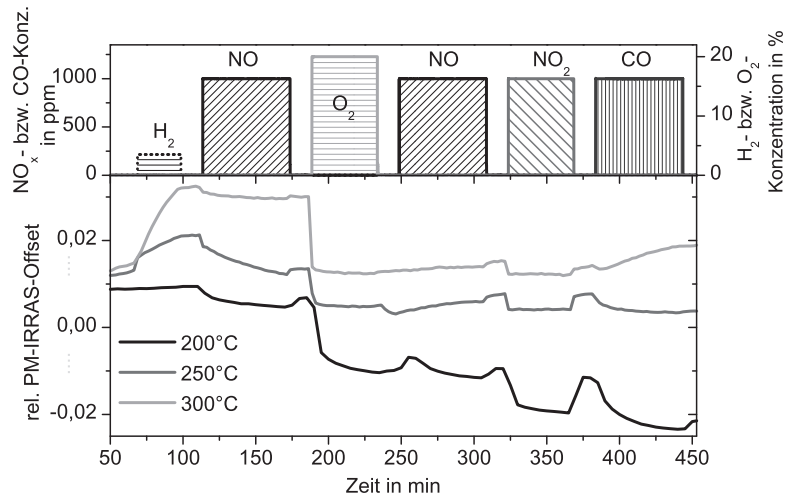


Abbildung 7.46: Stickoxide und Kohlenmonoxid auf nanoporösem Platin (Wafer A1): Gasabhängiger PM-IRRAS-Offset bei verschiedenen Temperaturen.

nierung der Substratoberfläche beeinflussen, wie in Abschnitt 3.6.3 beschrieben. Besonders betroffen dürften die Bereiche der Substratoberfläche sein, die nahe der Dreiphasengrenze und damit nahe am katalytischen Metall liegen. Dies erfolgt bei höherer Temperatur schneller und in deutlich stärkerem Maß. Hierbei kann sich Wasserstoff als H⁺ an der Grenzfläche zwischen Platin und Substrat einlagern [8].

- Entsprechend gering ist der anschließende Einfluss von NO, das auf der reduzierten Oberfläche durch Dissoziation eine geringe Menge Sauerstoff bereitstellen kann und somit leicht oxidierend wirkt.
- Sauerstoff reoxidiert zum einen die von Wasserstoff reduzierte Substratoberfläche nahe der Dreiphasengrenze, was bei 250 und 300°C gut zu sehen ist. Der Offsetwert geht hier in etwa auf seinen Wert vor H₂-Beaufschlagung zurück. Darüber hinaus bildet sich Platinoxid, das bei höherer Temperatur an Stabilität verliert. Insofern ist das tiefere Absinken des Offsets bei 200°C und das leichte Absinken bei 250°C einleuchtend, wobei dem Signal noch eine allgemeine temperaturabhängige Drift überlagert ist.
- Die Signalhöhen der weiteren Gase sind dementsprechend bei höherer Temperatur geringer ausgeprägt. Auffällig ist das allmähliche Ansteigen des Offsets während der CO-Eindosierung bei 300°C. CO wirkt hier stärker reduzierend als NO und NO₂, weswegen hier am ehesten die Möglichkeit der Reduktion der Substratoberfläche nahe der Dreiphasengrenze besteht.

Nach mehrtägiger Gasbeaufschlagung und mehrstündigen mit Gaswechseln verbundenem Aufheizen der Probe auf 400°C ist das Platin stärker zu Tröpfchen zusammengelaufen. Hierdurch sind die Bereiche des freiliegenden Substrats vergrößert, was eine Aussage bzgl. der möglicherweise erhöhten Bedeckung des Platins mit SiO₂ erschwert. Es ist davon auszugehen, dass die Dreiphasengrenzen der Probe durch das Versintern verringert wurden und auch die Oberfläche des Platins nun kleiner ist. Bei Vermessen der Probe bei 200°C in Abbildung 7.47 betragen die Veränderungen im PM-IRRAS-Offset nun nur ca. 1/3 des zuvor beobachteten Wertes.

Eine ebenfalls dargestellte Vergleichsmessung bei geringeren Testgas-Konzentrationen zeigt ein qualitativ gleiches Ergebnis. Bei den in diesem Fall eingesetzten 0,35% H₂ fällt die anfängliche Reduktion schwächer aus als bei den zuvor verwendeten 3,5% H₂.

In beiden Messreihen an der gealterten Probe fällt auf, dass der von H₂ bewirkte und von O₂ rückgängig gemachte Effekt deutlich geringer ist als bei der frischen Probe. Die Offsetsprünge

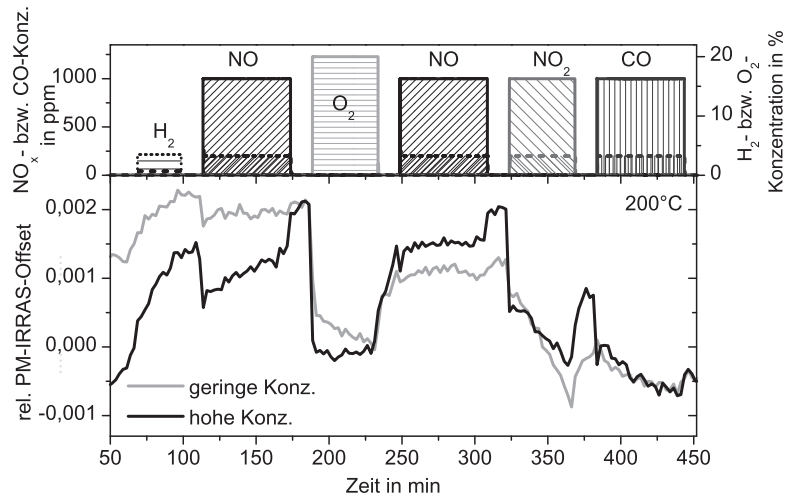


Abbildung 7.47: Wechselnde Gasbeaufschlagung auf nanoporösem Platin (Wafer A1): Gasabhängiger PM-IRRAS-Offset bei verschiedenen Gaskonzentrationen. Die Messreihen wurden an der selben Probe wie diejenigen in Abbildung 7.46 drei Tage später und nach einem mehrstündigen Aufheizen auf 400°C durchgeführt. Es ist ein deutliches Absinken der Signalhöhe im Vergleich zu den vorhergehenden Messreihen erkennbar.

bei den anderen Testgasen fallen zwar auch geringer aus, sind aber nicht derart stark herabgesetzt. Dies spricht dafür, dass es sich tatsächlich um zwei Effekte handelt, wobei beim die Terminierung der Substratoberfläche betreffenden Effekt die Dreiphasengrenze eine entscheidende Rolle spielt.

Um die Probenalterung durch Versintern zu unterdrücken, haben sich Schichten durch einen Oxidbildner stabilisierter Platin-Rhodium-Nanopartikel als vielversprechend herausgestellt. Diese werden im Folgenden untersucht.

7.5 Nanoporöse Platin-Rhodium-Legierung

Neben Rhodium ist zur Stabilisierung der Nanostruktur auch eine geringe Menge eines Oxidbildners X aus der dritten oder vierten Hauptgruppe den Partikeln beigemischt. Dieses dürfte vorwiegend als Oxidcluster auf den Partikeloberflächen vorliegen und für die ablaufende Katalyse keinen wesentlichen Beitrag leisten, wie auch aus der guten Vergleichbarkeit der Messungen mit denen auf dem PtRh-Einkristall hervorgeht. Da sich die Oberflächenterminierung des XO_x wie in Abschnitt 3.6.3 diskutiert jedoch in Abhängigkeit von der Gasphase verändern kann und sich zudem Hydroxylgruppen anlagern können, kann die X-Beimischung eine merkliche Auswirkung auf die Entwicklung des PM-IRRAS-Offsets und die ChemFET-Signalgebung haben. Dies wird ausführlicher in Abschnitt 8.1 betrachtet.

Auf den in Abschnitt 6.3.4 vorcharakterisierten Nanopartikelschichten aus mehreren Elementen lässt sich die CO Adsorption zum Teil wie bei nanoporösen Platinschichten gut beobachten. Die NO-Adsorption dagegen ist im Oberflächenspektrum nicht zu erkennen. Somit findet entweder NO-Adsorption auf derart rauen und reaktiven Oberflächen nicht im ausreichenden Maß statt, um detektierbar zu sein, oder die Nachweisbarkeit von Banden unterhalb von ca. 1850 cm^{-1} (bzw. oberhalb von ca. 5400 nm) ist durch die Messmethode selbst stark eingeschränkt.

7.5.1 Kohlenmonoxid auf nanoporösem PtRhX

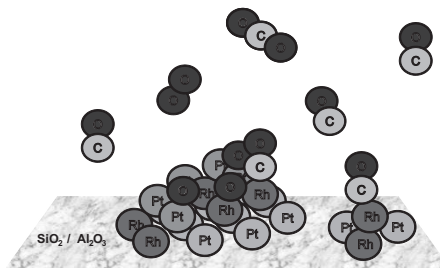


Abbildung 7.48: Schema der CO-Adsorption auf geträgerten PtRh-Nanopartikeln

Die in Abbildung 7.48 skizzierte Adsorption von CO auf einer Schicht aus PtRh-Nanopartikeln mit X-Beimischung verläuft weitgehend gleichartig wie auf der zuvor in Abschnitt 7.4.1 betrachteten nanoporösen Platinschicht. Es wurde bei einer CO-Konzentration von 800 ppm in Reinstickstoff gemessen und in einer zweiten Messreihe lagen zusätzlich 0,6% / 6000 ppm O₂ vor. Spektren wurden in 50°C-Schritten von 50°C bis 250°C aufgenommen.

In Abbildung 7.49 sind die Oberflächen- und Gasphasenspektren für beiden Gasumgebungen dargestellt. Es sind deutlich drei separierbare Adsorptionszustände zu erkennen. Oberhalb von 150°C ist aufgrund der CO-Oxidation in Anwesenheit von Sauerstoff kein adsorbiertes CO mehr nachweisbar. In Abbildung 7.50 folgt die halbquantitative Auswertung.

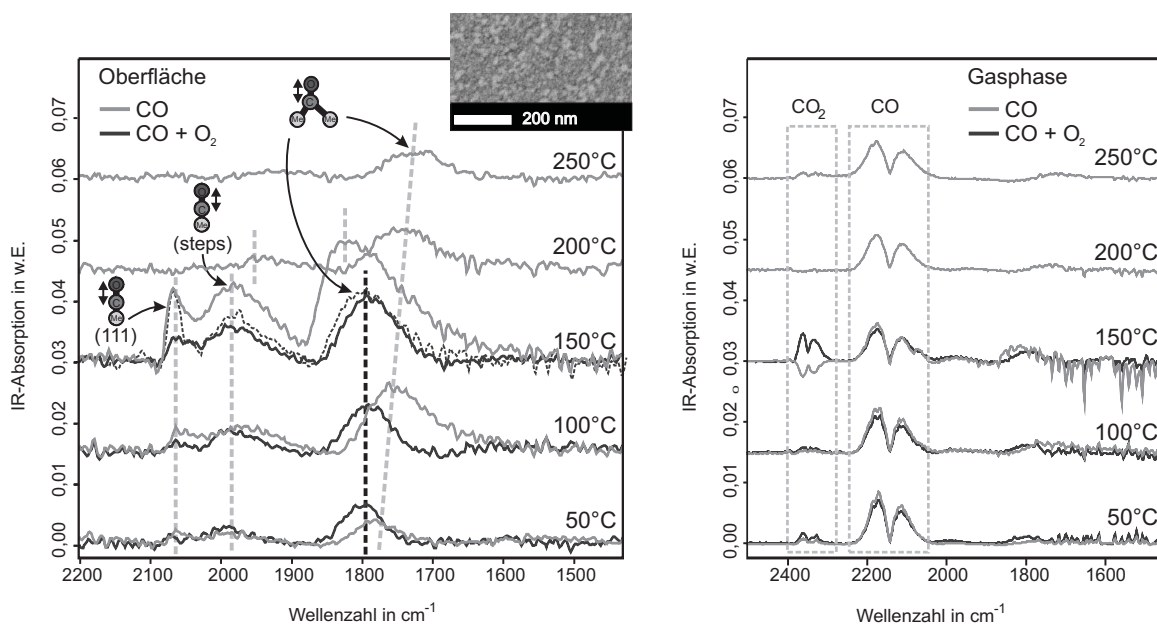


Abbildung 7.49: PM-IRRAS-Analyse der CO-Adsorption in Abhängigkeit von Temperatur und O₂-Hintergrund auf einer PtRhX-Nanopartikelschicht (K177). Es liegen jeweils 800 ppm (0,8 mbar) CO, und in der zweiten Messreihe zusätzlich 0,6 % (6 mbar) O₂ in Reinstickstoff an.

Eine nachträgliche Wiederholungsmessung bei 150°C mit O₂-Hintergrund ist gestrichelt eingetragen und belegt die Reproduzierbarkeit der Spektren.

Unterhalb von 150°C ist die Gesamtmenge an adsorbiertem CO deutlich geringer. Die Oberfläche ist demnach noch durch ein anderes Adsorbat besetzt, das bei diesen niedrigen Temperaturen keine hinreichende Mobilität besitzt um verdrängt zu werden. Als wahrscheinlichster Einfluss kommt hierbei Sauerstoff infrage. Der jeder Messung vorausgehende Reinigungsschritt bei 400°C verläuft teilweise in 20%iger Sauerstoffatmosphäre, weswegen während des Abkühlens

auf die Messtemperatur gegebenenfalls noch O_2 -Spuren vorhanden sein können.

Auffällig ist, dass sich selbst bei der höchsten betrachteten Temperatur von $250^\circ C$ noch eine signifikante Menge adsorbiertes CO nachweisen lässt. Dieses liegt dann vorwiegend in der verbrückten Konfiguration vor, während die atop-Adsorption schon deutlich früher, oberhalb von $150^\circ C$, weitgehend verschwindet und nur noch einen geringen Anteil an der Gesamtbedeckung ausmacht.

Bei Betrachtung der Wellenzahlen in Abbildung 7.49 und 7.50 fällt auf, dass diese im Vergleich zur Adsorption auf Platin in Abbildung 7.5 bei geringeren Werten auftreten und deutlich besser mit den auf Rhodium in Abbildung 7.32 beobachteten Werten übereinstimmen. Die CO-Adsorption erfolgt also an Rhodiumatomen.

Einzige Ausnahme bildet die Adsorption bei $150^\circ C$ in Abwesenheit von Sauerstoff. In der Auftragung der Wellenzahlen ist erkennbar, dass in diesem Fall vor allem für die verbrückte Adsorption deutlich höhere Werte auftreten. Es werden offenbar auch zusätzlich Platinatome besetzt. Die Gesamtintensität des Adsorbatsignals ist deutlich erhöht, was auf eine entsprechend größere Bedeckung mit sowohl atop- als auch verbrückt gebundenem CO schließen lässt.

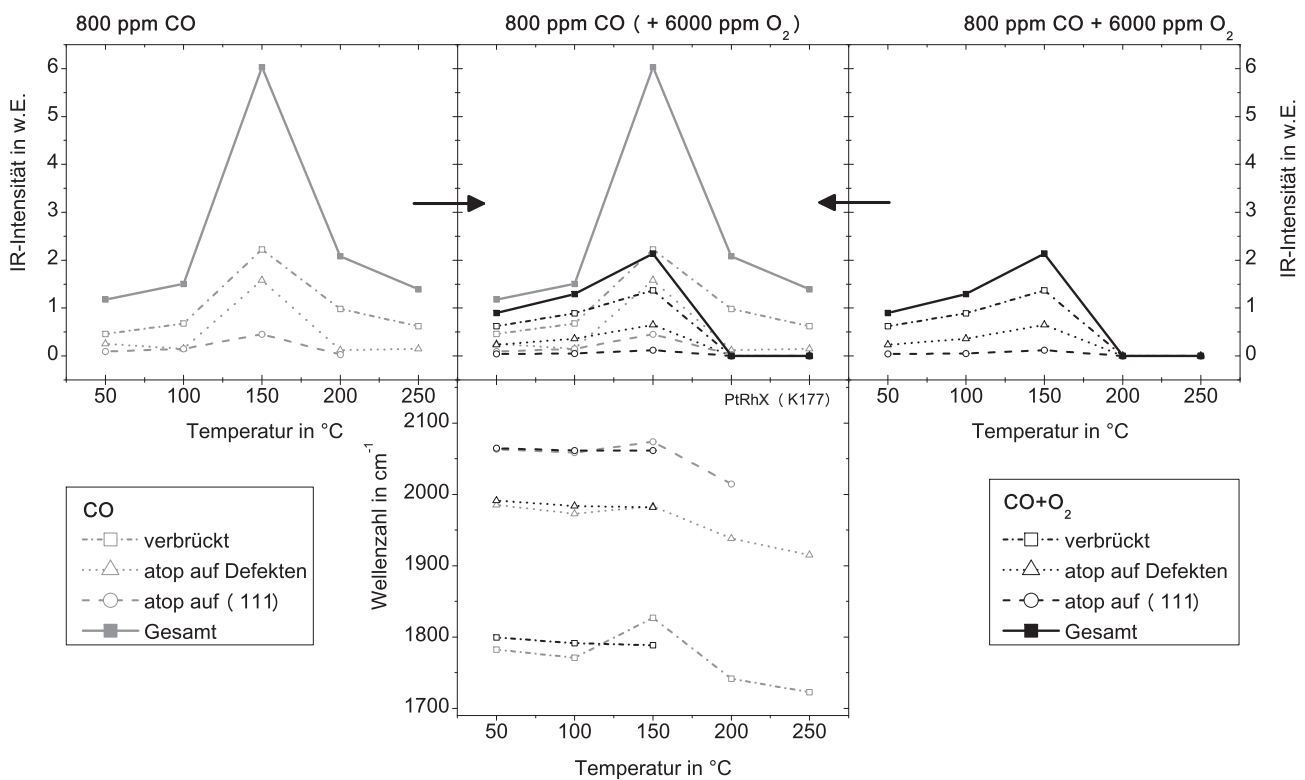


Abbildung 7.50: Halbquantitative Auftragung der temperaturabhängigen CO-Adsorption auf der PtRhX-Nanopartikelschicht (K177) mit 800 ppm CO und teilweise 0,6 % O_2 . Die Adsorption erfolgt zumeist auf Rhodium, was an den charakteristischen Wellenzahlen der Adsorbatschwingungen und der höheren Adsorptionswärme erkennbar ist. Eine Ausnahme tritt bei $150^\circ C$ ohne O_2 auf.

Bei Temperaturen unterhalb von $150^\circ C$ erscheint die Probe nur eine geringe Reaktivität aufzuweisen und die Mobilität von Oberflächenatomen ist gering. Oberhalb von $150^\circ C$ wiederum dominiert bei Anwesenheit von Sauerstoff die CO-Oxidation. Ohne Sauerstoff ist, wie auch auf PtRh(111) in Abbildung 7.32, noch bei höheren Temperaturen Adsorbat nachweisbar. Dass die Bedeckung bei geringeren Temperaturen zurückgeht als dies auf PtRh(111) zu beobachten ist, lässt auf eine geringere Rh-Anreicherung im Grenzbereich zur Gasphase schließen. Das darunterliegende Platin behält noch einen größeren Einfluss auf die Adsorptionswärme.

7.5.2 Stickoxide und Gasmisch auf nanoporösem PtRhX

Da auf den nanoporösen Schichten die Adsorbatschwingungen von entsprechend der in Abbildung 7.51 skizzierten Adsorption von Stickoxid nicht oder nur unzureichend nachweisbar sind, steht der zeitabhängige Offset des PM-IRRAS-Signals im Fokus der Betrachtung. Dieser ist für eine Messreihe bei 200°C in Abbildung 7.52 aufgetragen.

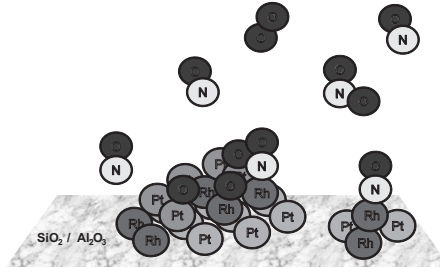


Abbildung 7.51: Schematische Darstellung von NO_x -Adsorption auf SiO_2 -geträgerten PtRh-Nanopartikeln

Die Messung analysiert den Einfluss von NO mit und ohne 2% Sauerstoffhintergrund. Zwischen den einzelnen Messungen erfolgt jeweils eine 400°C-Reinigungsphase, um bei definierten, reproduzierbaren Bedingungen zu starten. In diesen Hochtemperaturphasen ist aufgrund der stärkeren die IR-Spektroskopie störenden Wärmestrahlung keine PM-IRRAS-Auswertung möglich.

Parallel zur PM-IRRAS-Messung wurde die Gatespannung eines in der Messkammer direkt neben der IR-Probe eingebauten ChemFETs bei konstantem Kanalstrom gemessen. Auf weitere derartige ChemFET-Messungen wird im nachfolgenden Kapitel 8 eingegangen.

Aus den Messdaten des PM-IRRAS sind nicht nur Aussagen über spezifische, direkt über ihre im IR-Bereich liegende Schwingungsfrequenz zu identifizierende Adsorptionsmodi von IR-aktiven Molekülen möglich. Auch nicht-IR-aktive Moleküle (z.B. O_2) bzw. Einzelatome (H^+ bzw. O^{2-}) können die Spektren beeinflussen, was sich in einer Veränderung des Spektrenoffsets über weite Spektralbereiche äussert. Diese haben u.a. A. Urakawa, T. Bürgi et. al. [176] bei Messungen zur CO-Oxidation auf gesputterten Platinoberflächen beobachtet. Dieser Effekt ist bei transientser Auftragung der Spektren einer Messreihe gut erkennbar, wie etwa in Abbildung 7.52.

Die gassensitive Veränderung des PM-IRRAS-Offsets ist z.T. von einer starken Temperaturdrift und einer zusätzlichen Störung aufgrund eines in der zweiten Hochtemperaturphase bei ca. 280 min erfolgten Nachkühlens des IR-Detektors überlagert, auch bestand bei dieser Messreihe ein geringer permanenter H_2 -Hintergrund von ca. 30 – 70 ppm. Dennoch ist erkennbar, dass bei Eindosierung von Sauerstoff ein deutlicher Sprung im Offset auftritt, dem NO dann leicht entgegenwirkt. Es erscheint damit plausibel, dass es sich hierbei wieder um die schon an anderer Stelle diskutierte partielle Oberflächenoxidation handelt, die durch das reduzierend wirkende NO verringert wird. Ohne Sauerstoffhintergrund dagegen scheint NO oxidierend zu fungieren und dem vorhandenen Wasserstoff entgegenzuwirken.

Die ca. 1 V betragenden Sprünge in der Gatespannung des ChemFET (z.B. bei 45 min, bei 115 min und schwächer bei 215 min) sind charakteristisch für Wasserstoff, spiegeln sich aber auch im Offset-Signal (bei 115 min und bei 215 min) wieder.

Abbildung 7.53 zeigt den Unterschied des Offset-Verhaltens verschiedener Spektralbereiche einer PtRhX-Probe (K204) bei 50°C. Sofern nicht anders spezifiziert, ist bei Auswertungen als Offset der mit den Intensitäten der einzelnen hier erfassten Bereiche gewichtete Mittelwert aufgetragen - d.h. die Bereiche 2248 – 2112 cm^{-1} und 1496 – 1432 cm^{-1} werden integriert. Aufgetragen ist (wie auch bei den anderen Auswertungen) die relative Veränderung zum Gesamtwert.

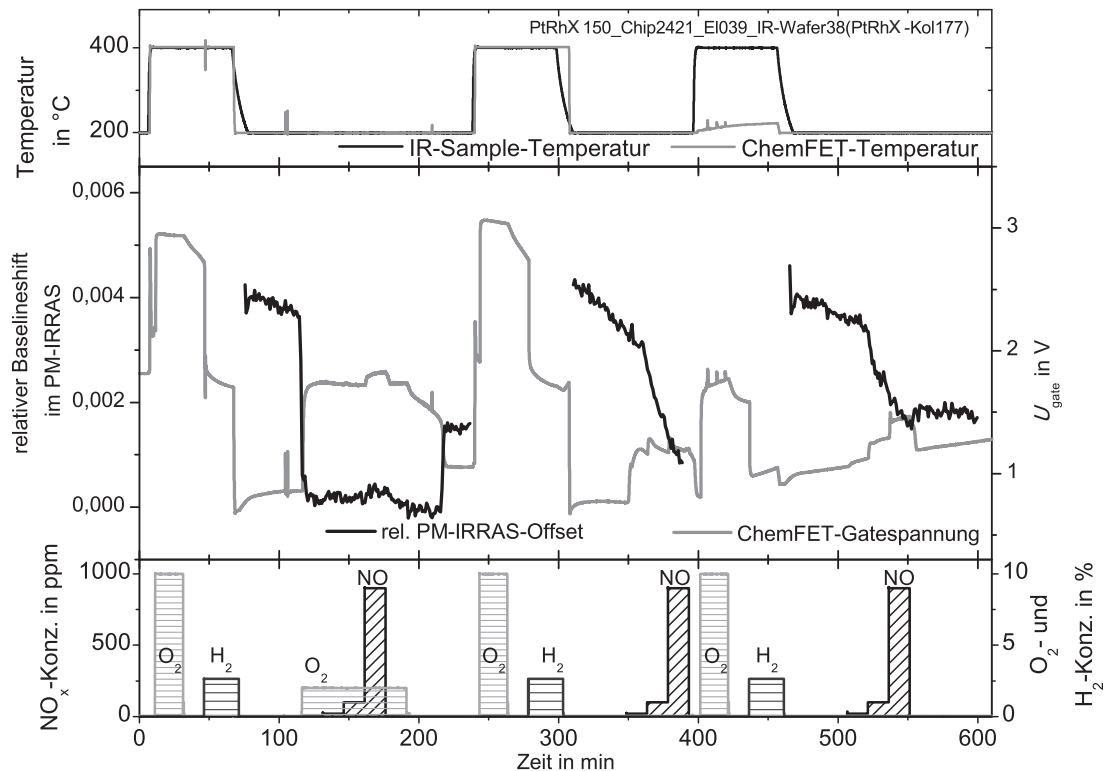


Abbildung 7.52: Analyse des PM-IRRAS-Offsets einer nanoporösen PtRhX-Beschichtung (K204) bei NO-Beaufschlagung in wechselnder Gasumgebung bei 200°C. Zusätzlich wurde in situ die Gatespannung eines ChemFET vermessen.

Auffällig ist, dass zumindest bei der niederen Temperatur von 50°C die verschiedenen Spektralbereiche unterschiedliche Antworten auf die Gasumgebung erkennen lassen. So tritt bei NO₂-Beaufschlagung lediglich im Bereich der hohen Wellenzahlen ein Sprung auf, während unterhalb von 1500 cm⁻¹ zunächst keine Offsetveränderung zu beobachten ist. Erst bei H₂-Beaufschlagung und den darauf nachfolgenden Gaswechseln ist in beiden betrachteten Spektralbereichen eine gleichartige Antwort erkennbar. Die anfänglichen NO- und O₂-Eindosierungen zeigen sich bei 50°C nicht im Spektrum. Dies ist konsistent mit der Annahme, dass bei dieser niederen Temperatur noch keine nennenswerte Dissoziation von entweder O₂ oder NO und demzufolge keine Oberflächenoxidation stattfindet. NO₂ als leichter dissoziierendes, stärkeres Oxidationsmittel zeigt dagegen auch schon bei 50°C einen Effekt.

Da der Offset in beiden betrachteten Spektralbereichen zum Ende der Aufnahme unter Berücksichtigung von konstanter Drift jeweils wieder stabil auf dem Wert zu Beginn der Messung liegt, erscheinen die von NO₂ (partielle Oxidation des Metalls) und H₂ (partielle Reduktion von ggf. vorhandenem Metalloxid und H-Terminierung der Substratoberfläche) verursachten Effekte durch den Gaswechsel von NO₂ über H₂ zu O₂ zurückgebildet worden zu sein. Da sich die Effekte der einzelnen Gase oftmals nicht derart klar trennen lassen, wird in der vorliegenden Arbeit zumeist der auch in Abbildung 7.53 zusätzlich eingetragene Mittelwert des Offsets betrachtet. Dieser ist normalerweise weniger anfällig für temperaturbedingte Drift.

Im nachfolgenden Unterkapitel 7.6 wird abermals ein bei 50°C an derselben Probe wie in Abbildung 7.53 durchgeführtes Experiment diskutiert, bei dem jedoch eine zusätzliche elektrische Kontaktierung vorgenommen wurde.

Ohne an dieser Stelle tiefer in die Diskussion der einzelnen Beobachtungen und die Ableitung von Oberflächenprozessen einzusteigen, lässt sich ersehen, dass auch ohne nachweisbares NO-Adsorbat Stickoxid (bei hinreichend hoher Temperatur) einen starken Einfluss auf die nanoporöse PtRh-Oberfläche hat. Diese Analyse wird in den nachfolgenden Abschnitten fortgesetzt.

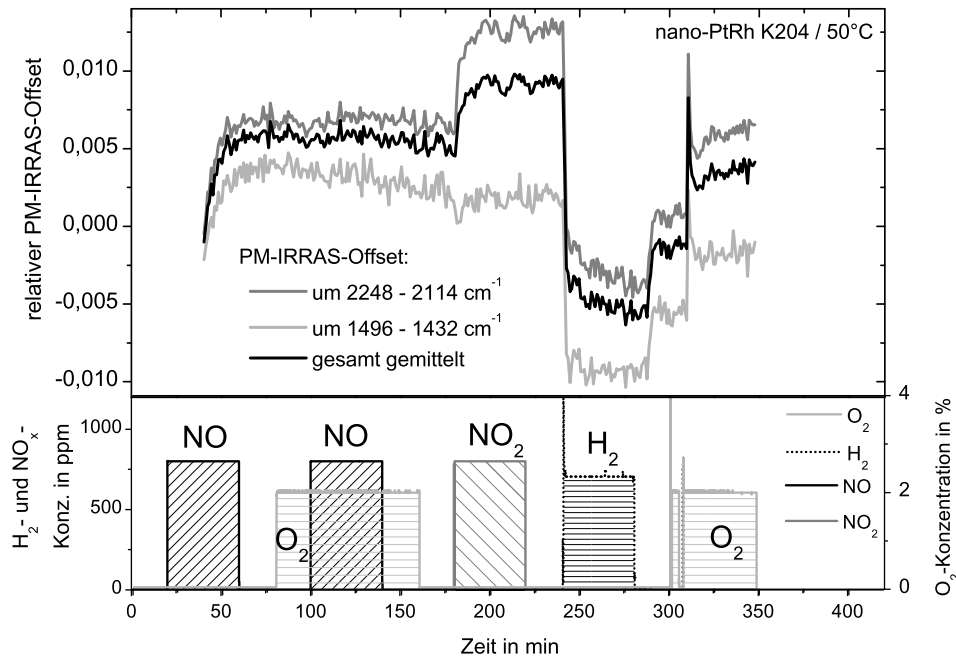


Abbildung 7.53: Veränderung des PM-IRRAS-Offsets bei Gasbeaufschlagung auf einer nanoporösen PtRhX-Probe, Vergleich des Offsets in verschiedenen Spektralbereichen.

7.6 Einfluss eines elektrischen Potentials

Durch Adsorption werden auf der Probenoberfläche durch Ladungsverschiebungen oder die Ausbildung von Dipolen elektrische Felder eingebracht. Darüber hinaus besteht die in Abschnitt 3.7 diskutierte Möglichkeit, dass externe elektrische Felder wiederum Oberflächenprozesse beeinflussen, Adsorbat ablösen oder verschieben. Potenziell besteht die Möglichkeit, dass in den verwendeten ChemFET-Strukturen hinreichend große Feldstärken auftreten, dass Prozesse der Hochfeld-Chemie relevant werden. Auch kann eine veränderte Elektronendichte in der metallischen Probenoberfläche unmittelbar auf die Reflektivität und damit das PM-IRRAS-Signal wirken.

Um diese Effekte abzu prüfen wurde ein in Abbildung 7.54 schematisch skizzierter Versuch aufgebaut. Zwischen der die Probenoberfläche bedeckenden Schicht aus miteinander elektrisch

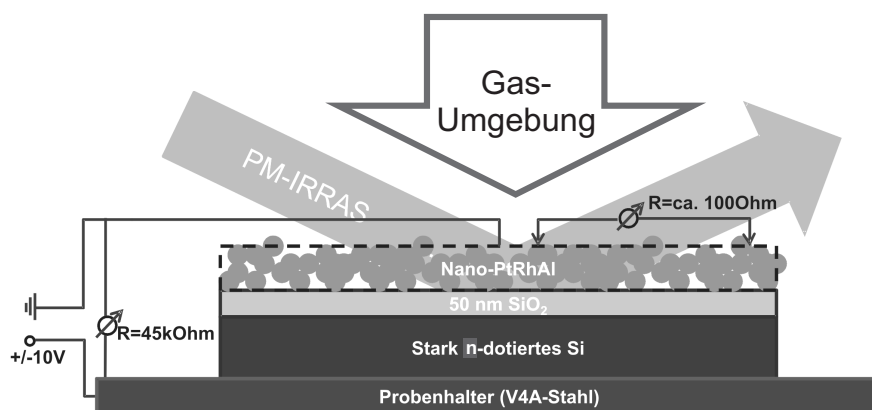


Abbildung 7.54: Schematische Darstellung der Probenpositionierung und -kontaktierung in der bestehenden PM-IRRAS-Messkammer.

leitfähig verbundenen metallischen Nanopartikeln und dem Probenhalter kann eine elektrische Spannung von bis zu ± 10 V angelegt werden. Die Kontaktierung der Probenvorderseite erfolgt

über einen leitfähig mit dem Gehäuse der Messkammer verbundenen, chemisch inerten Golddraht. Der Probenhalter ist durch ein thermisch und elektrisch isolierendes Keramikelement aus Macor vom Gehäuse der Messkammer entkoppelt, kann aber über ein probennah in der Oberfläche des Probenhalters verbautes und isolierend aus der Messkammer geführtes Thermoelement elektrisch kontaktiert werden. Setupbedingt ist die Probenoberfläche damit jeweils elektrisch geerdet, während das elektrische Potenzial der Probenrückseite moduliert werden kann.

Die Probe selbst besteht aus einem Stück eines stark n-dotierten und dadurch elektrisch leitfähigen Siliziumwafers, der mit einer 50 nm dicken SiO_2 -Schicht bedeckt ist. Die darauf aufgebraute, perkolierend versinterte Schicht aus (XO_x -stabilisierten) PtRh-Nanopartikeln (K204) zeigt bei 50°C über eine Strecke von ca. 1 cm einen Eigenwiderstand von ca. 100 Ohm, weist damit selbst über diese für eine Nanoschicht enorm große Distanz keine unterbrechenden Risse auf und ist damit in sich hinreichend leitfähig.

Durch die dielektrische SiO_2 -Schicht ist die katalytische Nanopartikelschicht gegenüber dem Wafer elektrisch isoliert.

Basierend auf der Annahme, dass in manchen Bereiche ein kleiner Luftspalt zwischen den Nanopartikeln und dem darunterliegenden 50 nm dielektrischen SiO_2 mit $\epsilon_r=3,9$ Luftspalte einer Höhe von ca. 1 nm auftreten, ergibt sich in diesen bei einer Spannung von $U=10$ V zwischen Probenhalter und Probenoberfläche ein elektrisches Feld der Stärke $E_{\text{Luftspalt}} = 7 \cdot 10^7$ V/cm = 7 V/nm. Diese Feldstärke ist in einer Größe, die an der Grenze zur Hochfeld-Chemie liegt - für diese werden i.A. Feldstärken von 10 V/nm angesetzt [250, 251, 252]. Es kann u.U. Feldionisation auftreten, die Diffusion von Oberflächenadsorbat kann stark beeinflusst werden.

Temperaturabhängig nimmt der Leckstrom durch die SiO_2 -Schicht gemäß des Poole-Frenkel-Effekts zu, weswegen die Messungen bei lediglich 50°C durchgeführt wurden. Aufgrund dieser Leckströme fällt die angelegte Spannung über die Gesamtfläche der Probe (ca. 4 cm^2) ab. Deswegen dürfte die Feldstärke an einem Großteil der Probe im Mittel geringer als die geschätzten 7 V/nm sein. Die elektrischen Felder können jedoch an einer rauen Oberfläche unter Umständen durch die Feldverstärkung an Spitzen und Kanten hinreichend groß werden, um Oberflächenreaktionen in größeren Bereichen zu beeinflussen.

In Abbildung 7.55 ist der Messablauf schematisch dargestellt. Die Gaszusammensetzung in der Messkammer wird zeitlich variiert, desweiteren erfolgt eine Modulation der angelegten Spannung. Ausgewertet wird der Offset des PM-IRRAS-Signals.

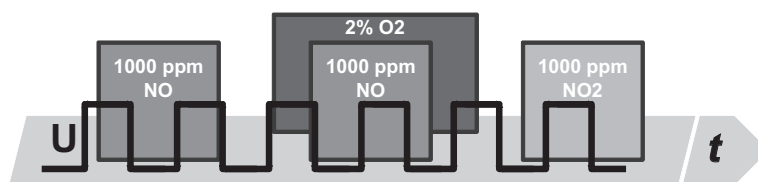


Abbildung 7.55: Schema der Messroutine für den Test der Potenzialabhängigkeit im PM-IRRAS

Nacheinander werden Wasserstoff, NO, NO₂, und z.T. begleitend Sauerstoff angeboten. Die Messung erfolgt an derselben mit PtRhX-Nanopartikeln beschichteten Probe, die auch für die in Abbildung 7.53 dargestellte Messung zum Einsatz kam. In Abbildung 7.56 ist der Verlauf des Gasprofils, die Modulation des an der Probenrückseite anliegenden Potentials und die Auswertung des PM-IRAS-Offsets dargestellt. In Abbildung 7.57 sind die transienten IR-Spektren der Gasphase und Oberfläche dargestellt. Aufgrund des ungünstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ist das Oberflächenspektrum geglättet dargestellt, da ansonsten die Sprünge im Offset schwer erkennbar wären.

Im Signal des PM-IRRAS sind mehrere Effekte beobachtbar:

- Durch die Gaswechsel werden wie auch schon in in Abbildung 7.53 dargestellten Experiment große Offset-Shifts im Oberflächensignal hervorgerufen. Hierbei führt oxidierendes Gas zu positiven, reduzierendes Gas zu negativen Sprüngen.
- Das Oberflächensignal zeigt zudem (kleinere) potenzialabhängige Sprünge, die unabhängig von der jeweils vorliegenden Gasumgebung auftreten. Hierbei führt eine positives Potenzial an der Probenrückseite zu einem positiven Offset-Sprung.
- In der in Abbildung 7.57 dargestellten Gasphase sind dagegen keinerlei spannungsinduzierte Modulationen erkennbar. Die Reaktivität der Probe ist somit nicht wesentlich beeinflusst.

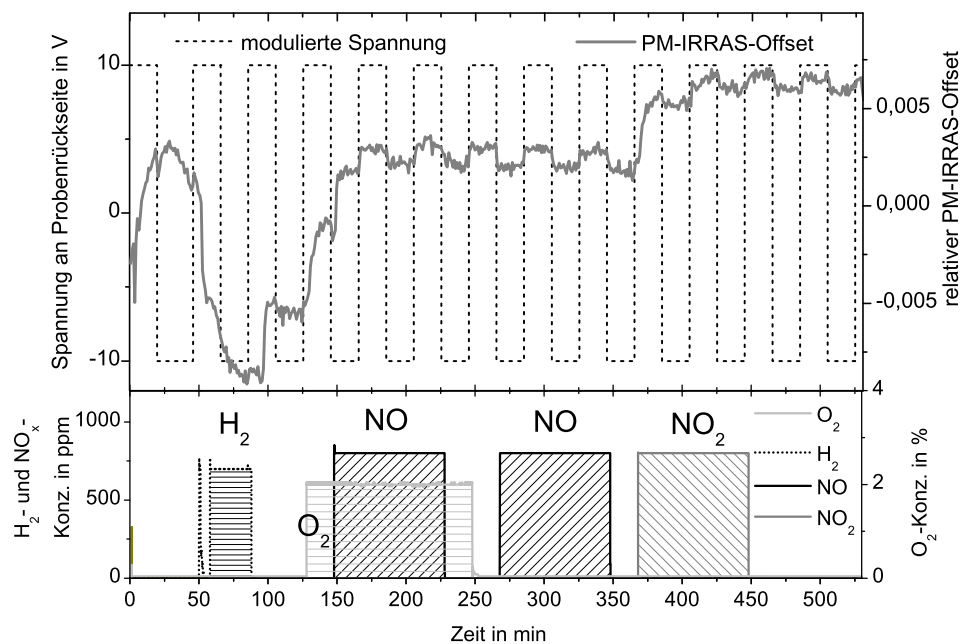


Abbildung 7.56: Auswertung des PM-IRRAS-Offsets der potenzialmodulierten Offset-Messung an der selben nanoporösen PtRhX-Probe wie in Abbildung 7.53 bei 50°C. Neben den durch die Gasumgebung hervorgerufenen Sprüngen ist eine mit der angelegten Spannung korrelierte Modulation im Offset zu sehen. Eine gasabhängige Beeinflussung der Oberflächenprozesse durch das elektrische Feld ist nicht erkennbar.

Für weitergehende Analysen des Potenzialeinflusses auf den Ablauf der heterogenen Katalyse wären Messungen bei höheren Temperaturen nötig. Diese sind allerdings mit den verwendeten dünnen Schichten aufgrund der auftretenden Leckströme nicht durchführbar. Die Verwendung von dickeren Isolationsschichten wiederum würde den Spannungsbedarf entsprechend erhöhen, was einen völlig überarbeiteten Versuchsaufbau verlangen würde. Aufgrunddessen, dass bei dem hier dokumentierten Stichversuch jedoch keine Anzeichen auf eine derartige Beeinflussung zu erkennen sind, ist der mit einem solcherart veränderten Versuchsaufbau zu erlangende Erkenntnisgewinn fragwürdig.

Da die Offsetmodulation soweit erkennbar unabhängig von der Gasumgebung jeweils in gleichem Maß auftritt, scheint es sich hierbei nicht um einen reversibel ablaufende chemische Reaktion, sondern um einen rein elektronischen Effekt zu handeln. Eine naheliegende Erklärung hierzu lässt sich in der Elektronenkonzentration der metallischen Oberfläche finden. Somit dürfte die Modulation des Rückseitenpotenzials zu einer Ladungsverschiebung in der die Gegenelektrode

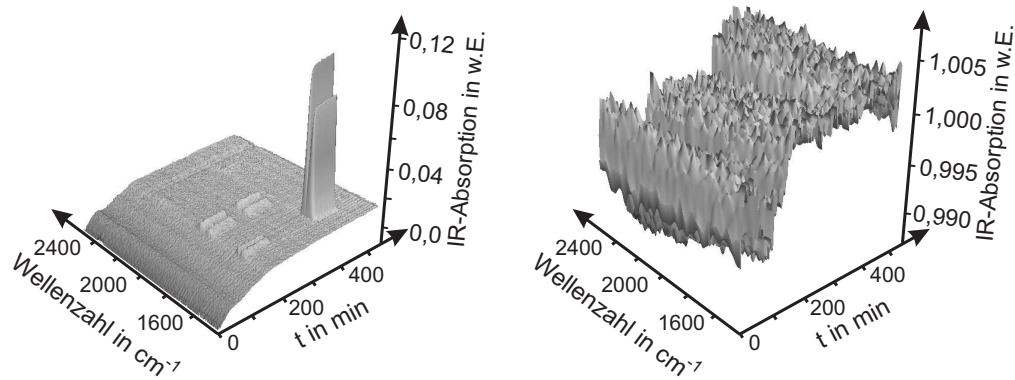


Abbildung 7.57: Transient aufgetragene IR-Spektren der nacheinander H_2 , NO mit und ohne O_2 , und NO_2 ausgesetzten nanoporösen PtRhX-Probe aus Abbildung 7.56. **Links:** Gasphase, es ist keine Modulation erkennbar. **Rechts:** geglättetes Oberflächensignal ohne erkennbare Adsorbatpeaks, jedoch mit deutlichen Offsetsprüngen.

bildenden nanoporösen Metallschicht führen. Da das Messprinzip von PM-IRRAS auf der guten Leitfähigkeit einer metallischen Oberfläche und den damit verbundenen elektrodynamischen Randbedingungen beruht, zeigen sich Veränderungen der Elektronendichte in einer veränderten Reflektivität der s- gegenüber der p-polarisierten Komponente des streifend eingestrahlt IR-Strahls.

Diese Interpretation stützt zugleich die Annahme von Oberflächenreduktion bzw. -oxidation und damit ebenfalls wieder einhergehender Veränderung der Elektronendichte in der Oberfläche als Ursache für die beobachteten chemisch durch die Gasphase verursachten Offset-Sprünge.

7.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden umfangreiche PM-IRRAS-Analysen an unterschiedlichen katalytischen Oberflächen durchgeführt, mit denen jeweils einzelne, z.T. aufeinander aufbauende Aspekte der an einer realen ChemFET-Gateelektrode ablaufenden Oberflächenprozesse betrachtet werden konnten. Zudem dürften die einzelnen Ergebnisse z.T. losgelöst von der Betrachtung des ChemFET-Abgassensors für andere katalytische Systeme von Interesse sein.

- Die CO-Analysen ermöglichten eine Reproduktion von Literaturergebnissen. Die dabei beobachtete erhöhte Adsorptionswärme und Reaktivität auf rauen Oberflächen gegenüber monokristallinen Systemen trifft die Erwartungen. Es ließ sich darüber hinaus der Nachweis des „atmenden“ Verhaltens von PtRh-Mischoberflächen erbringen, sowie der Korrelation von Offsetsprüngen und der Bildung von Oberflächenoxid.
- Bei der Betrachtung der Wechselwirkung von NO_x mit einer Platinoberfläche erfolgte die Beobachtung der temperatur-, zeit- und konzentrationsabhängigen Entwicklung verschiedener NO -Adsorbatspezies und Oberflächenzuständen. Hierbei ließen sich mehrere klar voneinander unterscheidbare Oberflächenregime identifizieren.
- Auf der Platin-Rhodium-Mischoberfläche zeigte NO_x komplexere Adsorptionszustände

aufgrund der „atmenden“ Oberfläche. Auch hier waren mehrere Oberflächenregime identifizierbar, die sich aber z.T. überlagern.

- Auf nanoporösen Oberflächen waren Adsorbatbeobachtungen nur eingeschränkt möglich. Dennoch sind Rückschlüsse über die Offset-Analysen auf die herrschenden Oberflächenzustände möglich.
- Die abschließenden potenzialabhängige Messungen erbrachten keine signifikanten Hinweise auf die Beeinflussung der Oberflächenchemie durch mögliche elektrische Felder. Es zeigte sich, dass die Elektronenkonzentration der Oberfläche einen deutlichen Effekt auf die Probenreflektivität und damit auf den PM-IRRAS-Offset hat. Ein entsprechender Effekt ist als Ursache der gasinduzierten Offsetsprünge plausibel: Die Oxidation bzw. Reduktion der Probenoberfläche beeinflusst deren Elektronendichte und -mobilität, wodurch u.a. auch die Reflektivität beeinflusst wird. Bei weitgehend inerten Materialien (wie z.B. Al_2O_3 , s. Abschnitt 3.6.3) kann die Oberflächenterminierung durch die Gasumgebung beeinflusst werden.

Im nächsten Kapitel werden PM-IRRAS-Messungen mit elektrischen ChemFET-Messungen kombiniert. Die Interpretation der Ergebnisse und des z.T. beobachtbaren stark korrelierenden Verhaltens der unterschiedlichen Messwerte erfolgt auf der Grundlage der in diesem Kapitel zusammengetragenen Einblicke in die Wechselwirkungen zwischen Gasumgebung und Probenoberfläche.

Kapitel 8

Korrelationen mit ChemFETs

In diesem Kapitel soll auf experimentellem Wege die Verbindung zwischen den Oberflächenbeobachtungen und den an ChemFET-Bauteilen gemessenen elektrischen Signalen hergestellt werden. In Abbildung 8.1 sind exemplarisch zwei dieser messbereit ausgebauten Chips zu sehen. Im vorhergehenden Kapitel erfolgte in ausführlicher Form die Betrachtung und Interpretation spezifischer gasinduzierter Oberflächenprozesse. Nun können als nächster Schritt PM-IRRAS-Messungen nanoporösen Schichten mit elektrischen Messungen an ChemFETs in-situ korreliert werden. Dabei zeigt der Vergleich der Gatespannung mit dem PM-IRRAS-Offset besonders bei PtRhX-Schichten deutliche Gemeinsamkeiten.

Aus elektrotechnischer Perspektive verursachen die Adsorption und die Bildung von Oberflächenoxid, dass die Austrittsarbeit an den Partikeln der Gatemetallisierung verändert wird. Eine Veränderung der Austrittsarbeitendifferenz zwischen Gatepartikeln und Dielektrikum induziert ein elektrisches Feld im Dielektrikum und führt zu einer Bandverbiegung im Halbleiter [33].

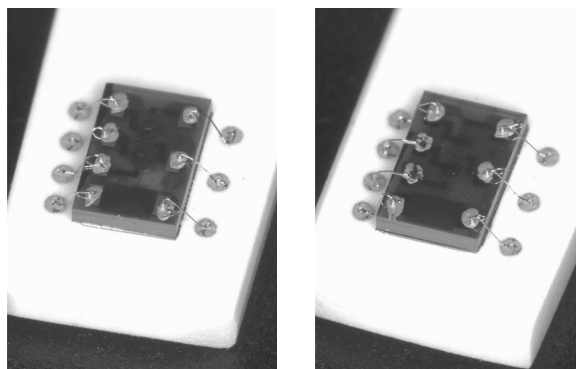


Abbildung 8.1: Für in-Situ-Messungen auf Keramik getragerte ChemFETs mit SiO_2 -Gates.

Links: Chip mit zwei Pt-beschichteten Gates, (23.22, K76, Element 041).

Rechts: Chip mit PtRhX-beschichteten Gates (24.22, K150, Element 040).

Gemeinsam auch als 3D-Bild betrachtbar, das dann den auf dem LTCC-Träger liegenden Chip deutlicher erkennen lässt.

Es werden sowohl mit Mischpartikeln beschichtete ChemFETs untersucht, als auch solche, die mit einer nanoporösen Schicht aus reinem Platin beschichtet wurden. Allgemein zeigte sich dabei, dass sehr feinporöse Schichten mit Partikelgrößen deutlich unterhalb von 10 nm schlechtere ChemFET-Signaleigenschaften zeigen als Schichten mit etwas größeren Partikeln. Dies ist mit der erhöhten Oxidierbarkeit und damit einhergehenden Passivierung von kleinen Partikeln erklärbar; größere Partikel behalten ihre weiterhin katalytisch aktiven (111)-Facetten [134, 165]. Abschließend werden in Abschnitt 8.3 auch offene, nicht mit katalytischem Material beschich-

tete ChemFET-Gates vermessen, und dazu parallel per PM-IRRAS großflächige, mit nativem SiO_2 bedeckte Si-Wafer. Da unter bestimmten Bedingungen auch hier mit beiden Messverfahren Gasantworten beobachtet werden konnten, lässt sich daraus ein hypothetisches Gesamtbild des signalgebenden Mechanismus' ableiten, bei dem sowohl die Oberfläche der Metallpartikel als auch die Terminierung des (oxidischen) Dielektrikums eine Rolle spielen.

Kurz gefasst erscheint der virtuelle Sauerstoffpartialdruck für das herrschende Oberflächenregime und die elektrische Signalgebung ausschlaggebend - dieser bildet auch das Oxidationspotential anderer sauerstoffhaltiger Gase ab, wie etwa NO_2 . Als besonders signalprägender Bereich erscheint die Oberfläche des Dielektrikums und hierbei speziell die Dreiphasengrenze zwischen Gas, leicht oxidierbarem Katalysator und weitgehend inertem, sauerstoffhaltigem Dielektrikum. Bei SiO_2 und Al_2O_3 als Vertreter oxidischer Dielektrika kann die Oberflächenterminierung bei entsprechenden Randbedingungen von der Gasphase beeinflusst werden.

8.1 ChemFETs mit nanoporöser PtRhX-Gatebeschichtung

In diesem Abschnitt werden Messungen an mit auf beiden Gates mit PtRhX-Beschichtung (K204) versehenen ChemFET-Chips analysiert, die entweder SiO_2 oder Al_2O_3 als Oberfläche des Gatedielektrikums aufweisen. Hierbei zeigen sich gute Übereinstimmungen im Signalverhalten beider Dielektrika.

Des Weiteren werden die elektrischen Messungen mit begleitend in situ durchgeführten PM-IRRAS-Messungen verglichen. Diese wurden an einem mit der selben PtRhX-Beschichtung (K204) versehenen, großflächigen Si-Waferstück mit nativer SiO_2 -Schicht durchgeführt. Zur belastbareren Vergleichbarkeit konzentriert sich die Analyse der Ergebnisse auf SiO_2 auf diese eine Versuchssituation. Die Ergebnisse konnten bei (hier nicht präsentierten) Versuchen an weiteren, analog hergestellten Proben reproduziert werden.

Da die für diese Arbeit bereitgestellten ChemFET-Chips jeweils zwei identische FETs tragen, lassen sich elektrische Signalstörungen und Unregelmäßigkeiten in der Beschichtung dadurch abmildern, dass beide Gatebereiche identisch mit nanoporösem katalytischem Metall beschichtet werden und bei der Auswertung über das Signal beider Gates gemittelt wird. Hierdurch wird eine deutlich verbesserte Driftstabilität erzielt als bei der Auswertung eines einzelnen Gates.

Die starke Korrelation zwischen der gasabhängigen Veränderung des PM-IRRAS-Offsets und der Gatespannung der FETs lässt klar auf eine gemeinsame Ursache beider Signalveränderungen schließen.

Der den katalytischen Metallen Platin und Rhodium zusätzlich zur Stabilisierung der Nanopartikel beigemischte Oxidbildner X aus der dritten oder vierten Hauptgruppe liegt vermutlich weitgehend als X-Oxidcluster an der Oberfläche der Partikel vor und bildet hierdurch zusätzliche, der IR-Analyse zugängliche Dreiphasengrenzen. Diese sind für die auf PtRhX besonders deutlichen Offset-Veränderungen des PM-IRRAS-Signals entscheidend.

8.1.1 CO- und H_2 -Einfluss

Im Automobilabgas treten neben Stickoxiden, Stickstoff, Kohlendioxid und Sauerstoff zumindest vor dem Katalysator auch noch Reste unverbrannter Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid auf. Alle wasserstoffhaltigen Abgasbestandteile (u.a. auch H_2O und NH_3) können auf katalytischen Oberflächen wieder atomaren Wasserstoff freisetzen, dessen Einfluss auf die ChemFET-Signale unter realen Bedingungen somit nie gänzlich ausgeschlossen werden kann.

Abbildung 8.2 zeigt die Auswertung des Einflusses von Kohlenmonoxid in Anwesenheit von

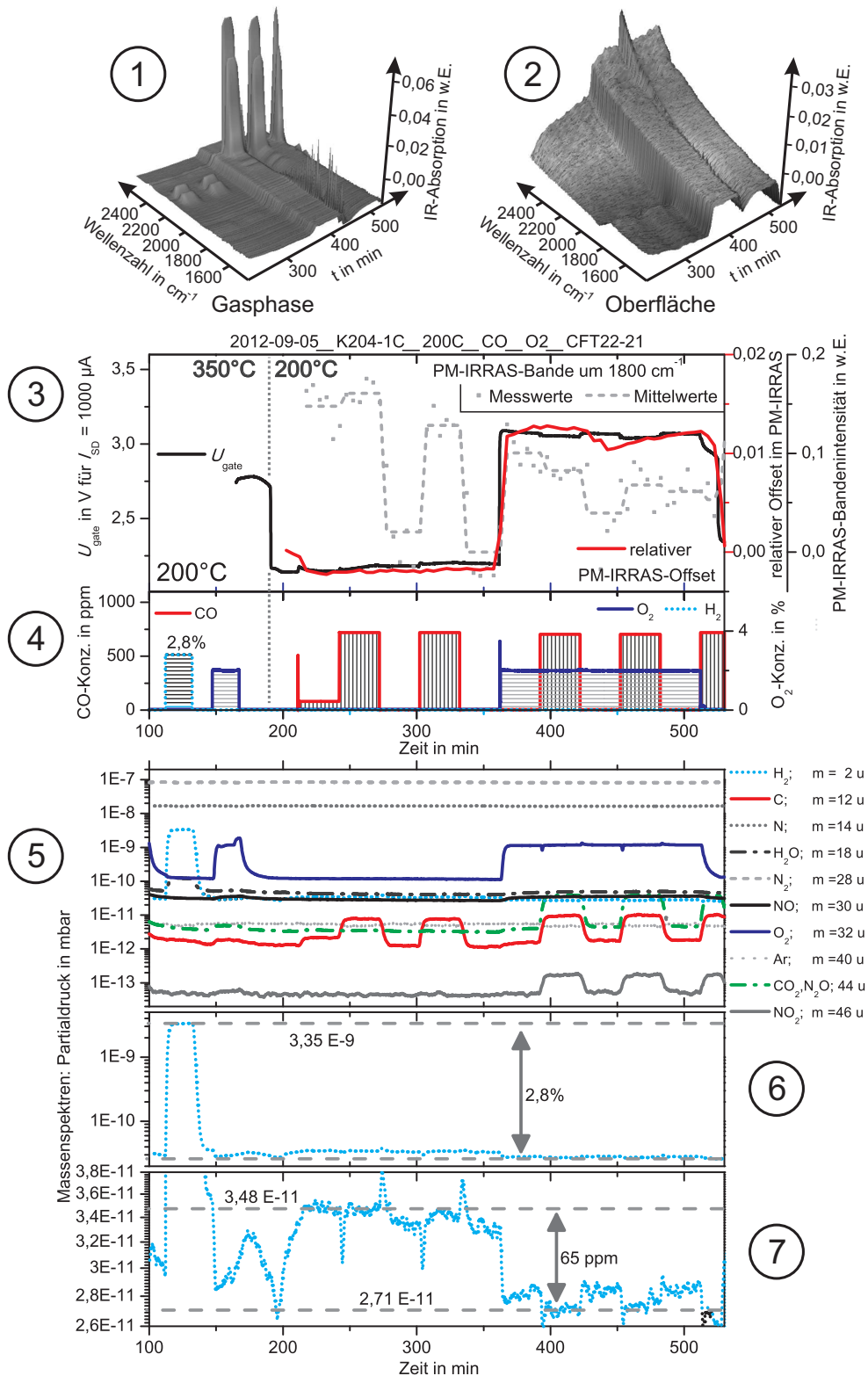


Abbildung 8.2: PM-IRRAS- und ChemFET-Messung unter Einfluss von CO, H₂ und O₂ an nanoporösen PtRhX-Schichten (jeweils K204) bei 200°C und begleitende Gasanalyse mittels QMS.

Oben: transiente Auftragung der IR-Spektren der Gasphase (1) und der Oberfläche (2).

Mitte: Vergleich der ChemFET-Gatespannung U_{gate} mit den PM-IRRAS-Oberflächensignalen der CO-Bande bei ca. 1800 – 1900 cm⁻¹ und dem Offset (3) mit dem zugehörigen Gasprofil (4).

Unten: QMS-Signal, in (5) alle identifizierbaren Gasbestandteile mit der Annahme einfach geladener Ionen, in (6) und (7) das H₂-Signal ($m = 2$ u) in unterschiedlicher Vergrößerung zum Nachweis der Wasserstoffkonzentration.

Wasserstoff und Sauerstoff bei 200°C. Die geringe permanent eindosierte Wasserstoffkonzentration von ca. 65 ppm wurde durch einen im geschlossenen Zustand leicht durchlässigen MKS-Massenflussregler erzeugt. Um diesen Effekt für andere Messreihen zu vermeiden, lässt sich der Leitungsdruck vor diesem Massenflussregler ablassen.

Die Abbildung ist in mehrere Teile untergliedert. Im oberen Abschnitt ist bei **(1)** die IR-Gasphase und bei **(2)** das PM-IRRAS-Oberflächensignal zu sehen.

Im PM-IRRAS-Signal lässt sich CO-Adsorbat erkennen, das im IR-Spektrum einen Ober- und Unterschwinger bei ca. 1800 – 1900 cm^{-1} verursacht (siehe auch Abbildung 4.7 in der PM-IRRAS-Methodenbeschreibung). Dieses nur schwer quantitativ greifbare Adsorbatsignal zeigt allerdings keine deutliche Korrelation mit der Gatespannung.

Im Offset-Signal dagegen lässt sich eine deutliche Korrelation feststellen. Die beiden IR-Signale sind gemeinsam mit der Gatespannung im Teil **(3)** der Abbildung dargestellt. Die leichten durch CO hervorgerufenen Variationen in der Gatespannung sind im PM-IRRAS-Offset nicht erkennbar. Der leichte Einfluss des CO-Adsorbats auf die Gatespannung kann entweder ein direkter (aufgrund seines Dipolmoments) sein, eine weitere mögliche Erklärung liefert die Querbeziehung zum nachfolgend diskutierten Wasserstoffhintergrund, der durch CO beeinflusst werden kann.

Eine Störung durch Nachkühlen des IR-Detektors bei ca. 440 min ist u.a. an der H_2O -Bande in der Gasphase und an einem „Knick“ im PM-IRRAS-Offset identifizierbar.

Des Weiteren ist bei **(4)** das angelegte Gasprofil aufgetragen. Bis ca. 190 min werden beide Proben auf 400°C gehalten, anschließend wird für die parallele Messung auf 200°C gewechselt. In **(5)** sind die verschiedenen, im nach der Messkammer befindlichen Quadrupolmassenspektrometer (QMS) nachweisbaren, Gasbestandteile logarithmisch aufgetragen. Hierbei wurde keine Offsetkorrektur der Rohsignale vorgenommen, weswegen die Nulllinien der einzelnen Gasbestandteile nicht zusammenfallen. Da bei der Molekülmasse 28 u das Trägergas N_2 bei weitem dominiert, lässt sich CO am zuverlässigsten über die Masse 12 u bestimmen. Bei vorhandenem O_2 ($m = 32$ u) zeigt sich zudem durch CO-Oxidation produziertes CO_2 bei $m = 44$ u. Das in Gegenwart von Sauerstoff deutlich modulierte NO_2 -Signal bei $m = 46$ u kann als Hinweis auf die Bildung von Stickoxid gewertet werden. Da allerdings die IR-Spektren der Gasphase kein NO_2 anzeigen, dürfte es sich in diesem Fall eher um ein kohlenstoffhaltiges Molekül handeln. Über das ebenfalls aufgenommene Argon-Signal bei $m = 40$ u lässt sich kontrollieren, welches Trägergas fließt, da der Reinstickstoff offenbar eine etwas höhere Ar-Konzentration hat als dies im vorverdünnten CO-N_2 -Gemisch (und auch in den NO_x -Gemischen) der Fall ist.

Die Leckrate des Wasserstoff-Massenflussreglers lässt sich aus den Abbildungsteilen **(6)** und **(7)** gut ermitteln. Bei gemeinsamem Anliegen von O_2 und CO (z.B. bei ca. 400 min) ist die nachgewiesene H_2 -Konzentration minimal und wird als Nullwert angesetzt. Von der zu Beginn eingestellten H_2 -Konzentration von 2,8 vol% ausgehend lässt sich damit die H_2 -Konzentration in der Messkammer in Abwesenheit von Sauerstoff (ca. 220 min bis 360 min) als 65 ppm ermitteln.

Der in **(3)** sichtbare Sprung im PM-IRRAS-Offset bei O_2 -Zugabe geht einher mit dem nahezu vollständigen Verschwinden des H_2 -Hintergrunds und mit einem Sprung in der Gatespannung um ca. +1 V. Dieser große Sprung in der Gatespannung ist charakteristisch für H_2 . Eine plausible und mit vorhergehenden Arbeiten [8, 34] konsistente Erklärung ist ein Terminierungswechsel der Oberfläche des Dielektrikums, die allerdings erst nach bzw. begleitend zu dem entsprechenden Wechsel des Oberflächenregimes auf den katalytischen Metallpartikeln auftreten kann. Somit kann sich in Abwesenheit eines oxidierenden Gases Wasserstoff auf bzw. in der Oberfläche des Dielektrikums anlagern. Oxidierende Gase wie O_2 und NO_2 unterbinden dies, auch NO kann gegenüber H_2 als Oxidationsmittel fungieren. Bei hinreichend hohem virtuellen Sauerstoffpartialdruck bildet sich Sauerstoffadsorbat, bzw. kann es zur Oberflächenoxidation kommen.

8.1.2 NO_x-Einfluss

Abbildung 8.3 zeigt eine Messung an demselben System wie in Abbildung 8.2 bei 200°C mit Wasserstoffhintergrund, jedoch nun in einer ersten 200°C-Phase mit NO- und in einer zweiten 200°C-Phase mit NO₂-Eindosierung.

Nach einer 350°C-Phase, in der neben Sauerstoff zur reaktiven Oberflächenreinigung durch CO-Oxidation auch Kohlenmonoxid eindosiert wurde, werden die beiden Proben jeweils auch bei 200°C vermessen. In Teil **(1)** der Abbildung sind die Temperaturphasen kenntlich gemacht, zudem sind die zeitlichen Verläufe des PM-IRRAS-Offsets und der über beide Gates gemittelten Gatespannung aufgetragen. Ergänzend ist in Teil **(2)** das zugehörige Gasprofil zu sehen. Aufgrund der thermomechanischen Spannungen durch die Temperaturwechsel kommt es zu einem Versatz des PM-IRRAS-Offsets zwischen der ersten und der zweiten 200°C-Phase. Während das ChemFET-Signal bei 350°C bestens auswertbar ist, tritt bei dieser Temperatur im IR-Signal z.T. schon so starkes thermisches Rauschen auf, dass das Signal nur in wenigen Fällen verwertbar ist. Aus diesem Grund ist in dieser Messreihe der PM-IRRAS-Offset lediglich bei 200°C eingetragen.

In Teil **(3)** sind die Signale des im Gastrom hinter der Messkammer angebrachten Quadrupol-Massenspektrometers aufgetragen. In den 200°C-Phasen ist die NO- und die NO₂-Modulation gut erkennbar, ebenso wie das Zuschalten des Sauerstoffs. Bei ca. 400 – 500 min ist zudem die NO₂-Bildung durch NO-Oxidation erkennbar. Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden in der 350°C-Phase eindosiert und sind entsprechend in den Massen $m = 2$ u und $m = 12$ u erkennbar. Der Wasserstoffhintergrund bei geschlossenem Massenflussregler beträgt auch hier wieder ca. 65 ppm.

Im unteren Teil der Abbildung sind die beiden Messphasen nochmals detailliert dargestellt.

Teil **(4)** und **(5)** zeigen jeweils die IR-Spektren der Gasphase und der Oberfläche für die beiden 200°C-Messphasen, während die Teile **(6)** und **(7)** für die beiden Messphasen die zeitliche Entwicklung von Gatespannung und PM-IRRAS-Offset zeigen.

Im linken unteren Teil ist bei **(4)** und **(6)** die erste Messphase mit der NO-Eindosierung zu sehen, während rechts daneben bei **(5)** und **(7)** die Messung bei NO₂-Eindosierung dargestellt ist.

Bei beiden Darstellungen wurde die selbe Skalierung für die Gatespannung gewählt. Auch die Auftragung des PM-IRRAS-Offsets ist mit gleichbleibender Skalierung durchgeführt. Durch den zwischen den beiden Messintervallen durchgeführten Temperaturwechsel resultiert ein Offset-Versatz, der zur klareren Darstellung durch ein Verschieben der Offset-Achse ausgeglichen wurde.

Es ist eine sehr gute Übereinstimmung des Verhaltens von Gatespannung und PM-IRRAS-Offset erkennbar, dies gilt sowohl bezüglich der Signalrichtung als auch der Signalhöhe. Lediglich bei der geringen NO₂-Konzentration von 100 ppm bei ca. 710 min in Teil **(7)** ist eine Abweichung erkennbar, die möglicherweise einer Anfangskonditionierung des ChemFETs geschuldet ist. Das im Vergleich zum ChemFET-Signal etwas trägere Verhalten des Offsets ist weitgehend durch die Messprinzip-bedingte geringere Abtastrate dieses Signals erklärbar. Jedes PM-IRRAS-Spektrum stellt eine Mittelung über 5 min dar, während die Gatespannung mit 100 ms abgetastet wurde. Darum sind die als Überschwinger erkennbaren hochfrequenten Signalanteile in der Gatespannung nicht im PM-IRRAS-Offset erkennbar.

NO₂ bewirkt wie O₂ stets positive Signale, die ohne und mit 2% O₂-Hintergrund in etwa den selben Wert erreichen. Dies ist konsistent mit dem Bild des ab einer kritischen, temperaturabhängigen NO₂-Konzentration von NO₂ dominierten virtuellen Sauerstoffpartialdrucks.

NO wirkt ohne O₂ oxidierend und wirkt entgegen dem H₂-Signal, mit O₂ leicht reduzierend. Die leichten Überschwinger im ChemFET-Signal in Teil **(6)** rühren vermutlich von einem geringen Anteil an NO₂ her, das sich in der nicht durchströmten NO-Leitung bilden kann. Auch

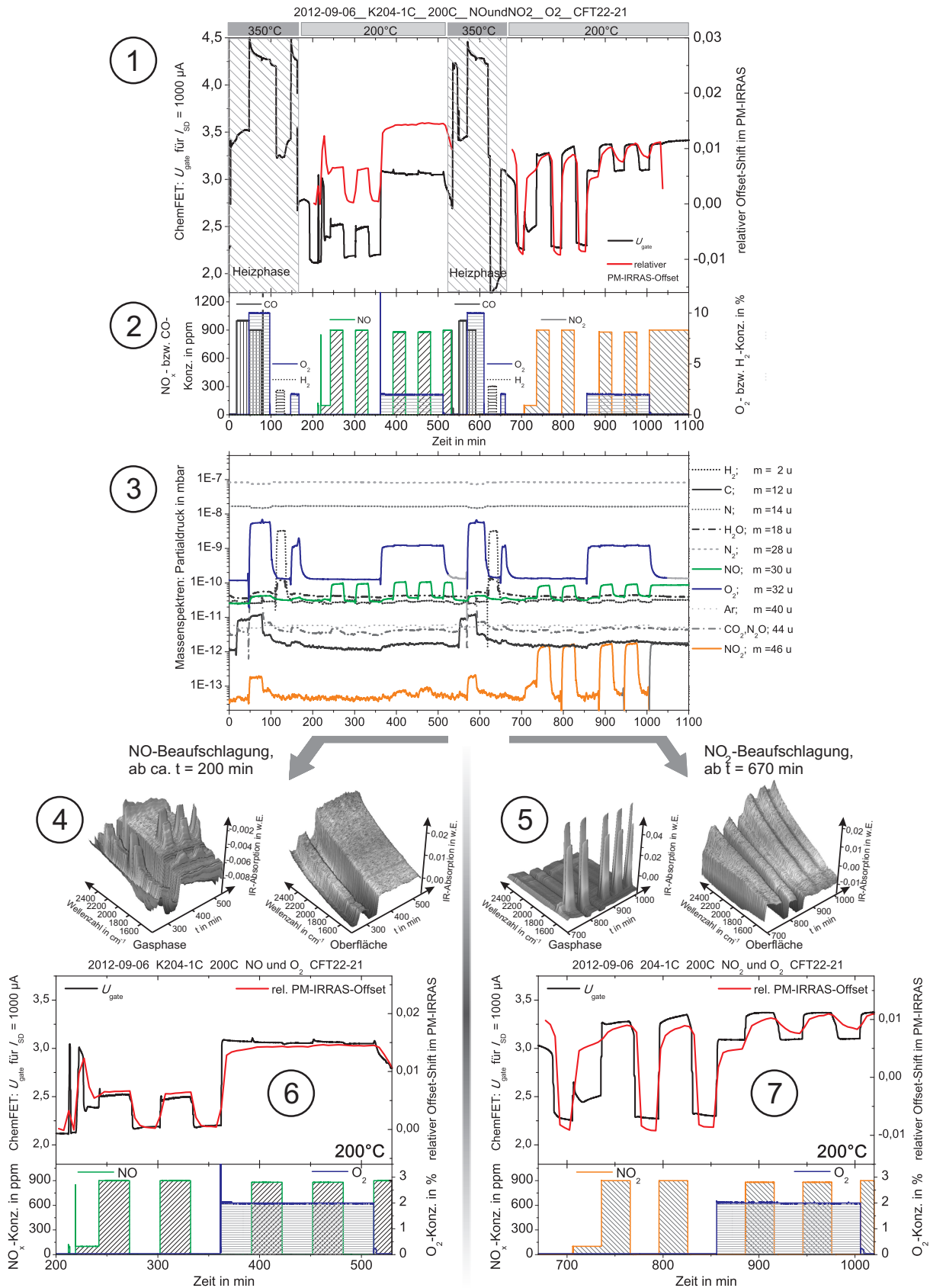


Abbildung 8.3: Vergleichsmessung von NO und NO_2 und zusätzlichem O_2 an nanoporösen PtRhX-Schichten (jeweils K204) bei 200°C und ca. 65 ppm H_2 -Hintergrund. **Oben:** Überblick, mit Vergleich der (gemittelten) Gatespannung und dem PM-IRRAS-Offset (1) und dem Gasprofil (2), sowie dem QMS-Signal (3). **Unten:** Gasphasen- und Oberflächenspektren für die NO- (4) und die NO_2 -Beaufschlagung (5), sowie die zugehörigen Detailauswertungen für NO (6) und NO_2 (7) mit verschobenem PM-IRRAS-Offset und beibehaltender Skalierung.

kann es während des Umschaltens zu Druckpulsen kommen. NO scheint hier im Wesentlichen lediglich als Oxidations- bzw. Reduktionsmittel zu fungieren und damit einen vergleichbaren Einfluss auf die Signalgebung zu haben, wie ihn auch CO in Abbildung 8.2 bewirkt. In Anwesenheit von 2% Sauerstoff ist bei 200°C der Einfluss beider Gase nahezu identisch; beide Gase bewirken ein leichtes Absinken des virtuellen Sauerstoffpartialdrucks und dadurch eine leichte Signalverringerng. Der Umstand, dass unter Abwesenheit von Sauerstoff NO in H₂-haltiger Umgebung ein deutliches positives Signal zeigt, während dies bei CO ausbleibt, lässt sich auf eine unterschiedliche Reaktivität beider Gase mit Wasserstoff zurückführen. NO wirkt hier als besseres Oxidationsmittel, während CO weitgehend passiv bleibt.

ChemFETs mit SiO₂-Gatedielektrikum zeigen hier nahezu identisches Verhalten wie solche mit Al₂O₃-Gatedielektrikum. Dieser Umstand wie auch der Einfluss des Wasserstoffstoffhintergrundes von ca. 65 ppm auf den zeitlichen Verlauf der Gatespannung wird im Vergleich der beiden Auftragungen in Abbildung 8.4 deutlich.

Die Messungen beziehen sich auf zwei identisch mit nanoporösem PtRhX beschichtete Chips mit jeweils zwei FET-Strukturen. Über die beiden Gatespannungen eines Chips wurde jeweils zur Verbesserung der Signalstabilität gemittelt. Da sich die Bauteilcharakteristik zwischen den beiden Chips unterscheidet, wurde für den Chip mit Al₂O₃-Gatedielektrika ein höherer Kanalstrom von 1000 μ A gewählt, während beim Chip mit SiO₂-Gatedielektrika bei 500 μ A gemessen wurde.

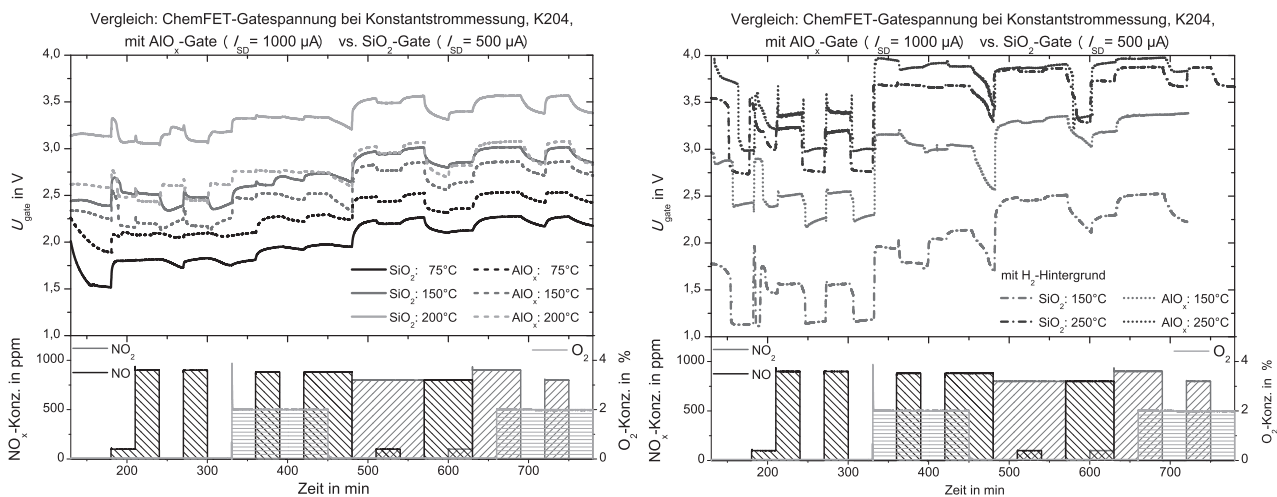


Abbildung 8.4: Vergleich der ChemFET-Gatespannung des zeitlichen Verhaltens bei Stickoxidbeaufschlagung (gemittelt über beide Gates) für verschiedene Temperaturen auf nanoporösem PtRhX (K204) mit Al₂O₃-Gate bzw. SiO₂-Gate. **Links:** Vergleich der Signale bei reinem Stickoxid hintergrund. **Rechts:** Vergleich mit zusätzlichem ca. 65 ppm-Wasserstoff hintergrund. Beide Gateoxide zeigen sehr ähnliches Verhalten.

Im linken Teil der Abbildung 8.4 sind Messungen mit Reinstickstoff-Hintergrund dargestellt, während im rechten Teil zusätzlich zu den anderen Gasen permanent ca. 65 ppm H₂ eindosiert wurden. In beiden Fällen ist für jede einzelne Temperatur eine sehr gute Übereinstimmung des gasabhängigen Signalverhaltens der FETs mit den verschiedenen Gatedielektrika erkennbar. Somit sind Beobachtungen vom einen auf das andere Substrat mit guter Belastbarkeit übertragbar. Auffällig ist der größere temperaturabhängige Versatz der Einzelmessungen bei SiO₂ gegenüber Al₂O₃. Dies ist durch die unterschiedlichen Permittivitäten der beiden Dielektrika (SiO₂: $\epsilon_r = 3,9$; Al₂O₃: $\epsilon_r = 9 - 11$ [34]) erklärbar.

Mit H₂-Hintergrund sind die Signalauslenkungen deutlich größer und die Ansprechzeit bis zu einem stabilen Wert zumeist geringer. Unterhalb einer kritischen Sauerstoffkonzentration kommt

es zu einem schlagartigen Signalwechsel, wie dies am Anfang jeder der dargestellten Messungen in H_2 -haltiger Umgebung zu beobachten ist: Nach dem in Sauerstoffumgebung durchgeführten Reinigungsschritt wird O_2 durch Reinstickstoff aus der Messkammer ausgespült. Sobald der Sauerstoff hinreichend weitgehend aus der Messkammer verdrängt ist, erfolgt ein Übergang von der oxidierenden zur reduzierenden Umgebung, verbunden mit einem Polarisationswechsel der Oberfläche. Ein ähnlicher Polarisierungseffekt ist auch bei Breitbandlamdasonden beim Übergang von fettem zu magerem Abgas zu beobachten und wird dort als „ $\lambda = 1$ -Welligkeit“ bezeichnet. Im vorliegenden Fall können die für Protonen (H^+ -Ionen) zugänglichen Plätze am Dielektrikum besetzt bzw. die O-terminierte Oberfläche eingestellt werden.

Wie zuvor anhand von Abbildung 8.3 diskutiert, wird der Wechsel der Oberflächenterminierung auch im PM-IRRAS-Offset abgebildet. In Abbildung 8.5 sind die gemittelten Gatespannungen von zwei auf dem selben Chip befindlichen ChemFETs mit SiO_2 -Dielektrikum dem in situ mitgemessenen PM-IRRAS-Offset eines mit nativem Oxid bedeckten Si-Waferstücks gegenübergestellt. Die im linken Teil der Abbildung aufgetragenen Gatespannungen von SiO_2 -ChemFETs wurden in Abbildung 8.4 schon zum Vergleich mit den Al_2O_3 -ChemFETs herangezogen. Im rechten Teil von Abbildung 8.5 wird deutlich, dass der zuvor diskutierte Effekt von zusätzlichem Wasserstoffhintergrund ebenso im PM-IRRAS-Offset auftritt. Da jede PM-IRRAS-Messreihe einer erneuten Referenzierung auf einen Wert innerhalb der Messung bedarf, tritt keine derartige Temperaturstaffelung auf, wie sie im linken Abbildungsteil bei den Gatespannungen zu erkennen ist.

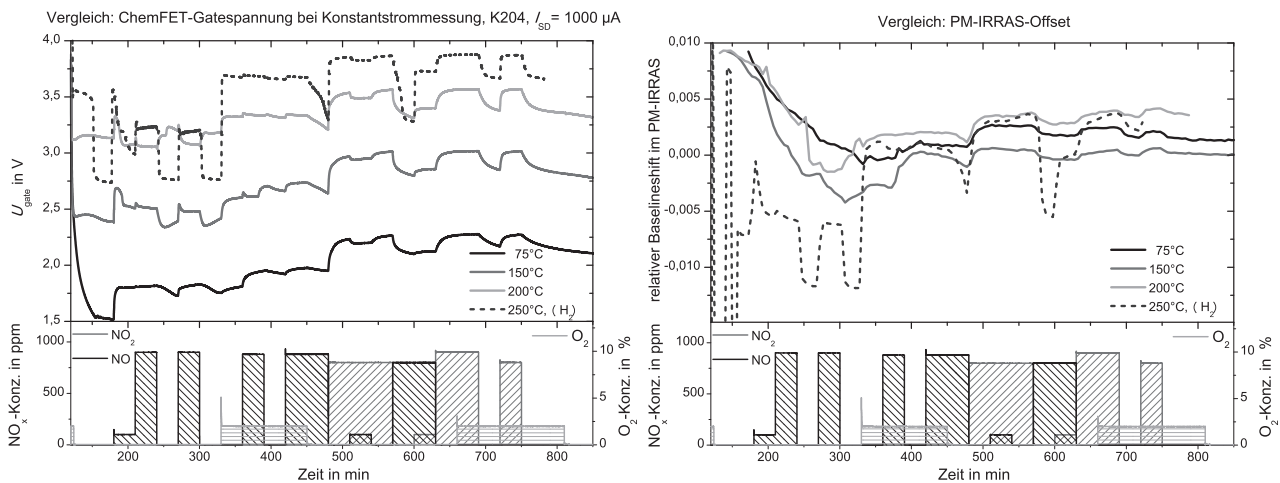


Abbildung 8.5: Betrachtung des zeitlichen Verhaltens bei Stickoxidbeaufschlagung auf nanoporösem PtRhX mit SiO_2 -Gate. **Links:** ChemFET-Gatespannung (gemittelt über beide Gates) für verschiedene Temperaturen. **Rechts:** PM-IRRAS-Offset für verschiedene Temperaturen. Bei höheren Temperaturen nimmt die Signalqualität und -höhe zu.

Es ist wieder deutlich erkennbar, dass oxidierende Gase wie O_2 zu positiven Signalausschlägen führen, während reduzierende Gase (Verringerung der Elektronenkonzentration an der Oberfläche) negative Signalausschläge verursachen. Während NO_2 bei einer Konzentration von 900 ppm weitgehend unabhängig vom O_2 -Hintergrund den virtuellen Sauerstoffpartialdruck dominiert, wirkt NO in dieser Umgebung dann als Reduktionsmittel. Liegt NO in Reinstickstoff vor, ist sein Effekt temperaturabhängig, so dass es bei 75 und 150°C einen positiven Signalausschlag wie ein oxidierendes Gas bewirkt, während es bei 200°C einen reduzierenden Effekt zeigt. Ein entsprechender Effekt tritt auch in den Messungen von Kunz [34] auf, die in Abbildung 2.13 aufgegriffen wurden. Dort tritt der Effekt zwar erst bei höheren Temperaturen auf, dies kann allerdings auch ein Effekt der unterschiedlichen verwendeten Gatemetallisierung sein, die dadurch eine veränderte Reaktivität aufweist. Hierbei handelt es sich sehr wahrscheinlich um das

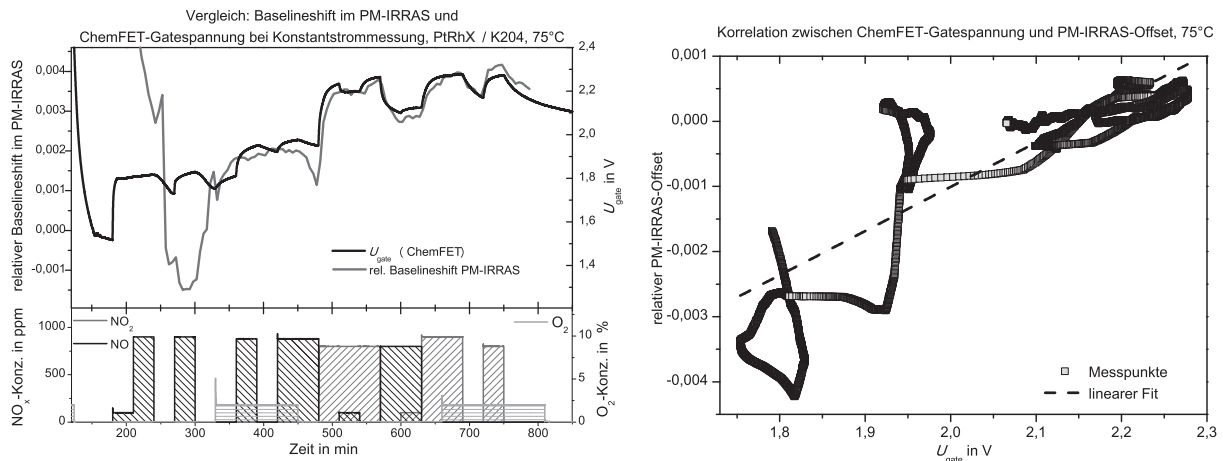


Abbildung 8.6: Korrelationen zwischen PM-IRRAS-Offset und der gemittelten Gatespannung zweier ChemFETs, dessen SiO_2 -Gatedielektrikum mit demselben nanoporösem PtRhX (K204) beschichtet wurde wie die großflächige PM-IRRAS-Probe. Beide Proben wurden parallel in der selben Messkammer unter identischen Bedingungen bei 75°C vermessen. **Links** als transiente Auftragung, **rechts** PM-IRRAS-Offset über Gatespannung, einschließlich einer linearen Mittelung.

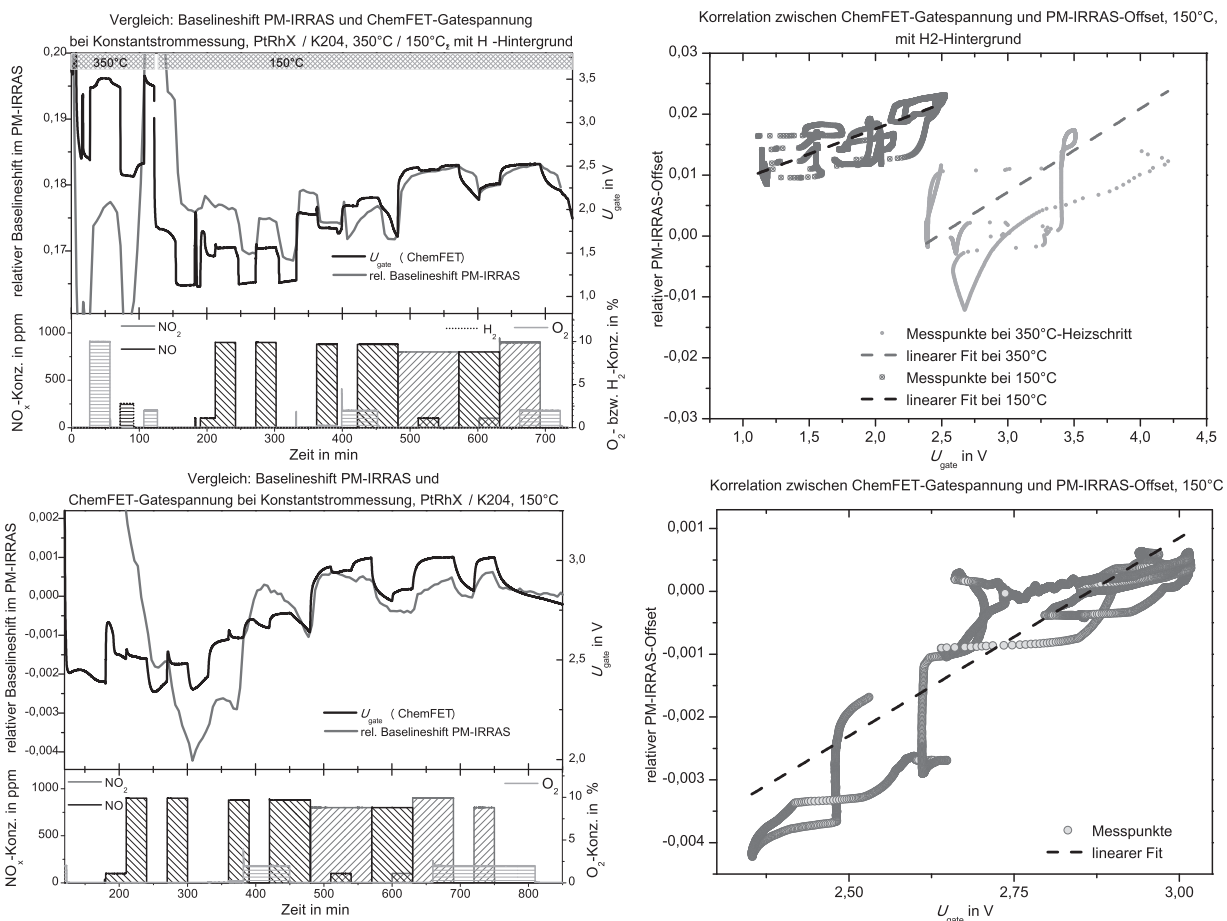


Abbildung 8.7: Korrelationsanalyse analog zu Abbildung 8.6, nun bei 150°C. Oben mit geringem H_2 -Hintergrund und unter Berücksichtigung der 350°C-Phase, unten in reiner Stickstoffumgebung bei 150°C.

Überschreiten einer Aktivierungsbarriere, so dass bei erhöhter Temperatur NO verstärkt mit der Probenoberfläche wechselwirken kann.

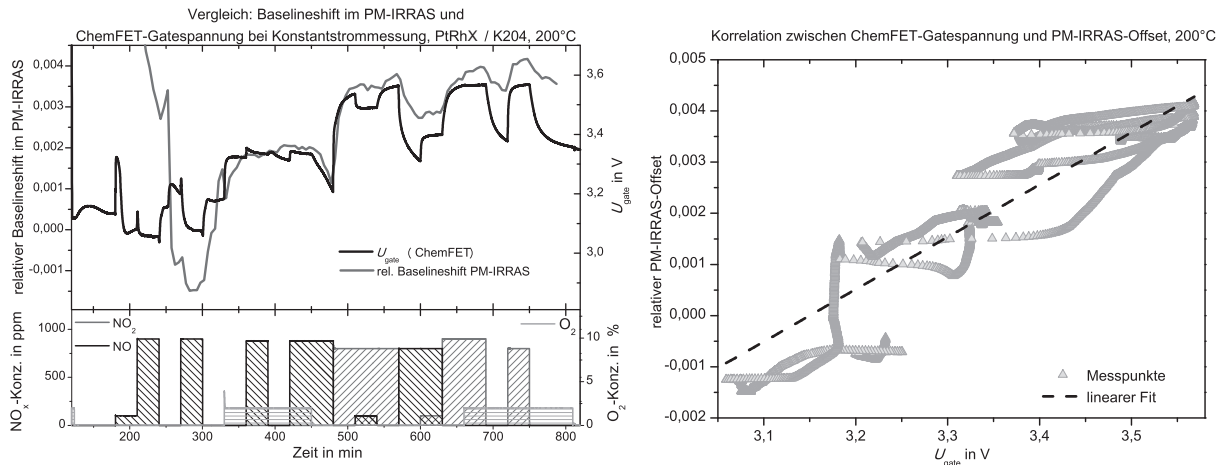


Abbildung 8.8: Korrelationsanalyse analog zu Abbildung 8.6, bei 200°C.

Die gute Übereinstimmung der Signalverläufe von Gatespannung und PM-IRRAS-Offset wird in der hier dargestellten Korrelationsauftragung besonders deutlich.

Dabei wurde als x-Achse die Gatespannung gewählt, während auf der y-Achse der PM-IRRAS-Offset aufgetragen wurde. Die Messwerte wurden entsprechend numerisch interpoliert, um für die Auftragung verwendbare Wertepaare zu erhalten. Im Nachfolgenden sind in den Abbildungen 8.6 bis 8.9 die in situ gemeinsam elektrisch und mittels PM-IRRAS gemessenen Gasantworten für die schon in Abbildung 8.3 verwendete Kombination aus ChemFET-Chip und Si-Wafer dargestellt.

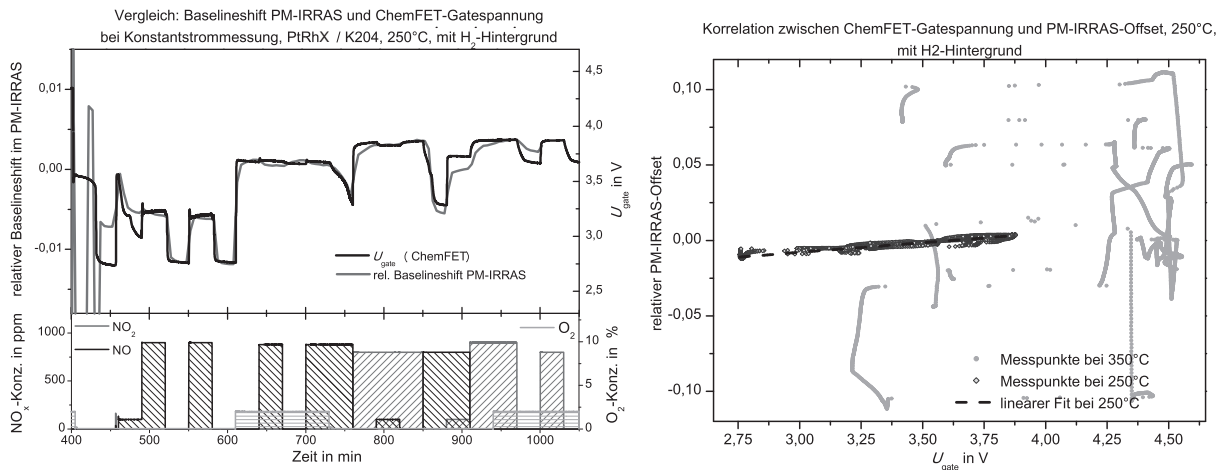


Abbildung 8.9: Korrelationsanalyse analog zu Abbildung 8.6, jedoch bei 250°C, mit geringem H_2 -Hintergrund. In der Korrelationsauftragung rechts ist zusätzlich die 350°C-Phase dargestellt, die aufgrund des stärkeren Rauschens keine Gemeinsamkeit mehr zeigt.

Die aufgrund der größeren zeitlichen Unschärfe des PM-IRRAS-Signals oftmals ein Versatz zwischen der zeitlichen Entwicklung beider Signale auftritt, zeigen die Korrelationsauftragungen entsprechende „Ausreisser“. Auch ist dem PM-IRRAS-Offset zumeist noch eine temperaturbedingter Drift überlagert, die erst nach mehreren Stunden Messdauer bzw. Akklimatisierungszeit aller Komponenten des Messaufbaus nach der vorangehenden 350°C-Phase vollständig verschwindet.

Aufgrund der stärkeren Wärmestrahlung der Proben und der Messkammer ist das PM-IRRAS-Signal bei 350°C nur eingeschränkt auswertbar. In Abbildung 8.7 ließ sich der PM-IRRAS-Offset während der 350°C-Phase hinreichend gut fassen, um eine Auswertung zu ermöglichen. Die gemittelte Trendlinie verläuft in guter Übereinstimmung mit denen bei geringeren Temperaturen. Dagegen war in Abbildung 8.9 keine zufriedenstellende Auswertung des Offsets bei 350°C möglich.

In Abbildung 8.10 sind die zuvor einzeln betrachteten Korrelationsauftragungen zusammengefasst dargestellt. Die Steigungen der gemittelten Trendlinien aller Messreihen zeigen gute Übereinstimmung miteinander. Zu höheren Temperaturen erscheint die Steigung (größere Empfindlichkeit des Offsets im Vergleich zur Gatespannung) etwas zuzunehmen. Hierbei dürfte es sich um einen elektronischen Effekt des FETs handeln, da dessen Übertragungskennlinie (s. Abbildung 2.10) sich aufgrund der bei höherer Temperatur größeren Leitfähigkeit etwas verschiebt und die Leckströme ansteigen.

Der starke Versatz im PM-IRRAS-Offset (y-Achse) der einzelnen Messreihen ist durch die jeweilige Wahl des Referenzpunkts bedingt und hat keine weitere Relevanz. Der Versatz in der Gatespannung (x-Achse) spiegelt weitgehend unabhängig von der Umgebung die Temperaturabhängigkeit des Kanalstroms und damit die elektrische Charakteristik des jeweiligen Transistors wieder. Die beiden bei 150°C durchgeführten Messreihen (mit und ohne H₂-Hintergrund) zeigen dementsprechend einen Überlapp in der Gatespannung.

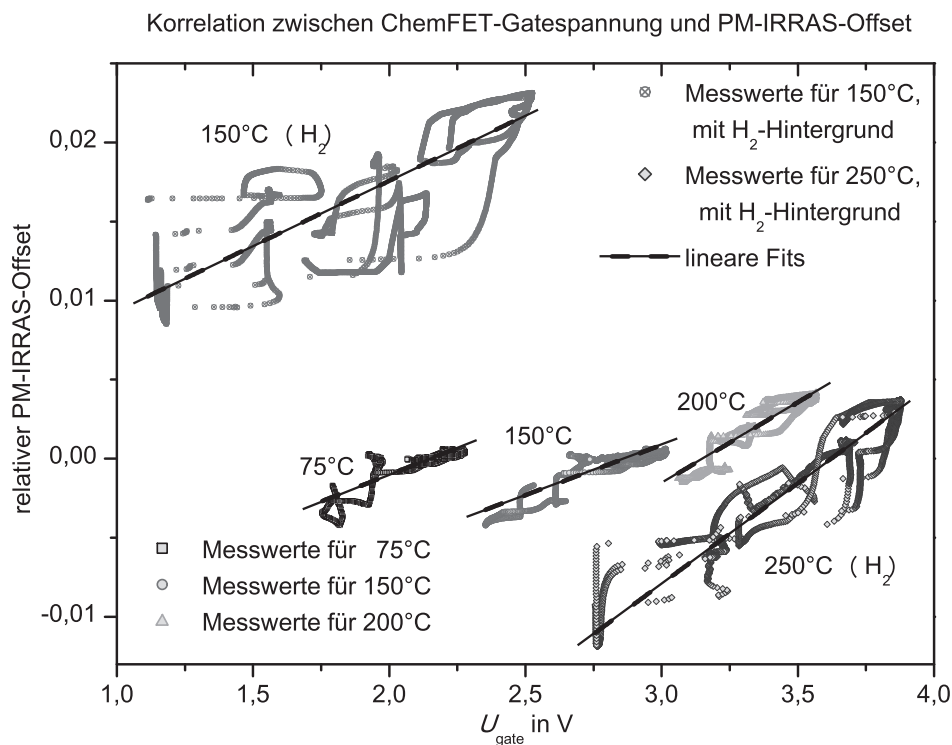


Abbildung 8.10: Zusammenfassung der Korrelationsanalysen aus den Abbildungen 8.6 bis 8.9 zwischen PM-IRRAS-Offset und der Gatespannung für nanopore PtRhX-Beschichtung (K204).

Die gasabhängige Oberflächenterminierung ist somit der Analyse mittels PM-IRRAS auch dann zugänglich, wenn keine einzelnen Adsorbatschwingungen auflösbar sind, bzw. kein IR-aktives Molekül adsorbiert vorliegt.

Neben Wasserstoff fungiert Sauerstoff als Signalgeber. NO₂ und O₂ beeinflussen den Offsetshift des PM-IRRAS analog zur Gatespannung am ChemFET. NO zeigt abhängig von der restlichen Gasumgebung und der Temperatur entweder ebenfalls einen oxidierenden, oder aber einen reduzierenden Effekt.

8.2 ChemFETs mit nanoporöser Platin-Gatebeschichtung

Analog zu dem im vorigen Abschnitt betrachteten Mischsystem lassen sich auch an mit reinem Platin nanoporös beschichteten ChemFETs deutliche Gassignale messen. Auch hier wurde wieder aufgrund der besseren Übertragbarkeit auf Oberflächenprozesse die Strategie der Konstantstrommessung gewählt. Hierbei wird der Kanalstrom konstant gehalten, indem die Gate-Spannung entsprechend nachgeregelt wird.

In Abbildung 8.11 sind Messungen dargestellt, die an einem Chip mit zwei platinbeschichteten ChemFETs mit SiO_2 -Gatedielektrikum durchgeführt wurden. Gegen die intrinsische Drift von Bauteil und Messelektronik wurde wieder über die Gatespannung beider Gates gemittelt.

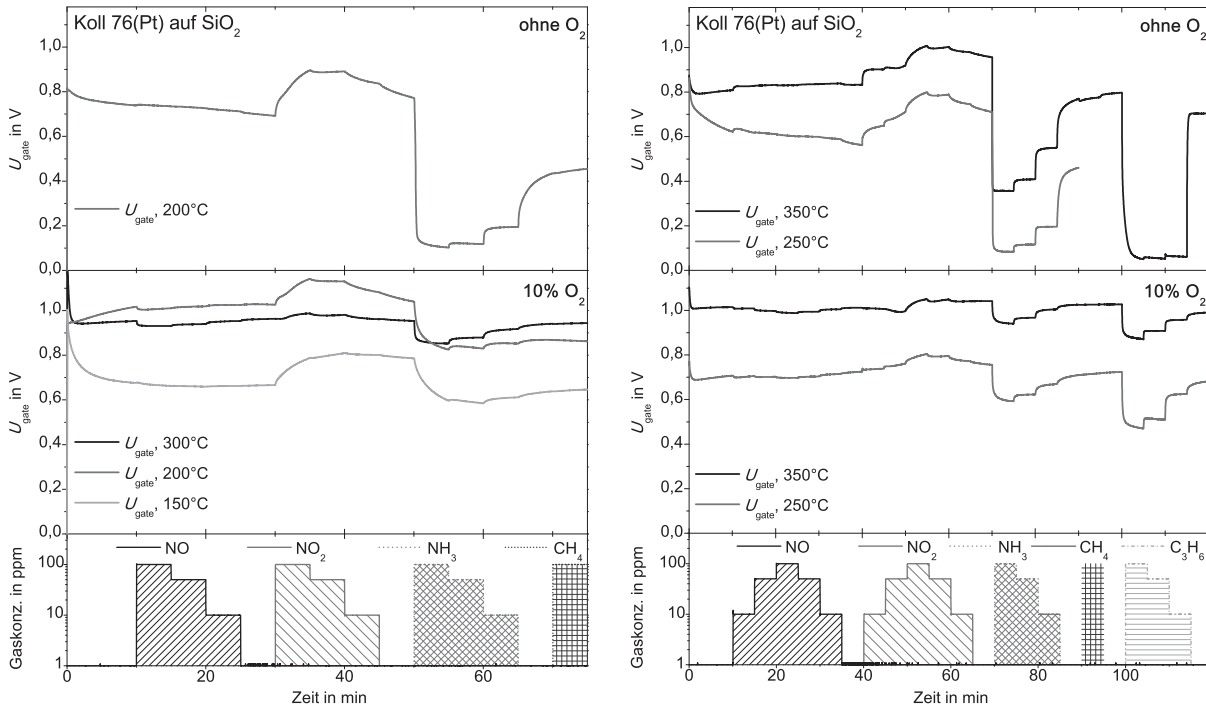


Abbildung 8.11: Gassensitivität der gemittelten Gatespannung zweier ChemFETs mit SiO_2 -Gate und Pt-Beschichtung bei Beaufschlagung mit CH_4 , C_3H_6 , NH_3 , NO_2 und NO , in den Konzentrationen 10, 50 und 100 ppm bei verschiedenen Temperaturen. Im oberen Teil sind Messungen in N_2 dargestellt, darunter Messungen in 10% O_2 . Bei logarithmischer Auftragung der Gaskonzentrationen wird deren gute Übereinstimmung mit der (linear aufgetragenen) Gatespannung deutlich.

In Reinstickstoff zeigt NO nur sehr geringe positive Signale, die erst bei Temperaturen ab 250°C zu erkennen sind. NO_2 zeigt bei allen betrachteten Temperaturen ($150\text{--}350^\circ\text{C}$) deutliche positive Signale, die reaktiven wasserstoffhaltigen Gase Ammoniak (NH_3) und Propen (C_3H_6) zeigen große negative Ausschläge. Bei Propen ist bei 350°C (rechts oben in der Abbildung) zudem deutlich zu sehen, dass eine Sättigung erreicht ist. Der Signalausschlag beträgt hier ca. $0,75\text{ V}$. Methan (CH_4) zeigt nahezu keinen Effekt, erst bei 350°C dissoziiert ein geringer Teil und stellt Wasserstoff bereit.

In 10% O_2 zeigt NO nunmehr schon ab 200°C ein leicht negatives Signal und wirkt somit dem Effekt des Sauerstoffs entgegen. NO_2 zeigt unverändert ein positives Signal, das temperaturabhängig jedoch erst bei hinreichend hoher Temperatur (z.B. bei 350°C erst bei 100 ppm NO_2 , siehe rechts unten in der Abbildung) hervortritt. Erst bei hinreichend hoher Konzentration kann NO_2 gegenüber dem molekular vorliegenden Sauerstoff den virtuellen Sauerstoffpartialdruck dominieren. Die H-haltigen, reduzierenden Gase sind ihren Signalhöhen deutlich herabgesetzt.

Die Einflüsse der einzelnen Testgase lassen sich bei den nachfolgend betrachteten Experimenten in verschiedenen Mischgasatmosphären unterscheiden. Es wird dabei deutlich, dass zwei signalgebende Spezies hinreichend sind, die beobachteten Effekte weitgehend zu beschreiben. Die signalrelevanten Bereiche erscheinen der PM-IRRAS-Analyse nicht zugänglich. Im Gegensatz zum zuvor betrachteten Al-stabilisierten PtRh versintern reine Pt-Nanostrukturen schon ab ca. 350°C. Weitere Temperaturerhöhung verstärkt diesen Effekt, die Struktur wird vergrößert (s. Abbildung 6.9) und der signalrelevante Bereich wird der IR-Analyse entzogen. Dies erklärt die zumeist sehr diffuse Offset-Antwort im PM-IRRAS. Es sind keine klaren Korrelationen mit der simultan gemessenen Gatespannung erkennbar. Nachfolgend sind in den Abbildungen 8.12 und 8.13 in situ-Messungen an ChemFETs und großflächigen PM-IRRAS-Proben mit derselben nanoporösen Pt-Beschichtung dargestellt.

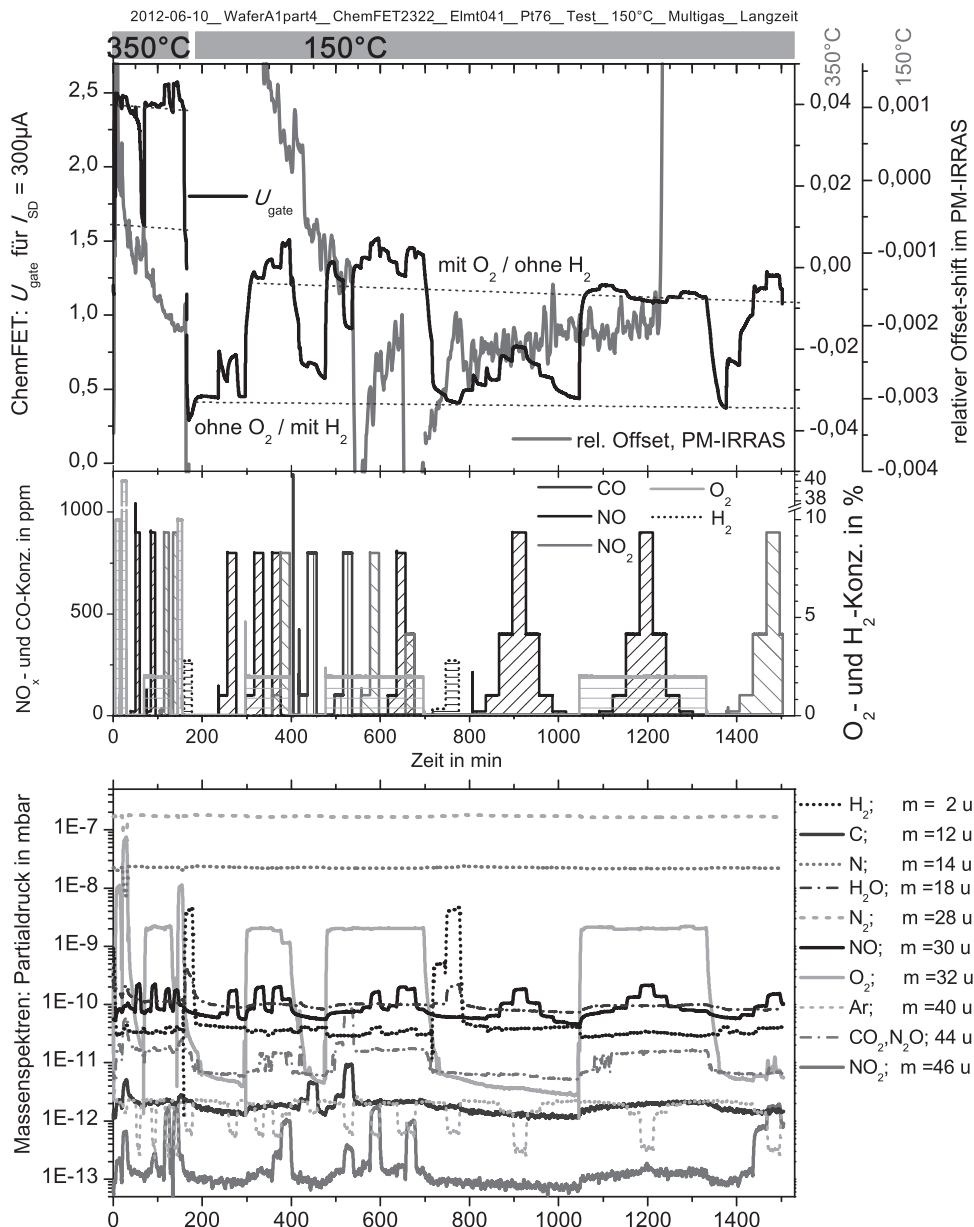


Abbildung 8.12: ChemFET-Langzeitmessung bei 150°C mit 350°C-Vorphase anhand eines Chips mit zwei mit nanoporösem Platin (K76) beschichteten SiO_2 -Gates. Dargestellt ist die gemittelte Gatespannung beider Gates. Es liegt permanent eine geringe H_2 -Konzentration von ca. 65 ppm an, wodurch die Gatespannung in den N_2 -Phasen reversibel um ca. 0,7 – 0,8 V absinkt. Im PM-IRRAS-Offset ist keine klare Korrelation zur Gatespannung erkennbar.

In beiden Abbildungen ist deutlich erkennbar, wie die Gatespannung im sauerstofffreien Fall vom Wasserstoffhintergrund bestimmt wird, während sich im Fall der 2%igen Sauerstoffeindosierung reversibel ein um ca. 0,7 – 0,8 V höherer Spannungswert einstellt. Unter diesen Bedingungen bildet sich jeweils ein Wasserstoff- bzw. ein Sauerstoffdominiertes Oberflächenregime aus.

Der Einfluss von NO und NO₂ lässt sich ausgehend von diesen Anfangszuständen als zusätzliche Variation beschreiben, wozu das schon in Kapitel 3 eingeführte Konzept des virtuellen Sauerstoffpartialdrucks hilfreich ist. Nachfolgend wird dieses auch auf den Wasserstoffpartialdruck angewandt.

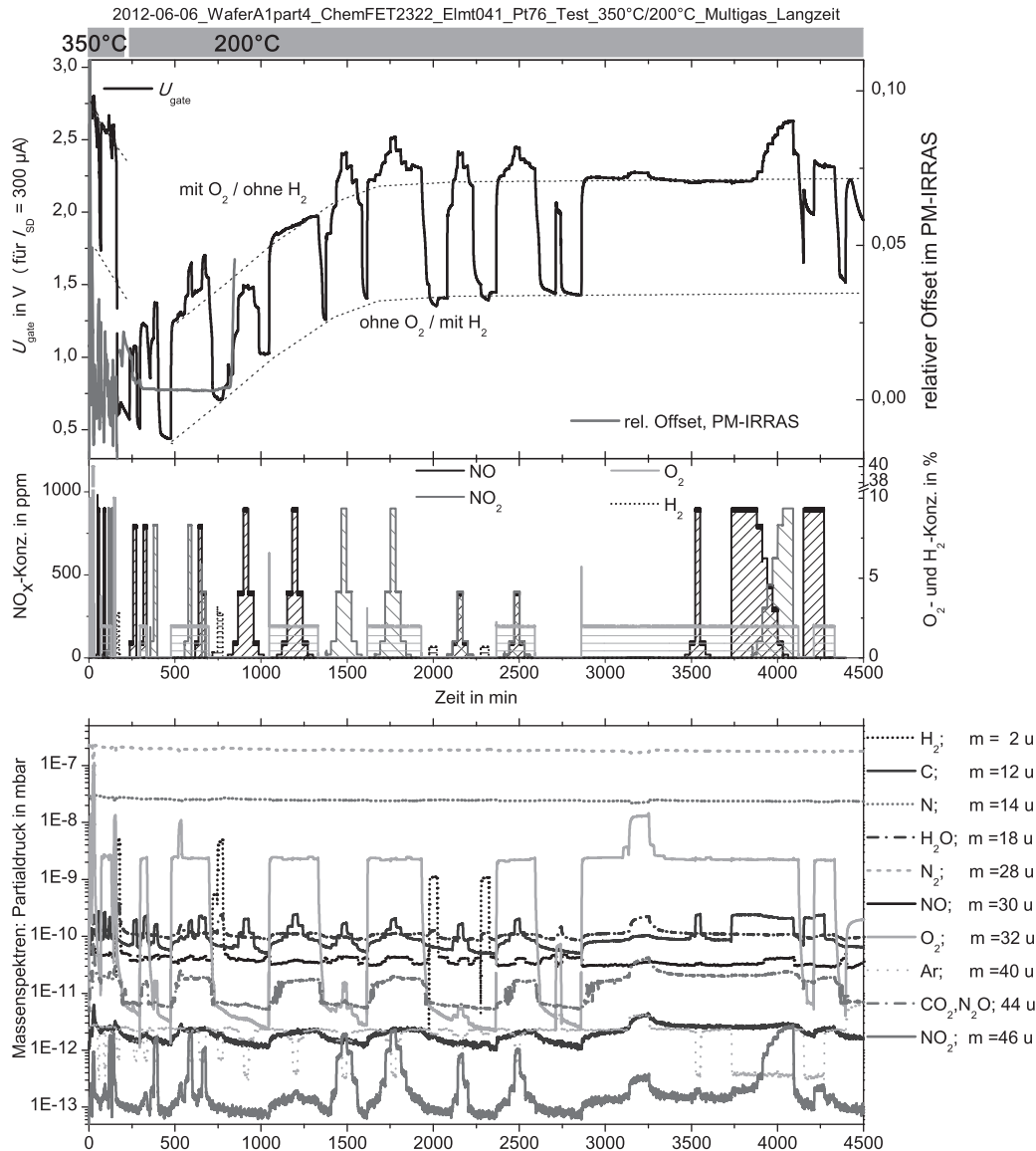


Abbildung 8.13: ChemFET-Langzeitmessung bei 200°C und 350°C-Vorphase an einem Chip mit zwei FETs mit SiO₂-Gate, die beide mit nanoporösem Platin beschichtet sind. Zur Driftoptimierung ist der Mittelwert der Gatespannung beider Gates dargestellt. Der im Anfangszeitraum simultan aufgenommene PM-IRRAS-Offset zeigt eine erkennbare, jedoch diffuse Antwort auf die Gasumgebung. Es ist keine Korrelation zur zeitlichen Entwicklung der Gatespannung erkennbar.

Wie in Abbildung 8.12 ab ca. 1400 min und in Abbildung 8.13 bei ca. 4000 min durch den Vergleich der Gatespannung und des logarithmisch aufgetragenen QMS-Signals gut sichtbar ist, ist die Gatespannung näherungsweise proportional zum Logarithmus des hier zwischen ca.

20 und 900 mbar variierten NO_2 -Partialdrucks. Diese logarithmische Abhängigkeit entspricht den gängigen Adsorptionsmodellen wie z.B. dem Tempkin'schen und den Beobachtungen von Spetz und Lundström (s. jeweils Abschnitt 2.3.2).

In Abbildung 8.14 sind zwei anschauliche Teilbereiche des Gatespannungsverlaufs der in Abbildung 8.13 komplett dargestellten Messung herausgegriffen und dem Logarithmus der Testgaskonzentrationen gegenübergestellt.

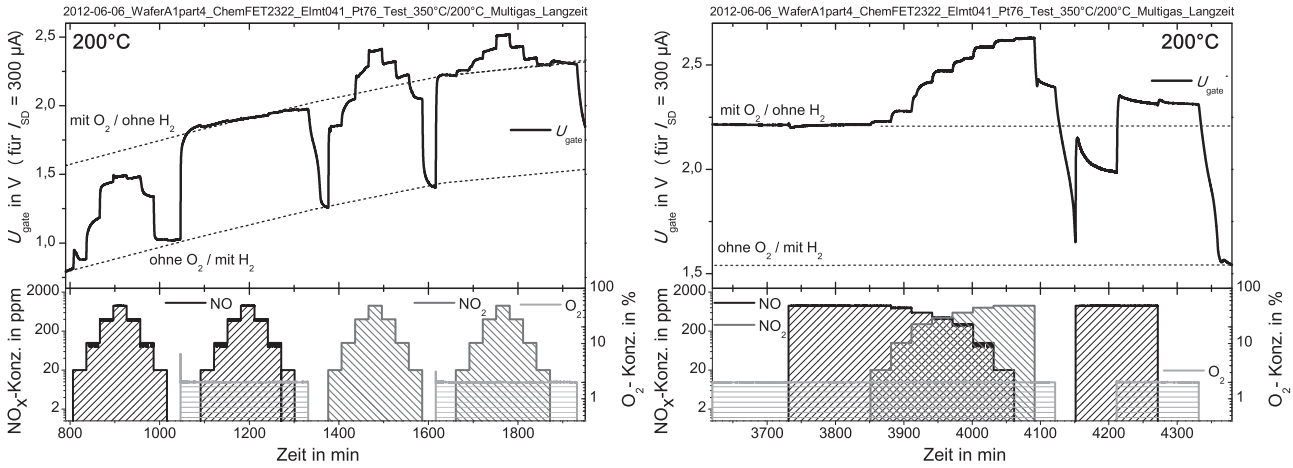


Abbildung 8.14: Details der Gatespannung aus Abbildung 8.13 zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Testgaskonzentration ist logarithmisch aufgetragen. Die Gatespannung verhält sich in Anwesenheit von oxidierenden Gasen weitgehend proportional zum Logarithmus des virtuellen Sauerstoffpartialdrucks.

Aufgrund des zusätzlichen H_2 -Hintergrunds in den N_2 -Phasen sinkt die Gatespannung in diesen Phasen sprunghaft und reversibel um ca. 0,7–0,8 V ab. Gegenüber Messungen in Reinstickstoff-Umgebung hat dieses Vorgehen den Vorteil, dass stets definierte und weitgehend stabile Zustände vorliegen. Die Reinstickstoffatmosphäre dagegen kann schon durch geringe Gaskonzentrationen stark beeinflusst werden, was ein permanentes Risiko ist bei einer Apparatur, in die verschiedene Gase eindosiert werden.

In den Abbildungen 8.12 bis 8.14 fällt auf, dass unter Anwesenheit von H_2 -Spuren alle reaktiven betrachteten Gase einen Anstieg der Gatespannung bewirken. Es liegt demnach also zumindest teilweise ein wasserstoffdominierter Signalmechanismus vor, wie ihn Lundström und Spetz betrachten (u.a. [7], s. Abschnitt 2.3).

NO zeigt ein stark durch die Anwesenheit von Sauerstoff beeinflussbares Verhalten. Unter Anwesenheit von 2% O_2 ist das NO -Signal kaum noch sichtbar.

Das starke Oxidationsmittel NO_2 , und 1:1-Mischungen aus NO und NO_2 zeigen ab einer Konzentration von ca. 100 ppm ein weitgehend vom Sauerstoffhintergrund unabhängiges Verhalten. Der virtuelle Sauerstoffpartialdruck nach Weiss und Iglesia [165], s. Gleichung 3.11 und ff. gilt für hinreichend hohe Temperaturen (so dass sowohl NO als auch NO_2 reaktiv sind) und lässt sich bei Anwesenheit von zusätzlichem Sauerstoff vereinfacht erweitern zu

$$p_v(\text{O}_2) = [p(\text{NO}_2)]^2 [p(\text{NO})]^{-2} K_R^{-1} + p(\text{O}_2) \quad (8.1)$$

bei Abwesenheit von NO und fortlaufender Anströmung der Probe kann $p(\text{NO})$ ignoriert werden, der virtuelle Sauerstoffpartialdruck setzt sich nun lediglich aus dem eindosierten Sauerstoff- und NO_2 -Partialdruck zusammen. Entsprechend lässt sich für den Fall, dass lediglich O_2 und NO eindosiert werden, ein konstanter Wert für $p(\text{NO}_2)$ einsetzen. In Abwesenheit von wasserstoffhaltigen Gasen verhält sich die Gatespannung proportional zum Logarithmus des virtuellen Sauerstoffpartialdrucks:

$$\Delta U_{\text{gate}} \propto \ln(p_v(\text{O}_2)) \quad (8.2)$$

In Anwesenheit von Wasserstoff tritt ein überlagernder Effekt ein, da wasserstoffhaltige Gase entsprechend einen virtuellen Wasserstoffpartialdruck $p_v(\text{H}_2)$ ausbilden. Dieser ist von den Gleichgewichtskonstanten der anwesenden Gase (auch der nicht-wasserstoffhaltigen, reaktiven Gase) bestimmt und wird ebenfalls von der Reaktivität der katalytischen Oberfläche beeinflusst, solange andernfalls Energiebarrieren eine kinetische Hemmung darstellen. Wie durch (andere) oxidierende Gase kann $p_v(\text{H}_2)$ auch durch NO verringert werden, weswegen in Anwesenheit von Wasserstoff starke (positive) NO-Signale zu beobachten sind.

Als Gesamtgleichung für die Gatespannung ergibt sich somit

$$U_{\text{gate}} = U_{\text{gate},0} + x_1 \cdot \ln(p_v(\text{O}_2)) - x_2 \cdot \ln(p_v(\text{H}_2)) \quad (8.3)$$

mit $U_{\text{gate},0}$ als (temperaturabhängige) Gatespannung des ChemFETs in Inertgas und x_1, x_2 als temperaturabhängigen Parametern, die zudem von der Oberflächenzusammensetzung und -morphologie des Gates abhängen, wie in Kapitel 5 betrachtet.

Da die verschiedenen Bereiche des Gates unterschiedlich stark in der Signalbildung mitwirken, muss dies konsequenterweise noch in den einzelnen Termen von Gleichung 8.3 berücksichtigt werden. Hierzu folgen weitere Betrachtungen im nächsten Abschnitt.

8.3 Signalbildung an unbeschichteten SiO_2 -Gates

Zur Untersuchung des Signaleinflusses verschiedener Bereiche der ChemFET-Gateoberfläche wurde ein mit zwei FET-Strukturen versehener Chip mit SiO_2 -Gatedielektrikum verwendet. Eines der beiden Gates wurde als Referenz mit der nanoporösen Platinbeschichtung (K76) versehen, während das zweite Gate unbeschichtet blieb. Auch dieser Chip wurde wie in Abschnitt 6.1 beschrieben auf einem Keramikträger aufgebaut und anschließend in einem gasdurchströmten Glasrohr elektrisch gemessen.

REM-Aufnahmen dieser FETs sind in Abbildung 8.15 zu sehen.

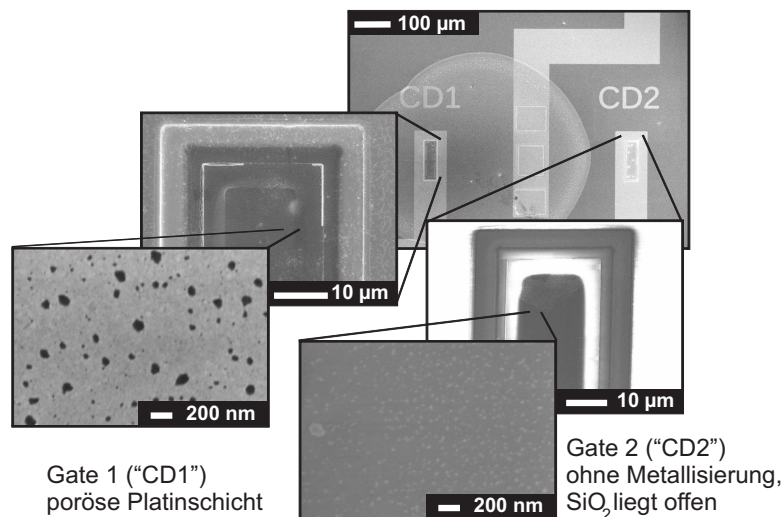


Abbildung 8.15: REM-Bilder der Gates zweier auf dem selben Chip befindlicher ChemFETs: Während Gate 1 („CD1“) mit nanoporösem Platin beschichtet ist, ist Gate 2 („CD2“) vollständig unmetallisiert. Das Dielektrikum (SiO_2) liegt hier offen.

Da das unbeschichtete Gate nicht elektrisch steuerbar ist, muss hierbei eine Konstantspannungsmessung durchgeführt werden. Hierbei wird direkt die gasabhängige Änderung des Kanalstroms

gemessen, ohne die Gatespannung nachzuregeln. Im Fall des offenen Gates beträgt die nominale Gatespannung 0 V. Dabei zeigt sich, dass bei erhöhter Temperatur auch die offene SiO₂-Oberfläche Gassensitivität aufweist. Diese ist zwar etwas geringer als die des Pt-beschichteten Gates, zeigt qualitativ aber ein z.T. sogar detailreicheres Signal als die des Pt-Gates.

In einem weiteren Schritt wurde parallel zu den in die PM-IRRAS-Messkammer eingebauten ChemFETs ein Stück eines mit nativem SiO₂ bedeckter Si-Wafers (ohne Pt-Beschichtung) mit Gas beaufschlagt und mittels PM-IRRAS gemessen.

Da beide Gates in einem Abstand von lediglich ca. 500 μm voneinander angeordnet sind, muss zunächst die Möglichkeit der Kontamination des freien zweiten Gates durch den Beschichtungsprozess des ersten Gates geprüft werden.

Mittels XPS ließ sich nachweisen, dass das unbeschichtete Gate mindestens weitgehend frei von Platin ist: während auf dem mit nanoporösem Platin beschichteten ersten Gate das XPS-Signal 13,2% Platin aufweist, lassen sich auf dem zweiten Gate lediglich 0,4% auffinden. Dieser Restwert im Messsignal kann allerdings davon herrühren, dass die umgebenden Kontaktleitungen aus Platin evtl. mitgemessen wurden. Da der Messpunkt etwa so groß wie das gesamte ChemFET-Gate ist, kann dies nicht ausgeschlossen werden.

Mittels XPS wurde die Zusammensetzung der Gatebereiche analysiert:

	N	O	Si	K	Pt
Gate 1: Pt-Beschichtung	–	53,3 at%	21,5 at%	1,5 at%	13,2 at%
Gate 2: freies SiO ₂	4,7 at%	54,0 at%	30,4 at%	1,2 at%	0,4 at%

Die jeweils verbleibenden ca. 10 at% stellen im Wesentlichen Kohlenstoff dar, der sich als Kontamination beim ex-situ-Transfer auf der Probe anlagert. Auf beiden Gates ist gut das die oberste Schicht des Gatestapels bildende SiO₂ zu erkennen. Bei Gate 2 ist zusätzlich noch ein kleiner Anteil SiN erkennbar, das eine tiefer liegende Schicht des Gatestapels bildet. Die auf Gate 1 vorliegende Pt-Schicht reduziert dort die Eindringtiefe der XPS-Analyse. Das geringe Pt-Signal von 0,4 at% auf Gate 2 rührt vermutlich vom das Gate umgebenden Kontaktrahmen aus Platin, der normalerweise zur Kontaktierung der nanoporösen Metallschicht dient. Sollten bei der Beschichtung von Gate 1 einzelne Platinpartikel auf das offene Gate 2 gelangt sein, so genügen diese zumindest bei weitem nicht zur flächigen Bedeckung. Das auf beiden Gates aufgefundene Kalium hat seinen Ursprung sehr wahrscheinlich im nasschemischen Abscheiden der nanoporösen Schicht auf Gate 1.

In Abbildung 8.16 ist eine umfangreiche elektrische Messreihe in wechselnder NO-, NO₂- und O₂-haltiger Atmosphäre im Temperaturbereich von 50 bis 350°C dargestellt. Beide Gates wurden dabei im Konstantspannungsbetrieb gemessen (ausser bei 270°C, hier wurde Gate 1 im Konstantstrombetrieb gemessen). Das unbeschichtete Gate 2 liegt dabei nominell auf 0 V, das Pt-beschichtete Gate 1 liegt auf 3 V, als Spannung zwischen Source und Drain wurden jeweils 6 V gewählt.

Eine geringe Restleitfähigkeit der offenen Gateoberfläche ist gegeben, wodurch eine geringfügige Steuerbarkeit des FETs erreicht und ein unkontrolliertes „Floaten“ des Gatepotenzial verhindert wird. Auch ist es hierdurch prinzipiell möglich, dass geladenes Adsorbat auf der Oberfläche vorliegt, da Elektronen ab- bzw. herantransportiert werden können.

Es ist deutlich zu erkennen, dass das unbeschichtete Gate 2 bei 50°C noch keine Gassensitivität aufweist, während das mit nanoporösem Platin beschichtete Gate 1 hier schon eine deutliche Antwort auf die Gasumgebung zeigt. Beginnend bei 150°C ist beim offenen Gate eine leichte Sensitivität erkennbar, und bei 200°C verläuft der Kanalstrom qualitativ schon nahezu gleichförmig mit dem des beschichteten Gates. Bei 350°C erscheint der Detailreichtum der Kanalströme beider Gates gut miteinander vergleichbar, beide Gates zeigen Sensitivität gegenüber dem virtuellen Sauerstoffpartialdruck. Das Pt-beschichtete Gate zeigt eine bessere Empfindlich-

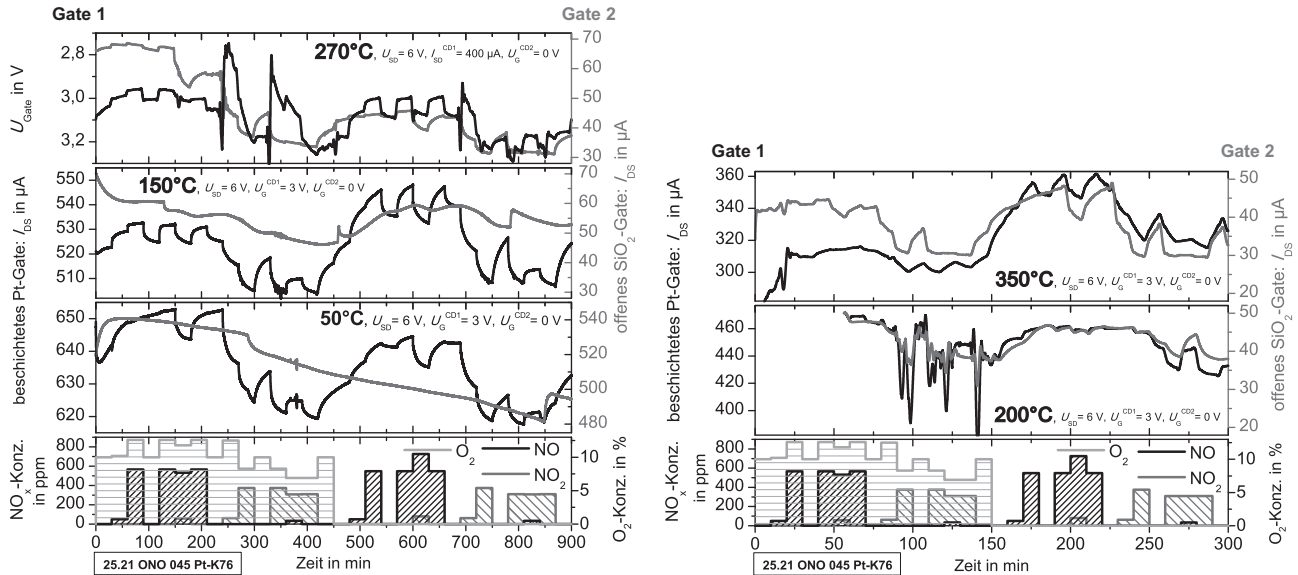


Abbildung 8.16: Vergleichsmessungen zweier ChemFETs auf dem selben Chip, beide mit SiO_2 -Dielektrikum. Das eine Gate ist mit einem nanoporösen Platinfilm beschichtet (schwarze Linie), das andere Gate ist unbeschichtet (graue Linie). Die erste Hälfte jeder Messung erfolgte bei ca. 10% O_2 , die zweite Hälfte in N_2 -Hintergrund. Die Gasempfindlichkeit des offenen Gates wird ab 150°C erkennbar und nimmt mit steigender Temperatur zu.

Links: Messungen bei 50°C , 150°C und 270°C . Jede Gaskonz. liegt 30 min an.

Rechts: Messungen bei 200°C und 350°C in 10 min-Taktung.

Die sprunghaften Änderungen bei 50°C und 150°C stellen Messartefakte dar.

keit auf NO in Reinstickstoff und ist somit empfindlicher auf sehr geringe Mengen Sauerstoff, während das offene Gate bei Gasvariationen in stärker oxidierender Umgebung klarere Signale zeigt. Liegt NO_2 oder zu einem Stickoxid begleitend Sauerstoff an, so sind die Änderungen des Kanalstroms des unbeschichteten Gates besonders deutlich.

Ein wichtiger Teilaspekt der Signalbildung auf dem unbeschichteten Gate scheint hier die Oberflächenleitfähigkeit zu sein, die offenbar erst bei einer hinreichend hohen Temperatur in ausreichendem Maß gegeben ist. So ist ein deutlicher Sprung zwischen dem bei 50°C recht hohen Kanalstrom von ca. $500 \mu\text{A}$ und den bei 150°C und höheren Temperaturen geringeren Wert von 50 bzw. $30 \mu\text{A}$ zu erkennen. Gassignale sind erst bei abgesunkenen Kanalstrom zu erkennen. Das Gate ist nun hinreichend steuerbar und es kann sich eine geladene Grenzschicht auf der Oberfläche ausbilden, da Elektronen ab- bzw. zugeführt werden können.

Dieser Umstand spricht zudem deutlich für die Bildung einer Ladungsschicht, da für eine insgesamt ungeladene elektrische Dipolschicht kein lateraler Elektronentransport vonnöten wäre. Wie in Kapitel 5 dargelegt genügen zudem schon recht vergleichsweise geringe Ladungsmengen auf der Dielektrikumsoberfläche, um zumindest bei Konstantstrommessungen deutliche elektrische Signale zu erhalten.

Wie Kunz [34] durch ToF-SIMS-Messungen zeigen konnte, ist auch eine als weitgehend inert angenommene SiO_2 -Oberfläche zumindest in einem geringen Maß katalytisch aktiv.

Das hier auf beiden Gateoberflächen mittels XPS aufgefundene Kalium des nasschemischen Prozesses kann die eingeschränkt auf SiO_2 ablaufende heterogene Katalyse unterstützen und trägt ggf. auch zur Oberflächenleitfähigkeit bei.

Um einen Einfluss der nasschemisch aufgetragenen Platinschicht auf das unbeschichtete Gate auszuschließen, wurde in Abbildung 8.17 ein weiterer, vollständig unbeschichteter ChemFET im gasdurchströmten Glasrohr gemessen. Dieser wurde bei einer Gatespannung von 3 V und

einer Source-Drain-Spannung von 6 V betrieben. Es wurden Messungen bei 50, 200 und 350°C durchgeführt. Eine genaue Analyse der Messwerte zeigt bei allen betrachteten Temperaturen eine (geringe) Gassensitivität.

Durch die Wahl des Arbeitspunkts bei einer Gatespannung von 3 V ist die Oberflächenleitfähigkeit nicht mehr derart eindeutig aus dem Wert des Kanalstroms abzulesen als im zuvor betrachteten Experiment. Die Rohwerte des Kanalstroms sind im oberen Teil der Abbildung 8.17 dargestellt. Gegenüber Abbildung 8.16 sind deutlich höhere Kanalströme zu erkennen, die auch bei den oberen Temperaturen vergleichbar mit denen des beschichteten, bei 3 V betriebenen Gates sind. Einen Hinweis auf die Oberflächenleitfähigkeit und damit einhergehende Steuerbarkeit des Gates liefert das Driftverhalten, das bei 50°C stärker ausgeprägt ist, während sich bei 200 und 350°C stabilere Werte einstellen.

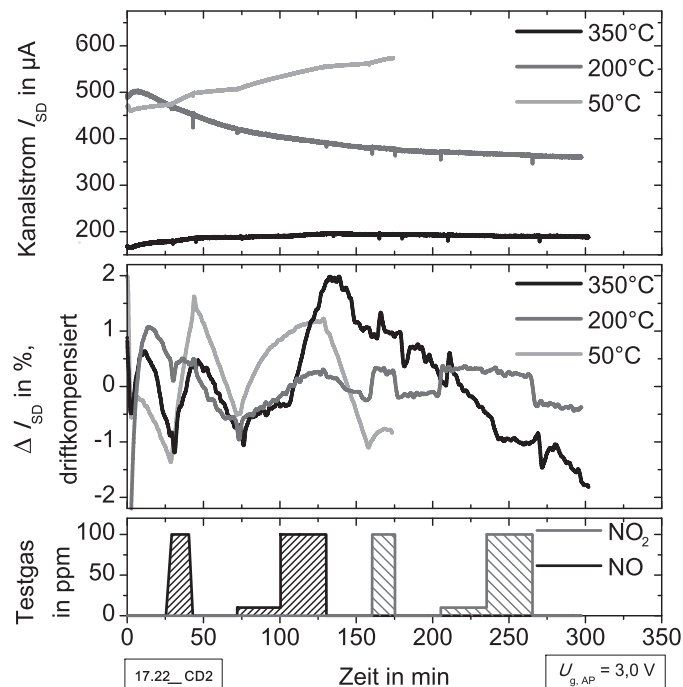


Abbildung 8.17: Messung des ChemFET-Kanalstroms an einem unbeschichteten ChemFET mit SiO_2 -Gate bei verschiedenen Temperaturen. Im oberen Teil der Grafik ist der gemessene Kanalstrom dargestellt. Im mittleren Teil ist für jede Temperatur eine exponentielle Drift angenommen und die relative Abweichung von der jeweiligen Fitfunktion dargestellt. Die temperaturabhängige Ansprechdynamik wird erkennbar.

Der Gaseinfluss ist im Rohsignal nur marginal zu erkennen. Wird für jede Temperatur der zeitliche Verlauf des Kanalstroms mit einer Exponentialfunktion gefittet, lässt sich die Abweichung von dieser Kurve betrachten. Im mittleren Teil der Abbildung 8.17 ist der driftkompensierte Kanalstrom als relative Abweichung vom Ursprungswert aufgetragen. Dabei lassen sich für alle drei Temperaturen Signalthöhen von ca. 2 – 3% des Gesamtwerts erkennen. Die Signaldynamik zeigt dabei eine deutliche Temperaturabhängigkeit: Während bei 50°C im Wesentlichen lediglich ein langsames Annähern auf den jeweiligen Endwert erfolgt, wird bei 200°C bei NO_2 ein stabiler Signalwert deutlich schneller erreicht. Bei 350°C zeigt sich eine abermalige Geschwindigkeitszunahme, durch die es z.T. zu Signalüberschwingern kommt. Sowohl die NO - wie auch die NO_2 -Phasen spiegeln sich deutlich als Veränderungen des Kanalstroms wieder.

Die Temperaturabhängigkeit lässt sich über die Arrhenius-Gleichung mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k beschreiben (s. Gleichung 7.1):

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (8.4)$$

Die temperaturabhängige Kinetik ist vergleichbar mit der von Safonova et al. [32] beschriebenen Oxidation und Reduktion einer mit Übergangsmetallen angereicherten porösen SnO_2 -Schicht, deren Leitfähigkeitsänderung als Sensor genutzt wird. Im dortigen Fall dürfte die lange Ansprechzeit von mehreren Minuten allerdings aufgrund des Sauerstoffreservoirs in SnO_2 und durch Nitratbildung zustande kommen, während es sich im vorliegenden Fall wohl primär um eine temperaturbedingte kinetische Hemmung handelt.

Der Einfluss der Gasumgebung auf die SiO_2 -Oberfläche ist auch mittels PM-IRRAS beobachtbar, d.h. auch die freie SiO_2 -Oberfläche wird von der Gasbeaufschlagung direkt beeinflusst. Dazu wurde zu den in der PM-IRRAS-Messkammer durchgeführten ChemFET-Messungen am in Abbildung 8.15 beschriebenen Bauteil begleitend ein mit nativem SiO_2 bedecktes Si-Waferstück mittels PM-IRRAS analysiert.

In den Abbildungen 8.18 und 8.19 sind die Ergebnisse für die betrachteten Temperaturen von 200, 350 und 250°C dargestellt. In Abbildung 8.18 sind im oberen Teil die IR-Spektren der Gasphase und der Oberfläche als 3D-Plots zu sehen. Es ist ein leichter quantifizierbarer Offsetshift im ansonsten leeren Oberflächenspektrum zu sehen.

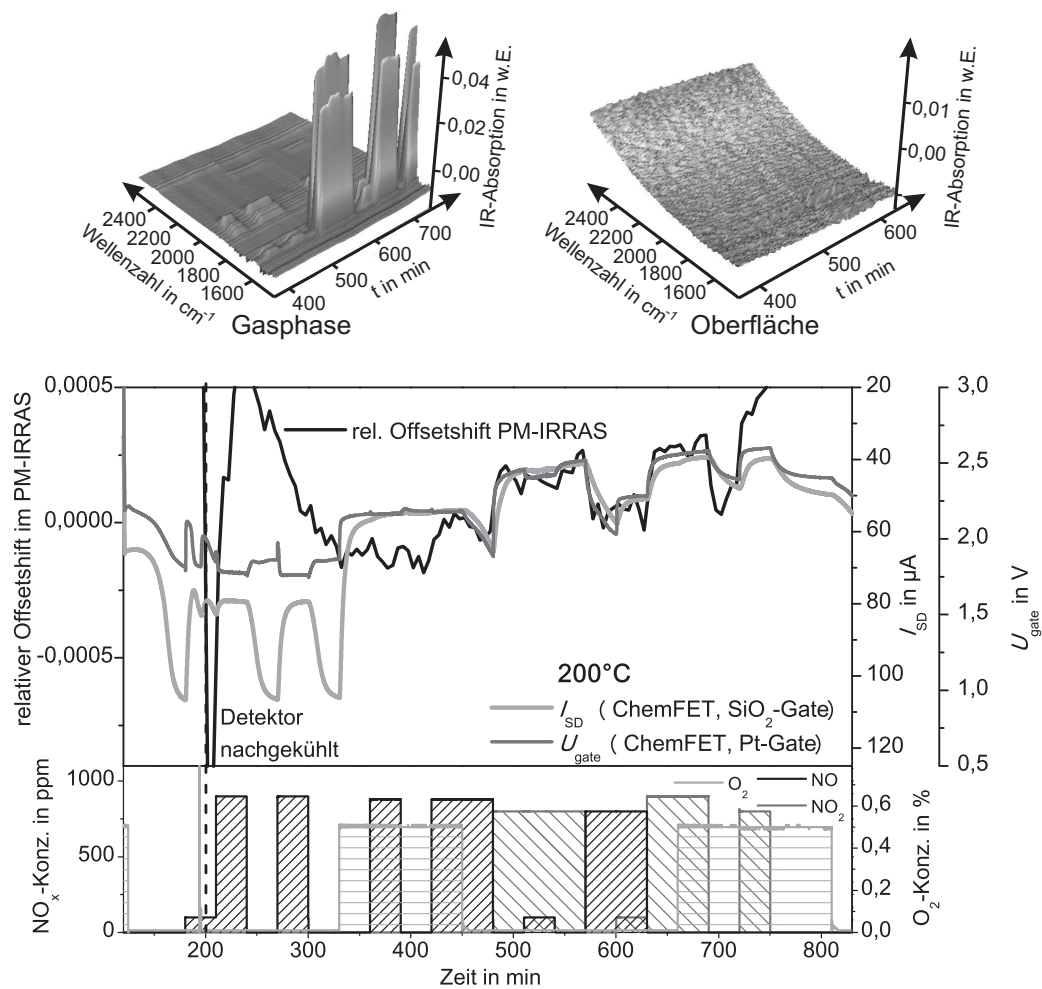


Abbildung 8.18: Vergleich des PM-IRRAS-Offsets bei 200°C auf einer nativen SiO_2 -Schicht (auf einem Si-Wafer) mit den simultan aufgenommenen ChemFET-Signalen an einem offenen SiO_2 -Gate als Kanalstrom I_{SD} und einem mit nanoporösem Pt (K76) beschichteten SiO_2 -Gate als Gatespannung U_{gate} .

Zur Analyse des PM-IRRAS-Offsets wurde über einen möglichst weiten Bereich von 2090 – 1680 cm^{-1} und 1535–1460 cm^{-1} integriert, wobei der Bereich der NO_2 -Gasphase um 1616 cm^{-1} ausgespart wurde. Im mittleren Teil der Abbildung 8.18 ist die relative Veränderung des Off-

sets aufgetragen. Der Verlauf des Offsets ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Verhalten des Kanalstroms des offenen Gates und auch der Gatespannung des Pt-beschichteten Gates. Da der Kanalstrom aufgrund der Transistorkennlinie ein von der Gatespannung abweichendes Verhalten zeigt, ist keine vollständige Proportionalität der Signale zu erwarten, darum wurde von einer Korrelationsauswertung abgesehen.

In Abbildung 8.19 ist eine weitere Messung bei erst 350°C und anschließend bei 150°C dargestellt. Bei 350°C zeigen der PM-IRRAS-Offset, die Gatespannung des mit Platin beschichteten Gates und der Kanalstrom des offenen Gates trotz des erhöhten thermischen Rauschens auffällig starke Gemeinsamkeiten.

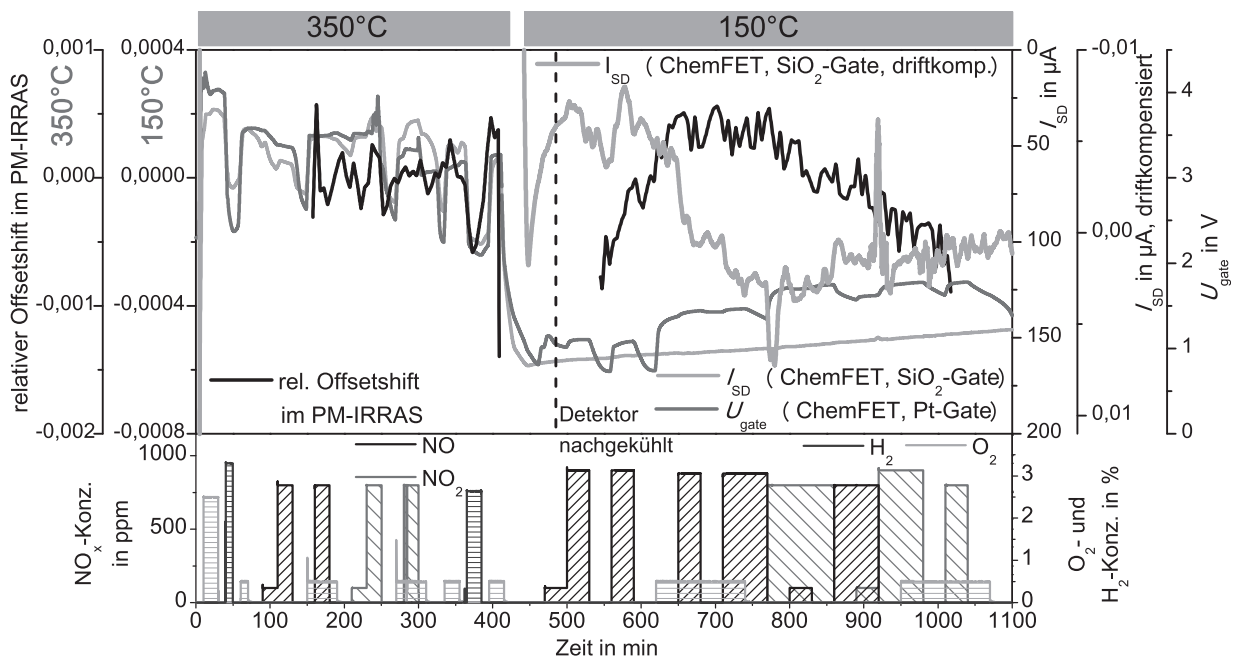


Abbildung 8.19: Vergleich des PM-IRRAS-Offsets und der ChemFET-Signale bei 350°C und 150°C , analog zu Abbildung 8.18. Die Offsets für 350°C und 150°C sind unterschiedlich skaliert; zusätzlich ist für den Kanalstrom des offenen Gates bei 150°C das driftkompensierte Signal aufgetragen. Obwohl bei 350°C das Rauschen im PM-IRRAS-Offset schon merklich erhöht ist, lässt sich eine Korrelation der Signale erkennen. Bei 150°C ist dies so gut wie gar nicht mehr der Fall.

Bei 150°C zeigt das unbeschichtete Gate keine im Rohsignal des Kanalstroms erkennbare Gassensitivität. Eine driftkompensierte Analyse zeigt Hinweise auch eine gasabhängige Antwort (eine Exponentialfunktion wurde gefittet und abgezogen), jedoch ist das Signal sehr gering und von starkem Rauschen überlagert. Auch der PM-IRRAS-Offset zeigt bei 150°C auf SiO_2 keine deutliche Abhängigkeit von der Gasumgebung.

Analog zur Interpretation des Versatzes im PM-IRRAS-Offset als ein Zeichen für die von der Elektronenkonzentration in der Oberfläche abhängige Probenreflektivität kann auch in diesem Fall vorgegangen werden. Diesem Bild folgend beeinflusst die Gasumgebung mit steigender Temperatur zunehmend die Oberflächenterminierung des SiO_2 , wodurch es zu einer Oberflächenpolarisierung kommt. Die katalytisch wirksame Platinschicht verstärkt diesen Effekt und erhöht die Gassensitivität erheblich. Als wesentlicher signalrelevanter Bereich kann also die gesamte Oberfläche des Dielektrikums betrachtet werden, wobei besonders die Bereiche in unmittelbarer Nähe zur Dreiphasengrenze zwischen Gasumgebung, Dielektrikum und Katalysator von Bedeutung sind.

In der Literatur ist die Beobachtung einer Brechungsindexveränderung im sichtbaren Bereich

durch Sauerstoffadsorption [226] dokumentiert, was konsistent mit der vorliegenden Beobachtung ein plausibles Erklärungsmodell für den hier im IR-Bereich beobachteten Offsetversatz ist.

8.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden unbeschichtete und mit nanoporösen Pt-, bzw. PtRhX-Schichten beschichtete Proben mittels REM, XPS, PM-IRRAS, QMS und elektrischen Messungen charakterisiert. Es erfolgte eine Zusammenführung der einzelnen angewandten Analysemethoden, einschließlich von elektrischen ChemFET-Messungen, in der für solche Messungen spezifisch ausgelegten Messkammer. Der direkte Vergleich der mit den einzelnen Methoden (v.a. PM-IRRAS und elektrische Messungen) simultan aufgenommenen Messwerte erbrachte dabei weitere neue Einsichten, die durch die separate Betrachtung nicht zugänglich gewesen wären.

Die Messungen können zudem als Demonstration angesehen werden, dass PM-IRRAS auch zur Analyse auf dielektrischen Oberflächen und ohne direkte Beobachtung einzelner Adsorbatspezies wichtige Erkenntnisse liefern kann.

Es lässt sich eine eindeutige Korrelation zwischen dem Verhalten der Gatespannung und des PM-IRRAS-Offsets feststellen. Diese kann darauf zurückgeführt werden, dass beide Methoden empfindlich auf die Elektronendichte in der Probenoberfläche reagieren. Sowohl das durch Wasserstoff als auch das durch Sauerstoff bestimmte Signal sind im PM-IRRAS-Offset gleichwertig abbildbar.

Das Signalverhalten ist über die Betrachtung des virtuellen Sauerstoff- bzw. Wasserstoffpartialdrucks theoretisch beschreibbar.

Es lässt sich eine bessere PM-IRRAS-Signalqualität bei PtRhX feststellen, in diesem Fall liegt wesentlich mehr der Dreiphasengrenze vor, die der IR-Analyse zugänglich ist. Dies liefert einen starken Hinweis auf die Bedeutung der als ansonsten bezüglich der Katalyse weitgehend als passiv betrachteten Oberfläche des dielektrischen Al_2O_3 bzw. SiO_2 .

Bei versintertem nanoporösem Platin lässt sich der PM-IRRAS-Offset nicht mehr in derart eindeutiger Weise von der Gasumgebung beeinflussen. Dadurch ist keine Korrelation zwischen dem PM-IRRAS-Offset und dem deutlichen elektrischen ChemFET-Signal beobachtbar.

Auf der SiO_2 -Oberfläche ist die Korrelation des PM-IRRAS-Offsets sowohl zum Signal des entsprechenden, unbeschichteten ChemFETs beobachtbar, wie auch zum Pt-beschichteten ChemFET. Das elektrische Signal wird also tatsächlich stark von den Prozessen unmittelbar auf dem Dielektrikum beeinflusst. Dieser Mechanismus ist sowohl von der elektrischen Leitfähigkeit als auch der katalytischen Aktivität des Platins (bzw. allgemein des Katalysatormaterials) unterstützt. Die dielektrische Oberfläche an bzw. nahe der Dreiphasengrenze kann als der wesentliche Signalgebungsbereich angesehen werden.

Kapitel 9

Abschließende Zusammenfassung

In diesem Kapitel sollen nochmals eine kurze Zusammenstellung einiger wesentlicher Aspekte erfolgen. Dabei wird weniger auf die theoretischen Vorarbeiten und die umfassende Bestandsaufnahme des heutigen Forschungsstandes eingegangen werden, als vielmehr diejenigen Punkte herausgegriffen werden, die für das vertiefte Verständnis der ChemFET-Signalbildung besonders relevant sind.

9.1 PM-IRRAS-Analyse von Oberflächenzuständen

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen katalytisch aktiven Proben mit den Stickoxiden NO und NO₂, sowie als weiterem Testgas dem in der Literatur gut dokumentierte Kohlenmonoxid erfolgten umfangreiche PM-IRRAS-Messungen auf Platin und auf Platin-Rhodium-Mischsystemen. Dabei wurden jeweils Systeme zunehmender Komplexität betrachtet, von Einkristallen über polykristallines Volumenmaterial (bei Platin) zu nanoporösen Schichten. Dieses schrittweise Vorgehen trug dazu bei, den „material gap“ zwischen idealen, theoretisch vergleichsweise leicht beschreibbaren, und realen, hochkomplexen Systemen zu schließen.

Ein Messaufbau wurde installiert, der neben der kontaminationsarmen Eindosierung wechselnder Gasgemische PM-IRRAS-Messungen in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca. 350°C ermöglichte. Eine neu konstruierte Messkammer ermöglichte Messungen an großflächigen Proben von mehreren cm² Größe, wobei über die gesamte Probe eine nahezu gleichbleibende und präzise kontrollierbare Temperatur gewährleistet werden konnte. Zudem war eine elektrische Ankontaktierung der Proben ebenso möglich, wie auch die zur Messung der großflächigen IR-Proben zeitgleich in situ erfolgende elektrische Messung von ChemFETs (s. Anhang B.2). In die Abluftleitung der Messkammer wurde eine differentiell gepumpte Probennahme für ein Quadrupol-Massenspektrometer integriert (s. Anhang B.4). Mittels diesem konnte die Gaszusammensetzung überwacht werden, wodurch neben der Beobachtung von Aspekten der ablaufenden Katalyse eine hilfreiche Kontaminationskontrolle gewährleistet werden konnte.

Die Messungen erfolgten allesamt bei Raumdruck in N₂-Hintergrund. Für die Beobachtung ihrer Adsorbatzustände wurden als Testgase CO, NO und NO₂ analysiert. Begleitend wurde O₂ und H₂ eingesetzt.

Es erfolgte die Identifikation vielfältiger NO-Adsorptionszustände. Die Beobachtungen sind dabei konsistent mit Literaturangaben.

Auf Platin lagerte sich NO in Konfigurationen an, innerhalb dieser liesen sich jeweils nochmals weitere Einzelzustände unterscheiden. Neben der Muldenadsorption (hcp bzw. fcc) waren verschiedene verbrückte Zustände auf Terrassen und niedriger koordinierten Stufen- und Kanten-

plätzen nachweisbar. Zudem ließ sich die lineare atop-Adsorption ebenfalls auf (111)-Terrassen und auf Oberflächendefekten beobachten.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff werden die nieder koordinierten Platinatome durch (partielle) Oxidation für NO-Adsorbat blockiert. NO adsorbiert dann vorwiegend atop auf (111)-Terrassen. Es erfolgt dabei zudem ein Intensitätstransfer hin zur NO-atop-Streckschwingung bei ca. 1720 cm^{-1} .

Sauerstoffkonzentrationen zwischen ca. 0,5 und 20% zeigen hier als Hintergrundgas weitgehend gleichbleibende Wirkung. Dies umfasst den Arbeitsbereich eines mager arbeitenden Verbrennungsmotors (z.B. Diesel). Bei höheren Konzentrationen kommt es verstärkt zur passivierenden Oberflächenoxidation, bei geringerer Konzentration dominieren i.A. die anderen eindosierten Testgase.

NO_2 kann diesen Oxidationseffekt ebenfalls verursachen und oxidiert nach Adsorption und anschließender Dissoziation die Platinoberfläche. Ab einer (temperaturabhängigen) Konzentration von ca. 100 ppm überwiegt der Oxidationseffekt des NO_2 , der zusätzliche Sauerstoffhintergrund verliert an Bedeutung.

Auf monokristallinem PtRh lassen sich diese Prozesse ebenfalls beobachten. Zusätzlich tritt Adsorption auf Rhodium auf. Rhodium kann aufgrund der „atmenden“ Eigenschaft eines solchen Mischmaterial-Katalysators unter Einfluss der Gasumgebung an der Probenoberfläche angesammelt bzw. von der Oberfläche verdrängt werden. Je nach Gasumgebung zeigt die PtRh-Mischoberfläche deswegen stärker die Eigenschaften des Platins bzw. des Rhodiums.

Alle Adsorbate sind bei erhöhten Temperaturen nur noch in geringem Maß aufzufinden. In Übereinstimmung mit den gängigen Adsorptionsmodellen (siehe Abschnitt 2.3) nimmt die Bedeckung mit steigender Temperatur ab. Das temperaturabhängige Bedeckungsverhalten von CO ist für die verschiedenen Oberflächen in den Abbildungen 7.6, 7.32, 7.44 und 7.50 zu finden. Bei Stickoxiden ist zudem während der Beaufschlagung der jeweiligen Probe mit einer festen Testgaskonzentration eine zeitliche Entwicklung des Adsorbats zu erkennen, was auf die fortschreitende Oberflächenoxidation schließen lässt. Deswegen ist eine derartige Temperaturcharakteristik wie bei CO für Stickoxid nicht darstellbar. Aus der transienten Betrachtung der einzelnen Adsorbatspezies in Verbindung mit der Oberflächenreaktivität und dem Verhalten des PM-IRRAS-Offsets lassen sich allerdings mehrere gut unterscheidbare Oberflächenregime ableiten. Diese erstrecken sich von der NO-dominierten, metallischen bis zur vollständig mit einer Monolage Platinoxid bedeckten Oberfläche.

Auf dünnen nanoporösen Schichten aus Platin bzw. X-Oxid-stabilisierten Platin-Rhodium-Mischpartikeln ließ sich CO-Adsorbat gut nachweisen. Die bei niedrigeren Wellenzahlen im IR-Spektrum verorteten NO-Schwingungen waren jedoch nicht oder nur eingeschränkt zu beobachten. Die Anwesenheit von größeren Mengen adsorbiertem NO bleibt darum unklar.

Auf allen analysierten Oberflächen (s. Abbildung 7.1) ist ein deutlicher Einfluss der Gasumgebung auf den Offset des PM-IRRAS-Signals zu erkennen. Durch die Messung an einer elektrisch kontaktierten Probe (s. Abschnitt 7.6) wird die Offsetveränderung als Veränderung der Elektronendichte der Probenoberfläche interpretiert. Diese kann bei hinreichend elektrisch leitfähigen Proben auch durch Oxidations- bzw. Adsorptionsprozesse hervorgerufen werden. Bei den betrachteten Proben kann jeweils davon ausgegangen werden, dass eine hinreichende Leitfähigkeit entweder durch das Substrat oder durch Oberflächenströme gegeben ist. Somit ist die Veränderung des PM-IRRAS-Offsets eine aussagekräftige Größe für die Charakterisierung des reduzierenden bzw. oxidierenden Gaseinflusses auf die Probenoberfläche.

Der relative PM-IRRAS-Offset zeigt besonders bei der XO_x -stabilisierten PtRh-Nanobeschichtung eine starke Korrelation zum elektrischen Signal entsprechend beschichteter ChemFETs (s. Abschnitt 8.1). Auch SiO_2 -Oberflächen ohne katalytisch wirksames Übergangsmetall zeigen eine derartige korrelierende Sensitivität (s. Abschnitt 8.3), wenngleich die Empfindlichkeit geringer ist.

9.2 Signalmodell

Der Signalmechanismus durch Wasserstoff ist aus der Literatur gut bekannt, die Signalgebung erfolgt hier durch eine positive Ladungsschicht (H^+ -Ionen auf bzw. im Dielektrikum).

Eine Ausweitung auf Sauerstoff führt zu einem Modell, in dem die Oberflächenterminierung (oxidischer) Dielektrika durch H^+ , OH^- , O^{2-} eine polarisierte Grenzschicht verursacht. Zudem ist ein direkter Einfluss der Oberflächenveränderung der metallischen Nanopartikel auf den Kanalstrom denkbar.

Nach [33] ist das Feld im Dielektrikum (bzw. an der Halbleiteroberfläche) direkt durch eine Veränderung der Differenz der Austrittsarbeiten von Gatemetall und Dielektrikum beeinflussbar. Sofern auch die dem Dielektrikum zugewandte Grenzfläche der Platinpartikel (bzw. Pt/Rh-Partikel) oxidiert bzw. reduziert werden kann, und die Dicke der Oxidschicht vom chemischen Potenzial des virtuellen Sauerstoffpartialdrucks [165] beeinflusst wird, so sollte sich ein Signal einstellen, das entsprechend vom Partialdruck des jeweiligen Messgases abhängt. Hierbei ist es zunächst unklar, ob das Verhalten stärker der Langmuir-Isotherme (Gleichung 2.12) oder der Temppkin-Isotherme (Gleichung 2.17) entspricht.

Die weitgehend lineare Korrelation zwischen dem relativen Offsetversatz im PM-IRRAS und der ChemFET-Gatespannung unterstützt die Annahme eines durch Sauerstoff bestimmten Signalweges. Unter der Annahme, dass es sich bei dem beobachteten Versatz um einen durch Oberflächenoxidation hervorgerufenen Effekt [176] handelt, sollte dieser die gleiche Abhängigkeit zum virtuellen Sauerstoffpartialdrucks zeigen wie sie im ChemFET-Spannungshub zu finden ist. In diesem Fall ist also eine lineare Korrelation zwischen relativem Offset im PM-IRRAS-Signal und der benötigten Gate-Kompensationsspannung bei Konstantstrommessung zu erwarten. Dieser Zusammenhang wurde experimentell bestätigt.

PM-IRRAS-Messungen der Bedeckung mit NO-Adsorbat korrelieren nicht mit dem elektrischen Signal, es gibt keine belastbaren Belege für einen direkten NO-Signalmechanismus.

NO, NO_2 und auch CO haben einen (temperaturabhängigen) Einfluss auf die effektiv wirkenden Wasserstoff- und Sauerstoffkonzentrationen. Es stellt sich damit ein virtueller Wasserstoff- bzw. Sauerstoffpartialdruck ein, der im Gleichgewichtszustand über die Reaktionskonstanten der beteiligten Gase bestimmt wird. Bei niederen Temperaturen (kinetische Hemmung) und hinreichend starker Anströmung der Probenoberfläche können die virtuellen Partialdrücke von den Gleichgewichtswerten abweichen.

Für die Gatespannung eines ChemFETs bei Konstantstrommessung ergibt sich somit Gleichung 8.3:

$$U_{\text{gate}} = U_{\text{gate},0} + x_1 \cdot p_v(\text{O}_2) - x_2 \cdot p_v(\text{H}_2) \quad (9.1)$$

Dabei ist $U_{\text{gate},0}$ die temperaturabhängige Gatespannung des ChemFETs in Inertgas, die beiden temperaturabhängigen Parameter x_1 und x_2 beschreiben die Sensitivität auf den virtuellen Sauerstoff- bzw. Wasserstoffpartialdruck.

Die Abhängigkeit von der Oberflächenzusammensetzung und Gatemorphologie ist in Kapitel 5 betrachtet worden. Dabei wird deutlich, dass neben Ladungen auf der Dielektrikumsoberfläche allgemein die Bereiche nahe der Dreiphasengrenze besonders signalrelevant sind.

9.3 Einfluss der Gatemetallisierung

Die nanoporöse Beschichtung der Gateelektrode erfüllt mehrere Funktionen. Zum einen gewährleistet sie die elektrische Steuerbarkeit des Gates und den Ab- bzw. Antransport von Elektronen, wodurch die Bildung einer geladenen Adsorbatschicht erleichtert wird. Zum anderen unterstützt sie aktiv die Bereitstellung von dissoziierten Signalgebern (v.a. H- und O-Radikale). Dies kann

über die Diffusion von Adsorbat oder über einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus erfolgen, bei dem sich zunächst Platinoxid bildet, das anschließend Sauerstoff an das dielektrische, katalytisch deutlich passivere Substrat weitergeben kann.

Die Elektrodenporosität beeinflusst die Signalgebung. Cluster und extrem kleine Partikel oxidieren wesentlich leichter und verbleiben im oxidierten Zustand, wodurch ihnen ihre katalytische Aktivität weitgehend genommen wird. Größere Partikel, die weitgehend von (111)-Facetten dominiert sind, zeigen einen deutlich geringeren Hang zur Oxidbildung [173, 174]. Ihre Oberflächen dürften bei den hier vorliegenden Bedingungen zwischen der metallischen Phase und einem Oberflächenoxid reversibel wechseln.

Da aus Tests mit verschiedenen porösen Gateelektroden hervorging, dass nur Metallisierungen aus Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 10 nm oder mehr stabile und deutliche Sensorsignale liefern, ist davon auszugehen, dass die Bildung von Oberflächenoxid einen entscheidenden Einfluss hat. Sollte dieser Einfluss vorwiegend auf dem passivierenden Effekt des Oberflächenoxids beruhen, so ist zu erwarten, dass die Signalantwort ab einem kritischen chemischen Potenzial ihren Charakter verändert. Sobald das Oberflächenoxid vorliegt, käme in diesem Fall der signalgebende Prozess weitgehend zum Erliegen, während bei metallischer Oberfläche von der Testgaskonzentration abhängige Signalwerte zu erwarten wären.

Für einen zu höheren NO_2 -Konzentrationen erweiterten Sensitivitätsbereich müsste somit ein weiteres katalytisch aktives Metall zur Gatelegierung hinzugefügt werden, das im Vergleich zum Platin eine geringere Tendenz zur Oxidbildung zeigt.

Unter realen Einsatzbedingungen besteht zudem ein erhöhtes Verschmutzungsrisiko. Die katalytisch aktive Beschichtung der Gateelektrode kann hier bei hinreichend hohen Temperaturen wirkungsvoll den Abbrand von organischen Verbindungen unterstützen.

9.4 Einfluss des Dielektrikums

Wie in Kapitel 5 mittels Simulationen herausgearbeitet, lassen sich durch Adsorbat auf der Oberfläche des Dielektrikums potenziell besonders große elektrische Signalhübe erzielen. Die Abbildungen 2.13 und 2.14 zeigen, wie stark die Gassensitivität durch die Wahl des Dielektrikums beeinflusst werden kann. Das Verhalten verschiedener oxidischer Substrate zeigt dabei deutliche Ähnlichkeiten.

Wie in Abschnitt 3.6.3 dargelegt, kann die Oberflächenterminierung von oxidischen Dielektrika wie z.B. Al_2O_3 und SiO_2 durch die Gasumgebung stark beeinflusst werden, was zu einer Oberflächenpolarisierung führen kann. Die ionischen Ladungen können sich dabei allerdings nur ausbilden, wenn eine hinreichende Ladungsmobilität gegeben ist, wie sie z.B. durch die leitfähige metallische Nanostruktur der Gateelektrode gewährleistet ist.

Die in Abschnitt 8.15 dargestellten Messungen auf unbeschichteten SiO_2 -Gateoberflächen zeigen, dass auch ohne die den Gatebereich bedeckenden Metallpartikel ein elektrisches Signal zu beobachten ist, wenngleich die Gassensitivität erst bei erhöhter Temperatur (für die nötige Oberflächenleitfähigkeit und hinreichende katalytische Aktivität) und einem größeren virtuellen Sauerstoffpartialdruck deutlich erkennbar wird.

Somit stellt die Oberfläche des Dielektrikums mindestens einen, wenn nicht gar den einzigen für die Bandverbiegung im Halbleiter des ChemFETs relevanten Signalgebungsbereich dar. Um den Sauerstoff- bzw. Wasserstoffaustausch mit der Gasphase hinreichend zu gewährleisten, ist eine gute Anbindung an die Schicht aus katalytischen Nanopartikeln hilfreich. Bei entsprechend stark ausgeprägten Dreiphasengrenzen zwischen Dielektrikum, Katalysator und Gasphase kann die Gasumgebung besonders stark auf die Oberfläche des Dielektrikums einwirken.

Unterschiedliche Gatedielektrika zeigen unterschiedlich große Sensitivität auf die Konzentration von aufdosierten Testgasen. Es kann der Fall auftreten, dass oberhalb einer kritischen

Konzentration von z.B. NO_2 kein weiterer Signalanstieg mehr zu beobachten ist. Eine mögliche Interpretation für dieses Phänomen ist, dass die Oberfläche des Dielektrikums dann vollständig oxidisch vorliegt, d.h. die endliche Anzahl möglicher für Sauerstoff zur Verfügung stehender Plätze abgesättigt ist. Wird ein weniger gasempfindliches Dielektrikum eingesetzt, so sollte sich dieser Sensitivitätsbereich zu höheren Testgaskonzentrationen verschieben. Durch die Kombination mehrerer ChemFETs mit unterschiedlichen Gatedielektrika lässt sich somit der Messbereich vergrößern.

9.5 Schlussfolgerungen

Beim ChemFET in der betrachteten Form sind im Wesentlichen zwei signalgebende Spezies auszumachen: zum einen der von Spetz und Lundström [7, 35, 36, 38, 43, 44, 45, 46, 289] beschriebene und auch in einer der vorliegenden Arbeit vorangegangenen Dissertation [8] untersuchte Wasserstoff, zum anderen atomarer Sauerstoff, der u.a. von O_2 , NO , und NO_2 bereitgestellt werden kann.

NO und NO_2 werden somit wie bei derzeit eingesetzten keramischen NO_x -Sensoren (s. Abschnitt 2.2.2) nicht direkt gemessen, sondern lassen sich über deren Einfluss auf den (virtuellen) Sauerstoffpartialdruck nachweisen.

Aufgrund der guten Sensitivität gegenüber dem Umschlag einer reduzierenden, wasserstoffdominierten Atmosphäre zu einer oxidierenden, sauerstoffdominierten Atmosphäre erscheint es als ein lohnendes Forschungsfeld, ChemFETs zur Bestimmung der Luftzahl λ einzusetzen. Dies könnte ggf. zunächst in der Art einer derzeit verwendeten Lambda-Sprungsonde erfolgen. Mittelfristig erscheint auch eine Nutzung als Breitband-Lambdasonde durchaus realisierbar.

Anhang A

Probenpräparation

Der katalytische Charakter der nanoporösen Schichten und ihr Einfluss auf die Signalgebung hängt stark vom Herstellungsprozess ab. Um sowohl auf den ChemFET-Gates als auch auf den großflächigen für die IR-Untersuchungen verwendeten Proben Schichten hoher Qualität zu erzeugen, waren umfangreiche Vorbereitungsschritte vonnöten. Zudem mussten durch Versuchsreihen einzelne Parameter optimiert werden.

A.1 Spincoating großflächiger Proben für IR-Messungen

Zur großflächigen Beschichtung ganzer 6-Zoll-Wafer musste sowohl die Viskosität wie auch die Flüchtigkeit der Grundsubstanz optimiert werden. Ebenso hat die Polarität des Lösungsmittels starken Einfluss auf die Haftung auf der Substratoberfläche.

Die Grundsubstanz mit einem polaren Lösungsmittelgemisch benetzt die Oberfläche des Siliziumwafer besser, wenn dieser unmittelbar vor der Schleuderbeschichtung im Sauerstoffplasma vorbehandelt wurde. Hierzu wurde eine entsprechende Plasmakammer installiert. Das Sauerstoffplasma beeinflusst die Oberflächenterminierung des Gatesubstrats und entfernt vorhandenen Wasserstoff bzw. Hydroxylgruppen.

Weiterhin musste die ideale Menge der per Hand mittels einer Pipette aufgetragenen Flüssigkeit herausgefunden werden, was begleitend zur Optimierung der Schleuderparameter geschah. Das Profil der Startrampe, die maximale Umdrehungszahl und die Gesamtdauer des Schleuderbetriebs haben allesamt Einfluss auf die Beschichtungsqualität.

Die Probe „Wafer A1“ ist ein exemplarisches Resultat dieser Optimierung. Hierbei wurde 0,5 ml kolloidaler Lösung aufgetragen, dies geschah während des langsamen Anlaufens des Spincoaters (der in Abbildung A.1 zu sehen ist). In der Startrampe war ein 20 s langes Intervall bei 1200 rpm enthalten. Danach beschleunigte der Spincoater auf 4000 rpm und behielt diese Geschwindigkeit für 40 s bei.

Das anschließende Trocknen erfolgte bei 120°C auf einer Hotplate für 10 min, anschließend wurde die Probe zum Enternen der Organik in einem Präparationsofen unter oxidierenden Bedingungen bei 400°C ausgeheizt. Weiteres hierzu ist in Abschnitt A.3 beschrieben.

A.2 FemtoJet-Beschichtungen für ChemFETs

Auf den Gatebereichen der ChemFETs wurden mittels einer feinen, auf Mikrometer genau positionierbaren Kanüle genau dosierbare Tropfen kolloidaler Lösung abgesetzt. Der ChemFET-



Abbildung A.1: Für die großflächigen Beschichtungen installierter Schleuderbeschichter Convac 1001 S. Zunächst in einem begehbaren Abzug installiert (Bild), später in einen Reinraum transferiert.

Chip liegt dabei auf einer regelbaren Heizplatte, die je nach verwendeter Lösung auf eine für die Beschichtung optimale Temperatur zwischen 20 und 150°C gebracht werden kann. Die Positionierung der Nadel lässt sich über ein Mikroskop kontrollieren. In der Regel werden die für die Beschichtung verwendeten Lösungen speziell für die FemtoJet-Verwendung optimiert. Die Oberflächenspannung des Tropfens und die Wechselwirkung mit der Substratoberfläche bestimmen, wie gut eine Probe mit der jeweiligen kolloidalen Lösung benetzt wird. Bei zu großer Adhäsion verläuft der Tropfen vollständig auf der Probenoberfläche, bildet eine Schicht unzureichender Dicke und benetzt einen zu großen Bereich. Bei zu geringer / nicht vorhandener Adhäsion und zu großer Kohäsion dagegen bewegt sich der Tropfen über die Probenoberfläche und lässt sich nicht an einer definierten Stelle absetzen. Bei polaren Lösungsmitteln lässt sich die Adhäsion durch eine Vorbehandlung der Chipoberfläche im Sauerstoffplasma verstärken. In der vorliegenden Arbeit wurden nach Möglichkeit die selben kolloidalen Lösungen für beide Beschichtungsverfahren verwendet, um möglichst identische Ergebnisse zu erzielen. Die für Spincoating geeigneten Lösungen mussten dahingehend optimiert werden, dass sie nur relativ geringe Kohäsion aufwiesen. Durch die geringe Oberflächenspannung wurde eine gute Benetzung der großflächigen Proben beim Spincoating gewährleistet. Um ein vollständiges Zerlaufen der Mikrotropfen bei der FemtoJet-Beschichtung zu vermeiden, wurde die Adhäsion dadurch reduziert, dass die entsprechenden ChemFET-Chips entweder nicht mit Sauerstoffplasma vorbehandelt, oder nach der Plasmabehandlung mehrere Tage in Raumluft gelagert wurden.

A.3 Ausheizprozeduren

Nach dem Aufbringen der katalytischen Nanopartikel mussten die organischen Bestandteile der Beschichtung entfernt werden. Zudem musste sichergestellt werden, dass die einzelnen Nanopartikel in direktem Kontakt miteinander stehen, so dass sich eine perkolierende nanoporöse Schicht mit elektrischer Leitfähigkeit bildet. Dazu wurden die Proben in einem Präparations-

ofen unter wechselnder Gasatmosphäre ausgeheizt. Bei rein platinhaltigen Nanoschichten wurde die Organik unter oxidierenden Bedingungen bei 400°C ausgebrannt.

Die in Abbildung A.2 dargestellte thermogravimetrische Analyse (TGA) von kolloidalen Platinlösungen zeigt deutlich das Einsetzen der katalytisch vom Platin unterstützten Pyrolyse bei ca. 270°C in synthetischer Luft (d.h. 21% O₂ in N₂). Wird stattdessen eine Formiergasatmosphäre (4% H₂ in N₂) verwendet, so werden Temperaturen deutlich oberhalb von 600°C benötigt, um einen Großteil der Organik zu entfernen. Es kann in diesem Fall zudem zur Teerbildung kommen. Diese Verbindungen sind ausgesprochen schwer zu entfernen.

Die beiden in der Abbildung A.2 analysierten Lösungen sind zwei Varianten der gleichen Synthese und unterscheiden sich lediglich in einem veränderten Polymeranteil, wodurch sich deren Viskosität unterscheidet. In der zweiten Lösung (Pt-Koll2) ist ca. die doppelte Menge Polymer im Vergleich zur ersten Lösung (Pt-Koll1) enthalten (1,7% vs. 3,7%).

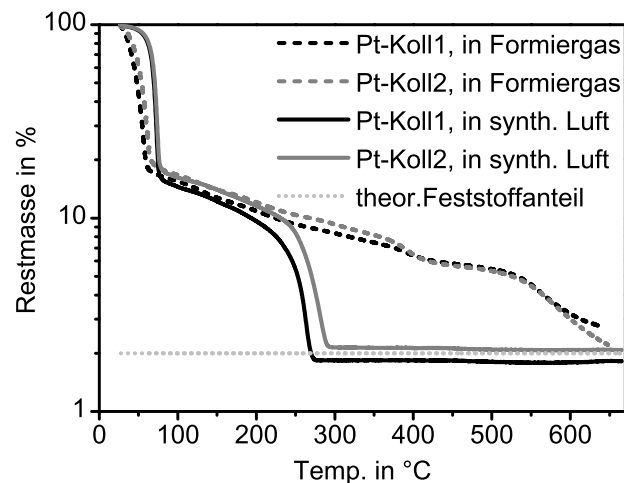


Abbildung A.2: Thermogravimetrische Analyse (TGA) zweier Pt-haltiger kolloidaler Lösungen, jeweils in (reduzierendem) Formiergas und (oxidierender) synthetischer Luft aufgenommen. Der verbleibende Massenanteil stellt den metallischen Feststoffanteil dar.

Der metallische Feststoffanteil (Platin) beträgt ca. 2% und lässt sich korrekt nachweisen. Dieser ist als Grundlinie erkennbar und bleibt auch nach dem vollständigen Ausheizen erhalten. Das Temperaturverhalten der Lösungen ist unabhängig von den Einzelkonzentrationen der Bestandteile.

Die organischen Bestandteile der Beschichtung werden durch einen hinsichtlich Temperatur und Atmosphäre auf die jeweilige kolloidale Lösung optimierten Ausheizvorgang entfernt.

Je nach weiteren metallischen Bestandteilen sind nachfolgende Präparationschritte zur Versinterung und ggf. zur Cermet-Bildung angebracht.

Wird die ausschließlich aus Platin bestehende Nanostruktur bei Temperaturen oberhalb von 400°C präpariert, so versintert die Schicht stärker. Mittels AFM-Analysen konnte die damit verbundene Abnahme der Schichtdicke festgestellt werden. Die Porosität der Platinschicht nimmt dann entsprechend ab.

A.4 ChemFET-Probenaufbau

Nach dem Ausheizen wurden die ChemFET-Chips auf keramische LTCC-Träger aufgebaut. Hierzu wurden sie mit einem Gold-Glas-Lot aufgefügt, was einen zusätzlichen Einbrennschritt

oberhalb von 600°C nötig machte. Bei den reinen Platinstrukturen wurde dieser Schritt möglichst kurz gehalten, führte aber dennoch zu einem starken Versintern der Nanopartikel, wie in Abbildung 6.9 zu sehen. Anschließend wurden die elektrischen Kontakte des Chips mit denjenigen des Keramikträgers durch Golddrähte verbunden. Dieser als Bonden bekannte Schritt stellt eine Standardprozedur in der Serienfertigung elektrotechnischer Komponenten dar, musste hier allerdings von Hand durchgeführt werden. Das Ergebnis, d.h. der vollständig kontaktierte Chip ist in Abbildung A.3 zu sehen.

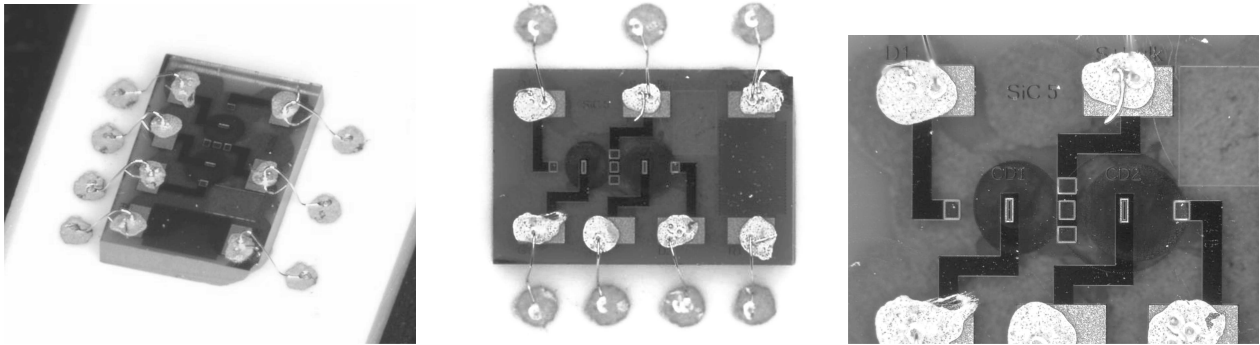


Abbildung A.3: Optische Mikroskopaufnahmen eines auf einem Keramikträger aufgefugten und gebondeten ChemFET-Chips. Die zur Ankontaktierung aufgetragenen Goldpads sind als helle Flecke auf dem Chip erkennbar.

Zur in situ-Messung in der PM-IRRAS-Messkammer mussten die Keramikträger mit einer abdichtenden Metallhülse versehen werden, die dann in die Messkammer entsprechend dem Swagelok-System mit einer Überwurfmutter eingeschraubt werden konnte. Diese angepasste Swagelok-Hülse bestand aus einem ca. 20 mm langen Metallröhrchen mit 6 mm Aussendurchmesser und einem darauf zusätzlich angebrachten Schneidkegel, der gasdicht mit dem entsprechenden Gegenstück an der Messkammer abschließen konnte.

Der Keramikträger mit dem darauf befindlichen ChemFET-Chip wurde mit einem hochoberflächenstabilen Klebstoff in die Metallhülse eingefügt. Da die Hülse hinreichend weit von den beheizten Komponenten der Messkammer entfernt angebracht wurde, konnte von einer maximalen Temperatur deutlich unterhalb von 250°C ausgegangen werden.

Als Klebstoff wurde der keramikgefüllte zweikomponentige Epoxidkleber Duralco 4700 von Polytec PT (<http://www.polytec-pt.de>) ausgewählt. Dieser hat laut Datenblatt eine Verformungstemperatur von 300°C und eine maximale Betriebstemperatur von 315°C .

Wie in Abbildung A.4 dargestellt wurden die Keramikträger mithilfe einer hierfür gefertigten Halterung in die Dichthülsen eingefügt. Auf diesem Wege war eine Positionierung der Hülse mit der nötigen Präzision möglich. Mit einem feinen Spatel konnte der Klebstoff eingefüllt werden. Anschließend wurde in einem luftgespülten Präparationsofen der Klebstoff mit einem gestuften Temperaturprofil über 10 Stunden und bis zu einer Maximaltemperatur von 300°C ausgehärtet. Flüchtige Bestandteile wurden für den gesamten erwarteten Anwendungsbereich durch die hohe Präparationstemperatur weitgehend beseitigt.

Der Klebstoff bietet eine hinreichende Flexibilität, so dass das Risiko eines Brechens des Keramikträgers aufgrund mechanischer Spannungen beim Einschrauben des ChemFETs in die Messkammer verringert wurde. Dennoch barg jede dieser Montagen das Risiko eines Keramikbruchs. Die Klebeverbindung wies zwar nach dem Aushärten keine vollständige Gasdichtheit auf, durch das beständige Durchspülen und den leichten Überdruck der Messkammer gegenüber der Umgebung stellte dies keine Schwierigkeit dar. In Vergleichsmessungen konnte keinerlei Unterschied in der Gaszusammensetzung oder den auf den IR-Proben ablaufenden Oberflächenprozessen ermittelt werden zwischen den Fällen, wenn die Montageöffnung der Messkammer mit einem Blindstopfen geschlossen oder mit einem aufgebauten ChemFET bestückt war.

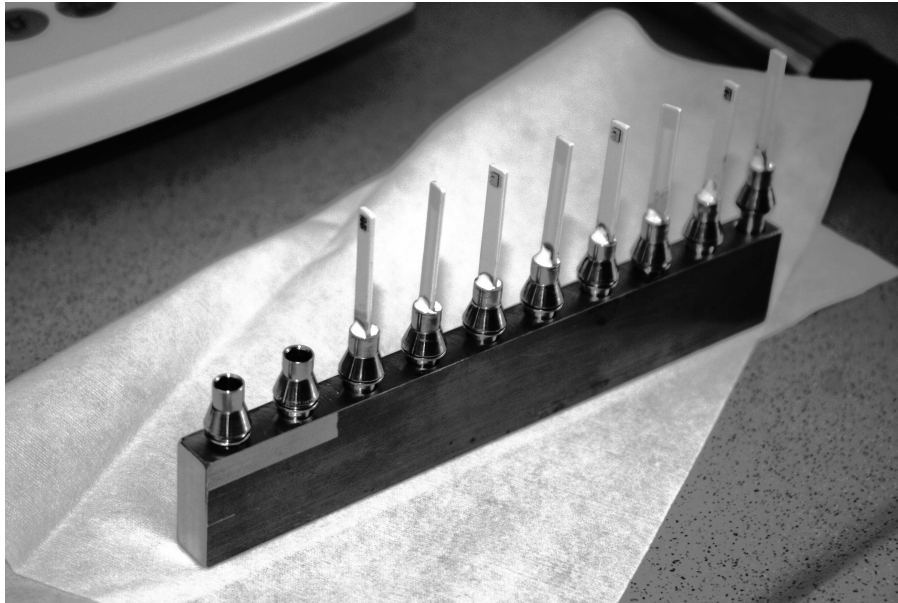


Abbildung A.4: Für die Klebe- und Ausheizschritte gefertigte Probenhalterung. Zu erkennen sind die Metallhülsen mit den Swagelok-Dichtkegeln und die Keramikträger mit am oberen Ende daran angebrachten ChemFET-Chips. Der Klebstoff ist durch seine im ungehärteten Zustand weiße Färbung gut erkennbar.

Angaben zur Konstruktion der Messkammer und weitere Details des Versuchsaufbaus sind im nachfolgenden Anhang B zu finden.

Anhang B

Versuchsaufbauten

B.1 Gesamtsystem

In Abbildung B.1 ist der gesamte Messaufbau (z.T. schematisch) dargestellt: Im PMA50-Modul von Bruker (**1**) ist die PM-IRRAS-Messkammer eingebaut, für die Kontrolle der IR-Phasenmodulation ist der Photo-Elastische Modulator (PEM) und der Lock-In-Amplifier (LIA) (**2**) mit dem PMA50-Modul verbunden. Als IR-Lichtquelle dient ein Vertex 80V von Bruker (**3**), beide Module werden gemeinsam über einen PC (**4**) mit der Bruker-Software OPUS gesteuert. Die Testgase (**5**) werden über einen Massenfluss-Controller von MKS (**6**) einschließlich der zugehörigen Regler dosiert. Ab den Massenflussreglern sind die Gasleitungen beheizt, um Adsorbatansammlung zu vermeiden. Zusammen mit der Temperaturregelung (**7**) der Messkammer und der Gasleitungen werden die Gasflüsse über einen zweiten Computer (**8**) mittels Lab-view gesteuert. Das der PM-IRRAS-Kammer nachgeschaltete Quadrupol-Massenspektrometer (**9**) hat einen weiteren eigenständigen Messcomputer. Die Abluft wird über eine Absaugung (**10**) abgeleitet.

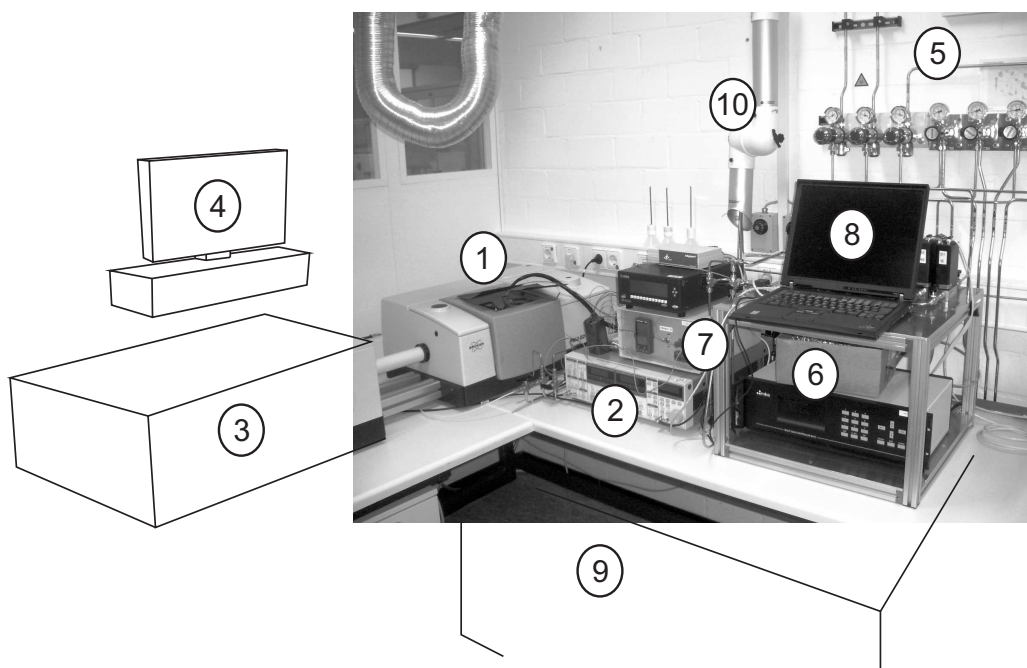


Abbildung B.1: Übersicht des Messaufbaus

B.2 Konstruktion der PM-IRRAS-Messkammer

Die neu konstruierte Messkammer mit großer Probenhalterung für die PM-IRRAS-Proben und der zusätzlichen Einbaumöglichkeit von geträgerten ChemFET-Chips wurde aus V4A-Stahl gefertigt. Dieser besitzt eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber wechselnden korrosiven Gasen bei erhöhten Temperaturen. In den Abbildungen B.2 bis B.15 sind die technischen Konstruktionszeichnungen zu finden. Der beheizbare Probenhalter ist durch eine keramische Schraubverbindung thermisch und elektrisch vom Rest der Messkammer entkoppelt. Die Konstruktionszeichnung ist in Abbildung B.16 dargestellt. Hierzu wurde die mechanisch im ungehärteten Zustand präzise zu bearbeitende Keramik Macor von Corning Incorporated (www.corning.com) verwendet. Nach der mechanischen Bearbeitung wurde dieses Verbindungsteil bei 700°C mehrere Stunden ausgehärtet, wonach das Grundmaterial eine hohe Festigkeit und chemische Inertheit aufwies, sich in den äusseren Abmessungen allerdings (fast) nicht veränderte. Die ins Material geschnittenen Feingewinde waren auch nach dem Aushärten hinreichend präzise. Die vom Hersteller angegebene Zusammensetzung der Keramik ist in Tabelle B.1 angegeben.

		Gewichtsanteil
Siliziumoxid	SiO ₂	46%
Magnesiumoxid	MgO	17%
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	16%
Kaliumoxid	K ₂ O	10%
Boroxid	B ₂ O ₃	7%
Fluor	F	4%

Tabelle B.1: Zusammensetzung der Keramik „Macor“ von Corning

Zur Abdichtung der Messkammer kamen drei Dichtmaterialien zum Einsatz. Die Macor-Verbindung wurde mit 0,1 mm dicker SIGRAFLEX-Kohlenstoffolie von SGL Group - The Carbon Company (www.sglgroup.com) abgedichtet. Deren Graphitfolie Typ Z der höchsten Reinheitsstufe „nuclear grade“ besitzt einen sehr geringen Veraschungswert von $\leq 0,15\%$ und gewährleistet eine gute Gasdichtheit, sobald ausreichender Anpressdruck der Einzelkomponenten gewährleistet ist. Die Verschraubung wurde dahingehend entsprechend ausgelegt.

Der Kammerdeckel musste zu jedem Probentausch abgenommen werden. Darum musste die Abdichtung des Probendeckels gegenüber der Probenkammer dieser zusätzlichen mechanischen Belastung standhalten. Hierzu kam eine metallverstärkte Graphitdichtung novaphit SSTC von Frenzelit (www.frenzelit.com) zum Einsatz.

Die IR-Fenster aus Kaliumbromid (KBr) wurden durch hochtemperaturstabile Dichtungsringe von Trelleborg (www.trelleborg.com) abgedichtet. Deren Isolast-Perfluoroelastomer-O-Ringe sind auf eine Maximaltemperatur von 325°C ausgelegt.

Im Probenhalter wurde eine kompakte 230 V-Heizpatrone von Türk+Hillinger mit 100 W Heizleistung eingebaut (www.tuerk-hillinger.de). Die Temperatur der Heizpatrone wurde über ein integriertes Thermoelement überwacht. Zur Regelung der Probentemperatur wurde ein zweites Thermoelement direkt neben der Probenoberfläche in einer der Spannbacken des Probenhalters integriert.

In Abbildung B.17 sind Detailaufnahmen der einzelnen Komponenten der Messkammer dargestellt.

© Robert Bosch GmbH. Alle Rechte vorbehalten. Nachdruck, Vervielfältigung und Verbreitung, auch auszugsweise, ist ohne schriftliche Genehmigung Robert Bosch Group. All rights reserved. Reproduction, translation, distribution, or publication in any form or by any means electronic or mechanical, including photocopying, recording, or by any information storage and retrieval system, is prohibited without written permission from Robert Bosch Group.

Obj. / Objekt	20110830	DJ/DZE			
01 Material	20110829	DJ/DZE			CRAA/RS1
02 Ersatzteile	20110510	DJ/DZE			CRAA/RS1
03 Component	VVYMAGD	Downdr.	Checked/Gr.	Revised / Rsp.	Revised / Rsp.
					Date / Datum: 11.09.2011
					Revised / Rsp. No.:
					Part No. / Teil-Nr.:
					Sheet No. / Blatt-Nr.:

Part No. / Teil-Nr.	Part Name / Teil-Name	Plant / Werke	Material Group / Materialgruppe	Material Code / Materialcode	Material Code 2nd / Materialcode 2nd	Material Code 3rd / Materialcode 3rd	Plant / Werke
N256B-1	EWZ 0444BCR000	PE					001 02 AZ

Abbildung B.2: Konstruktionszeichnung der Messkammer (1/15): Explosionsansichten

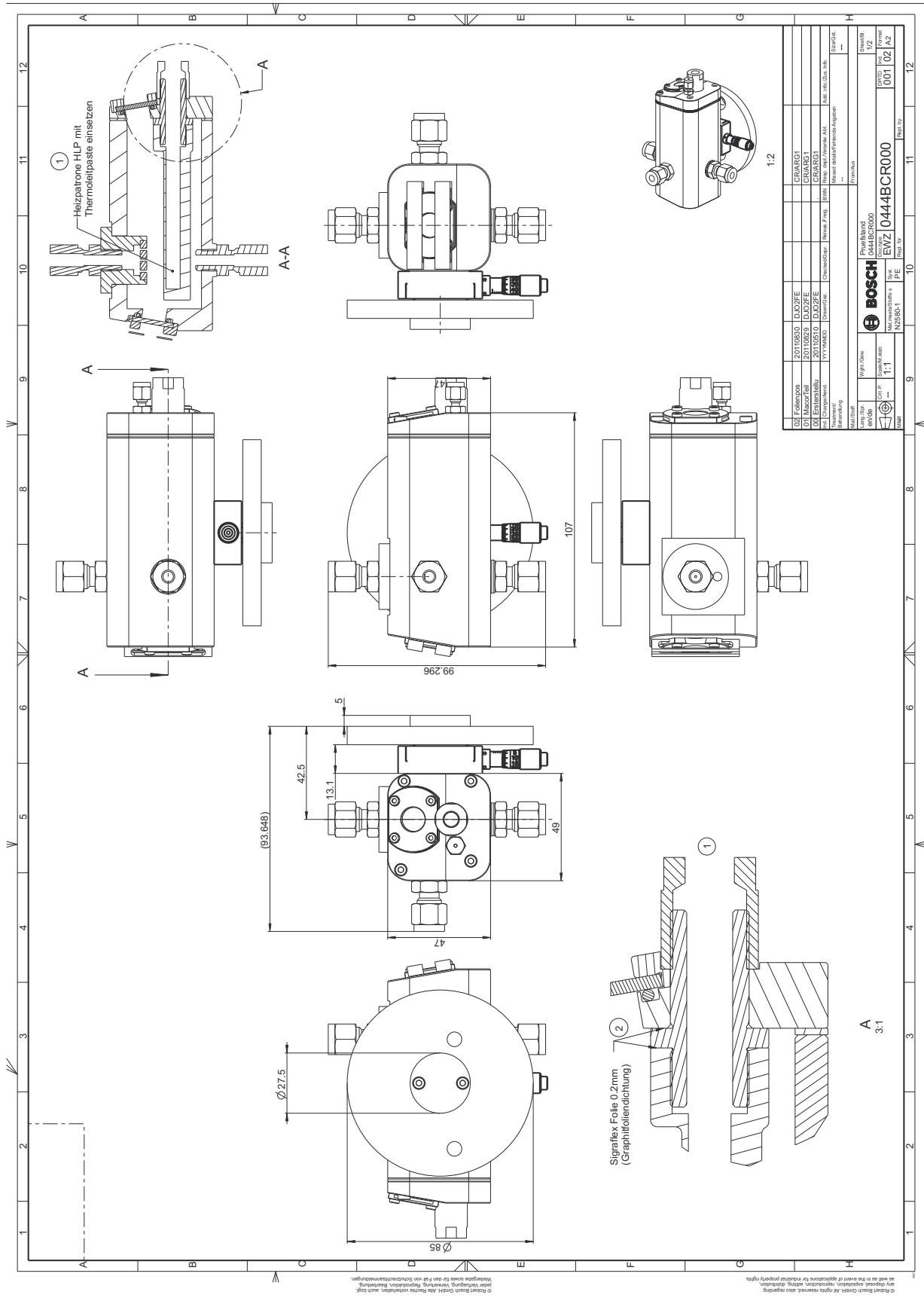


Abbildung B.3: Konstruktionszeichnung der Messkammer (2/15): Montageskizzen

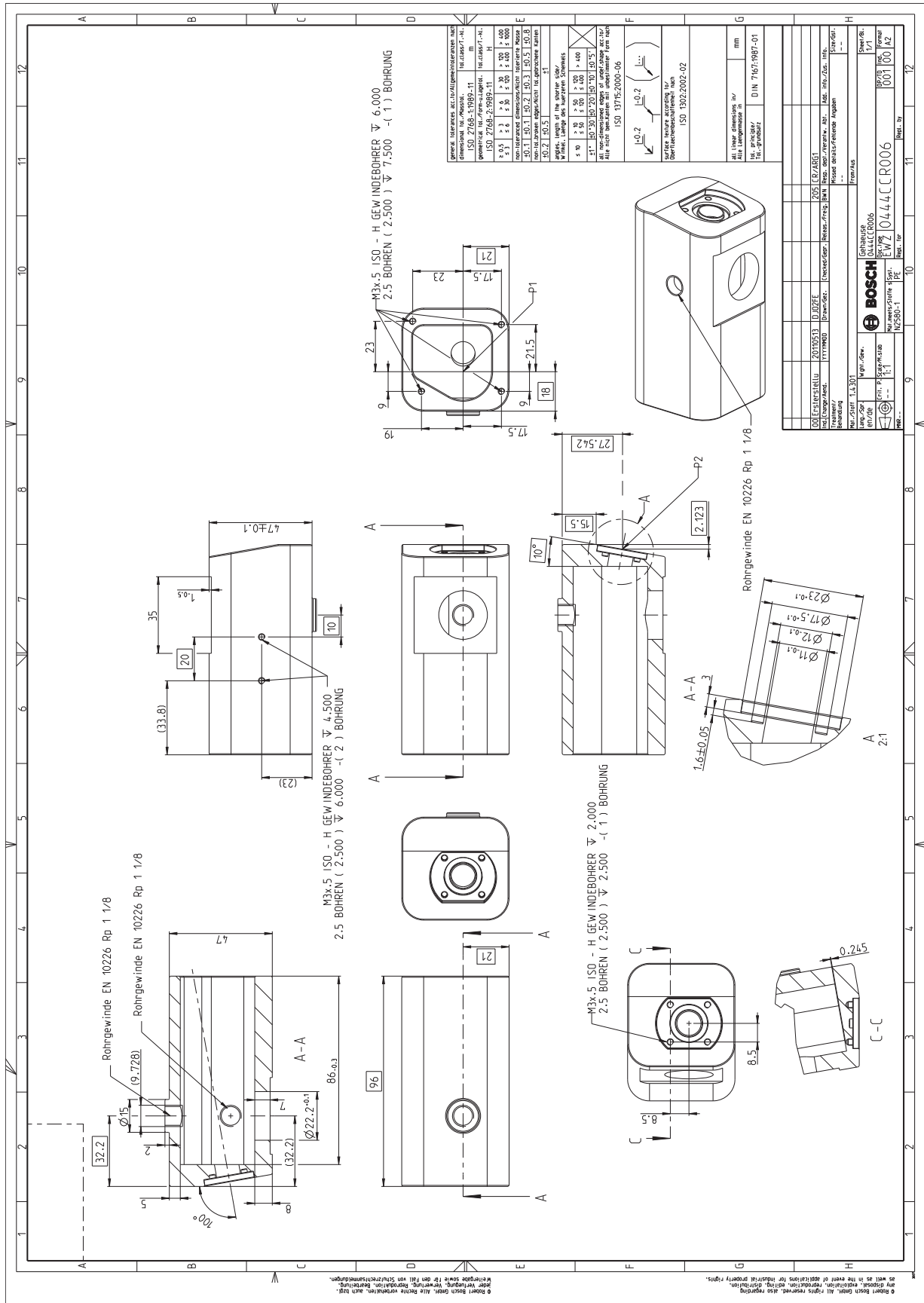


Abbildung B.4: Konstruktionszeichnung der Messkammer (3/15): Kammerkörper

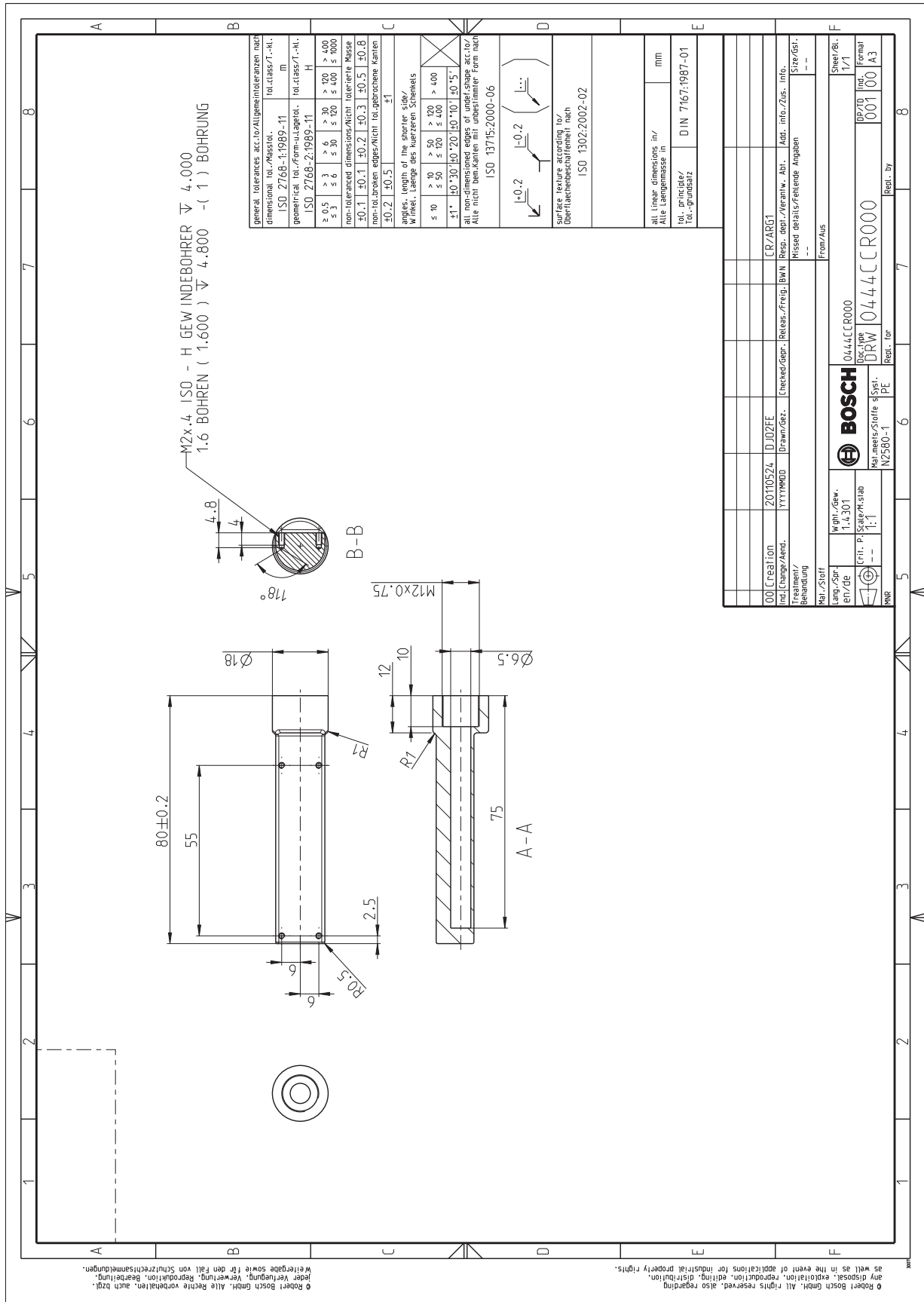


Abbildung B.5: Konstruktionszeichnung der Messkammer (4/15): Probenhalter

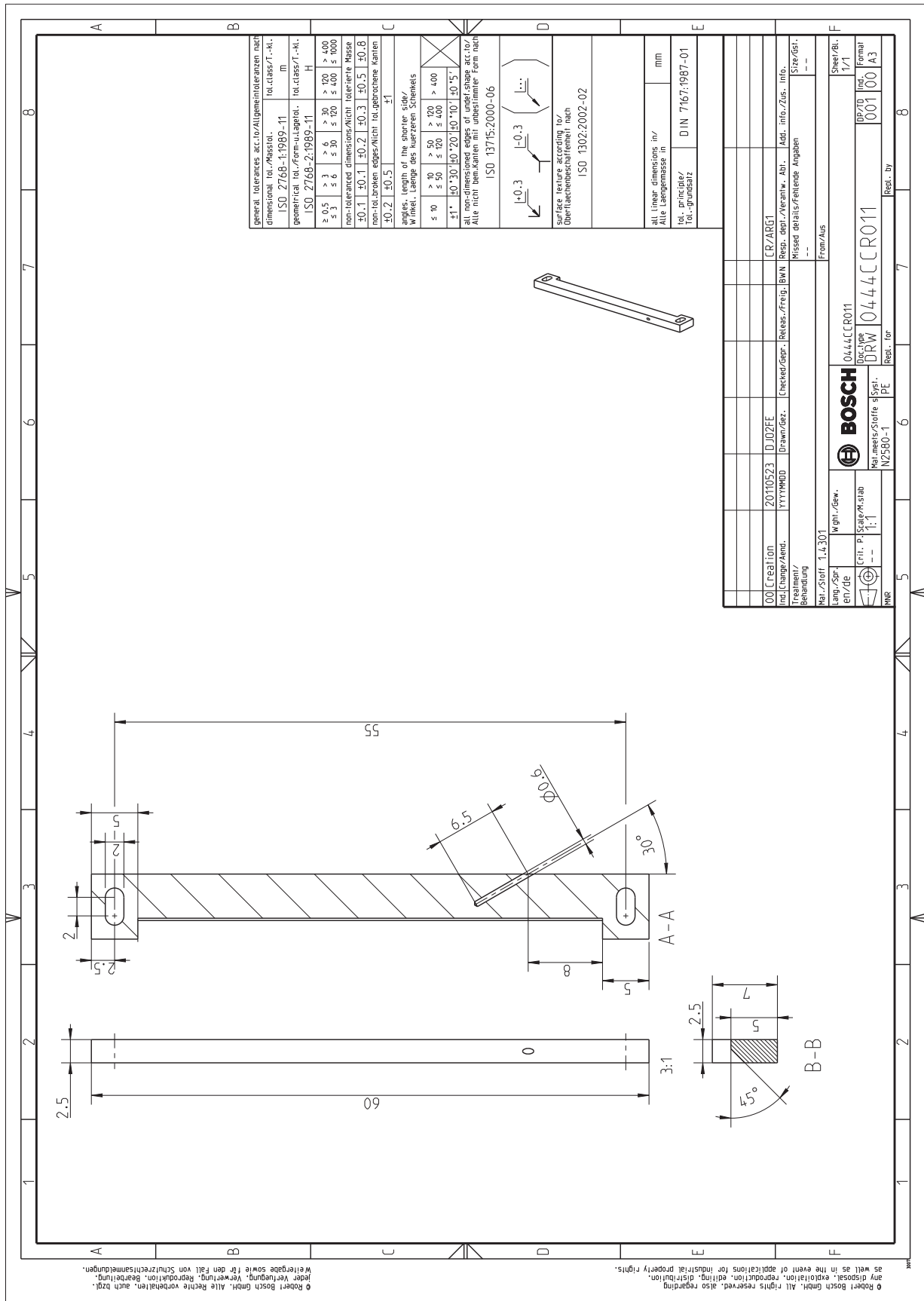


Abbildung B.6: Konstruktionszeichnung der Messkammer (5/15): Spannbacken des Probenhalters

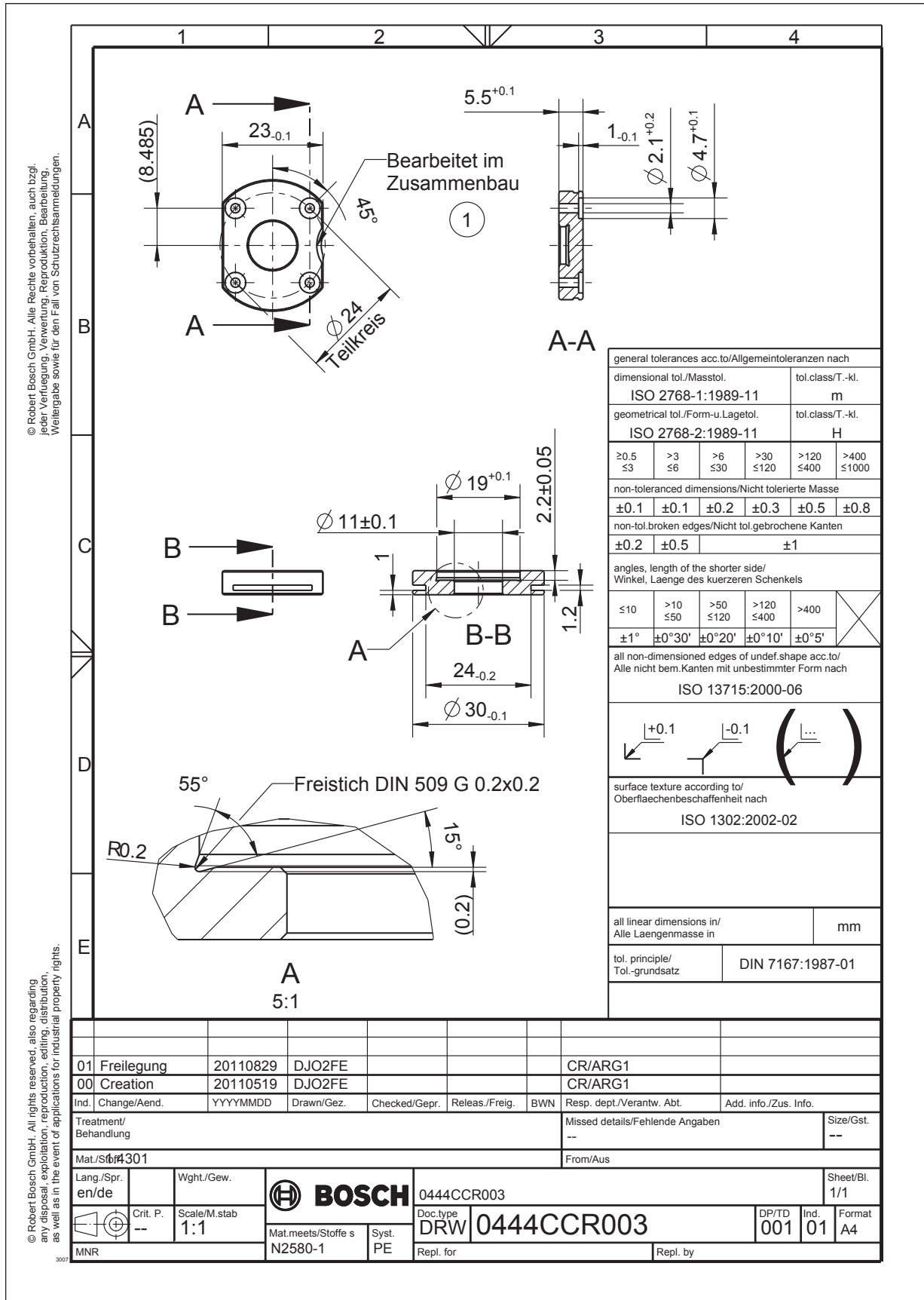


Abbildung B.8: Konstruktionszeichnung der Messkammer (7/15): Halterungen der IR-Fenster

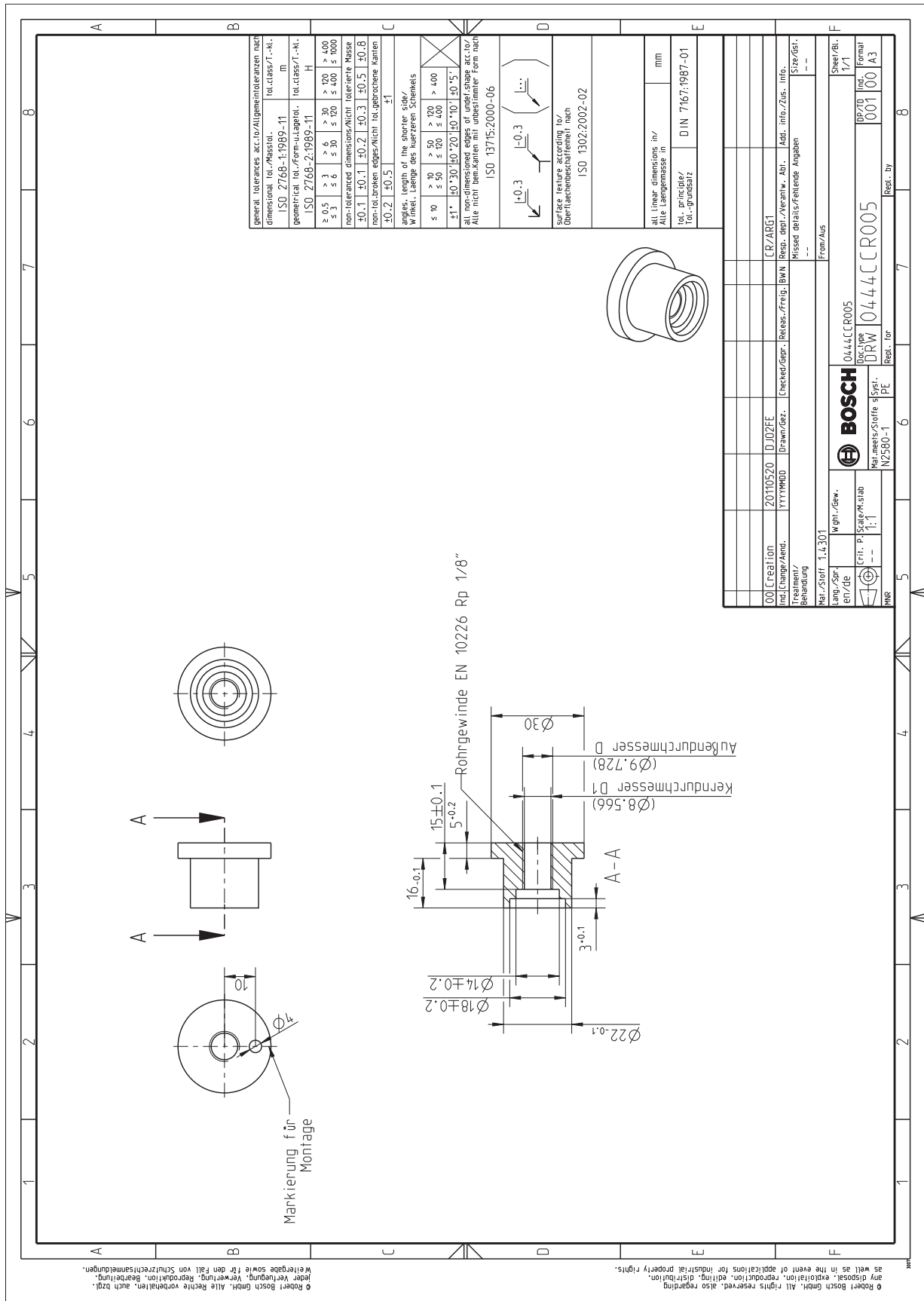


Abbildung B.9: Konstruktionszeichnung der Messkammer (8/15): Halterung für ChemFET-Montage

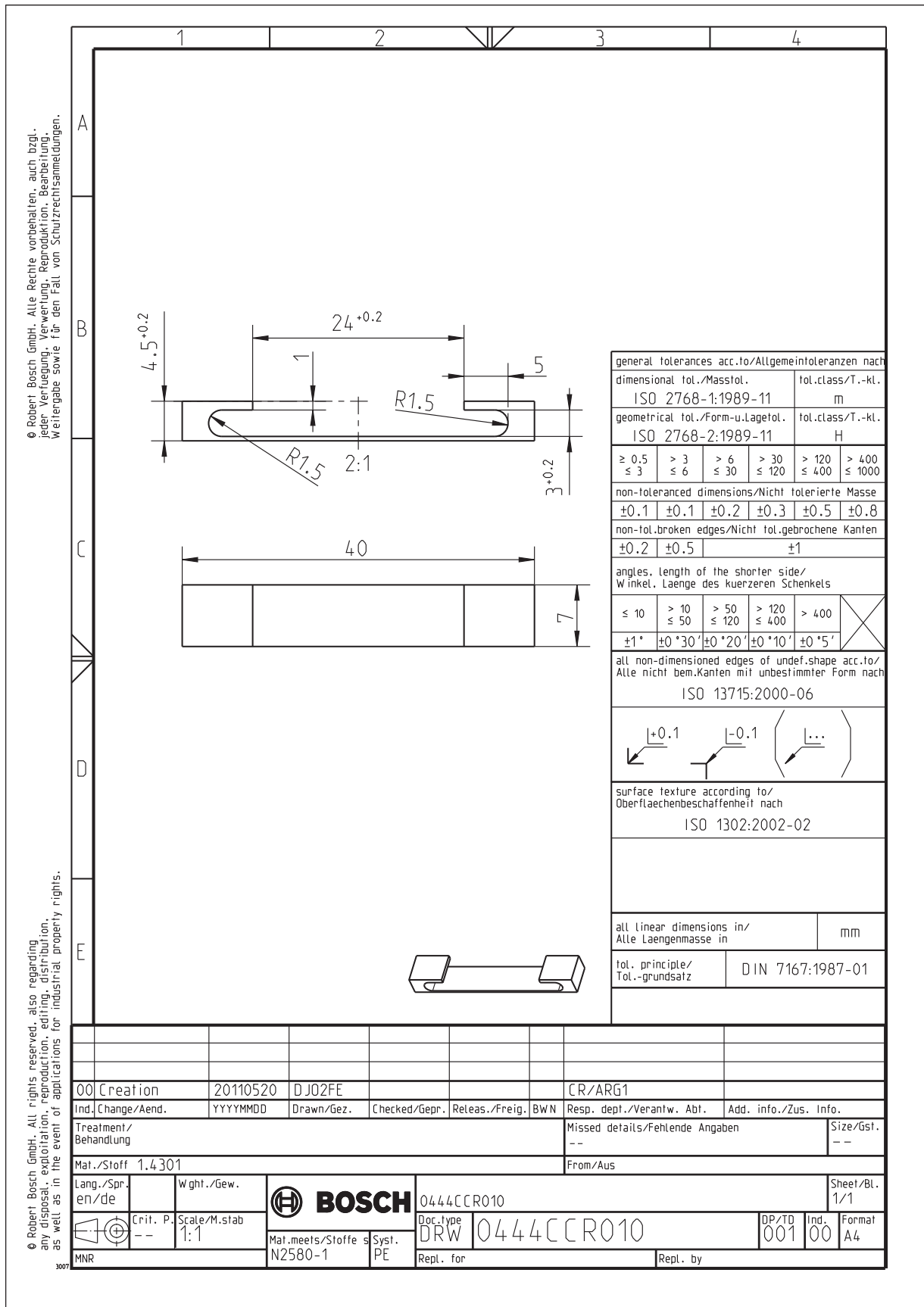


Abbildung B.10: Konstruktionszeichnung der Messkammer (9/15): Blenden der IR-Fenster

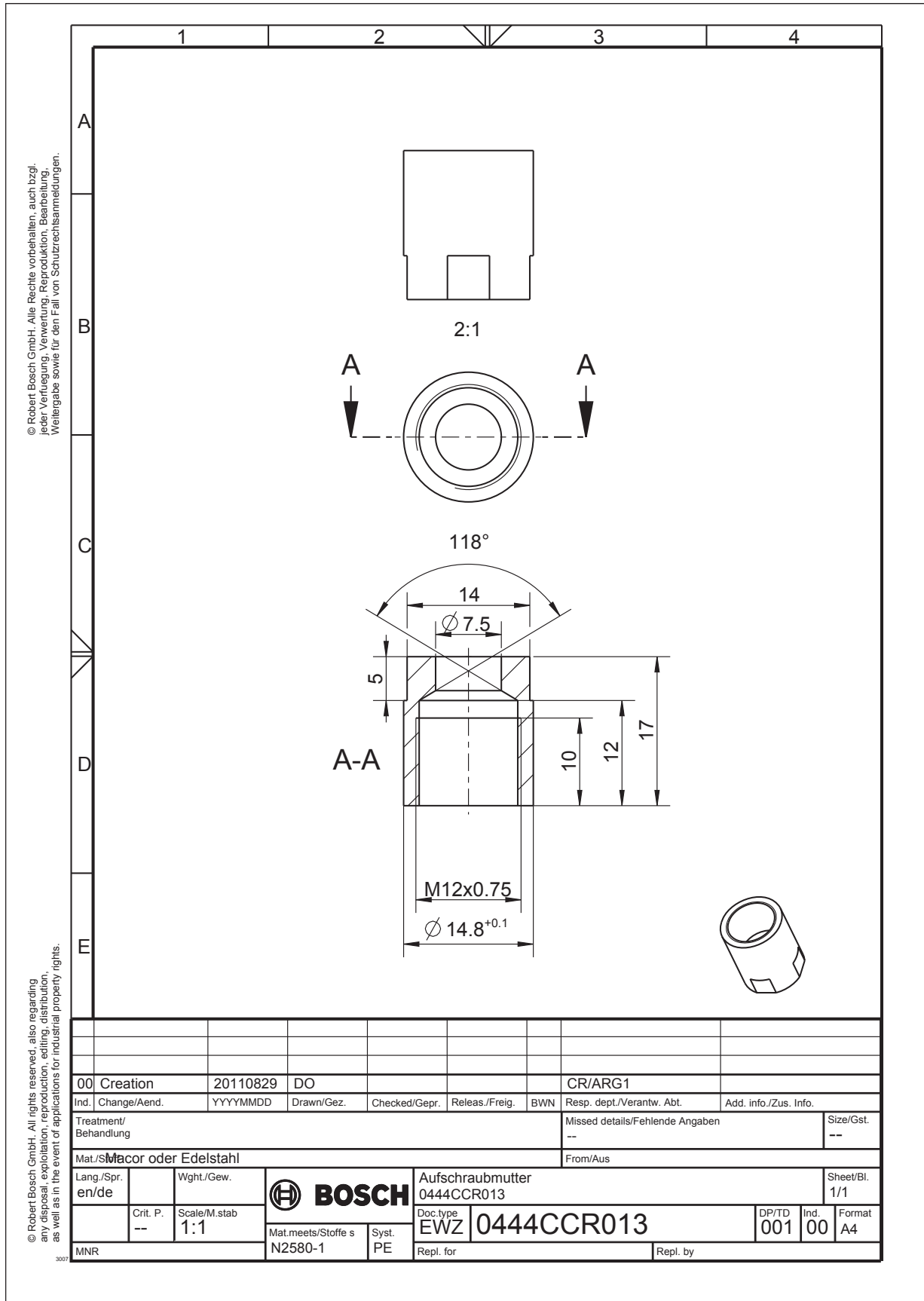


Abbildung B.11: Konstruktionszeichnung der Messkammer (10/15): Überwurfschraube des Probenhalters

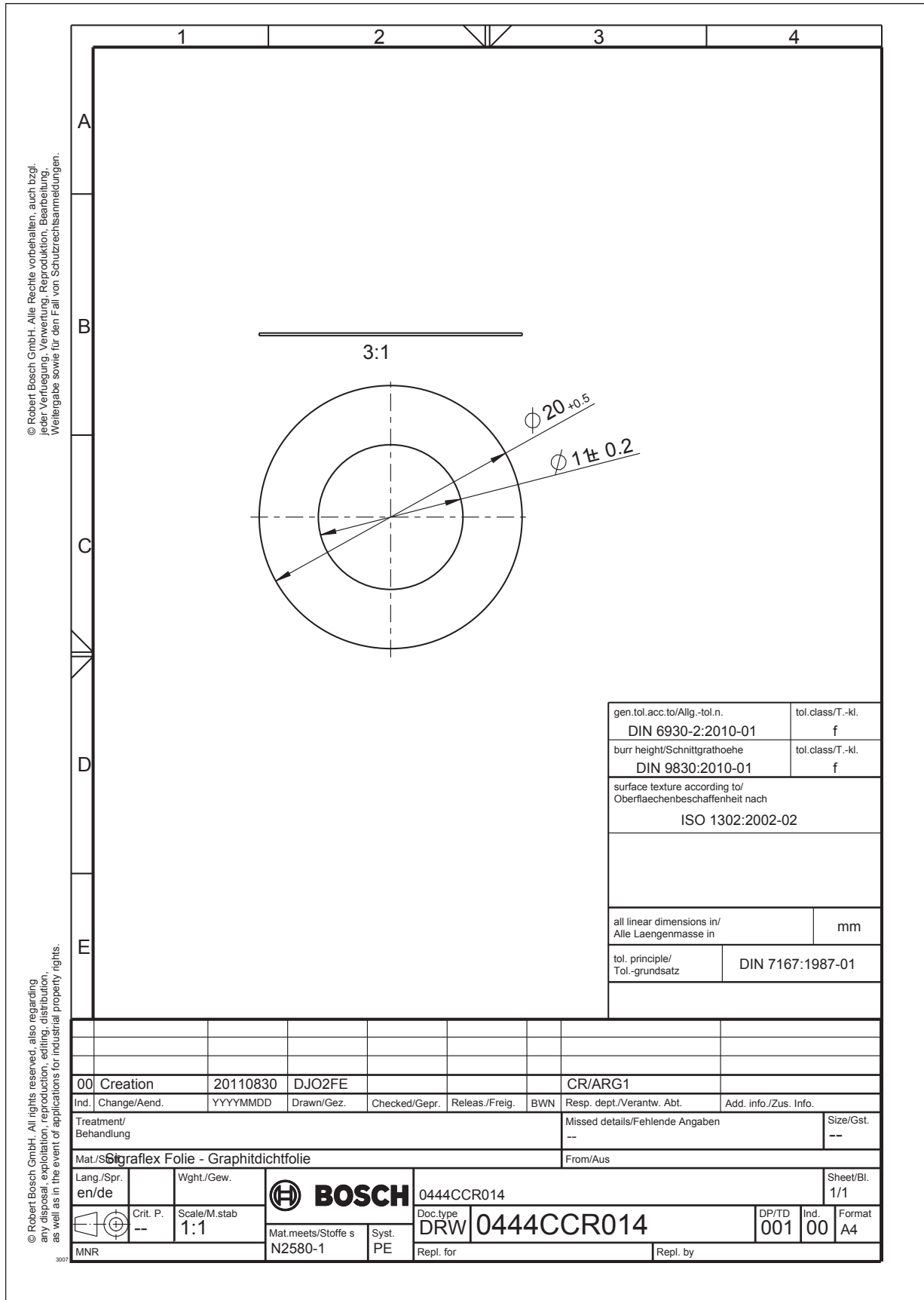


Abbildung B.12: Konstruktionszeichnung der Messkammer (11/15): Graphit-Dichtscheiben

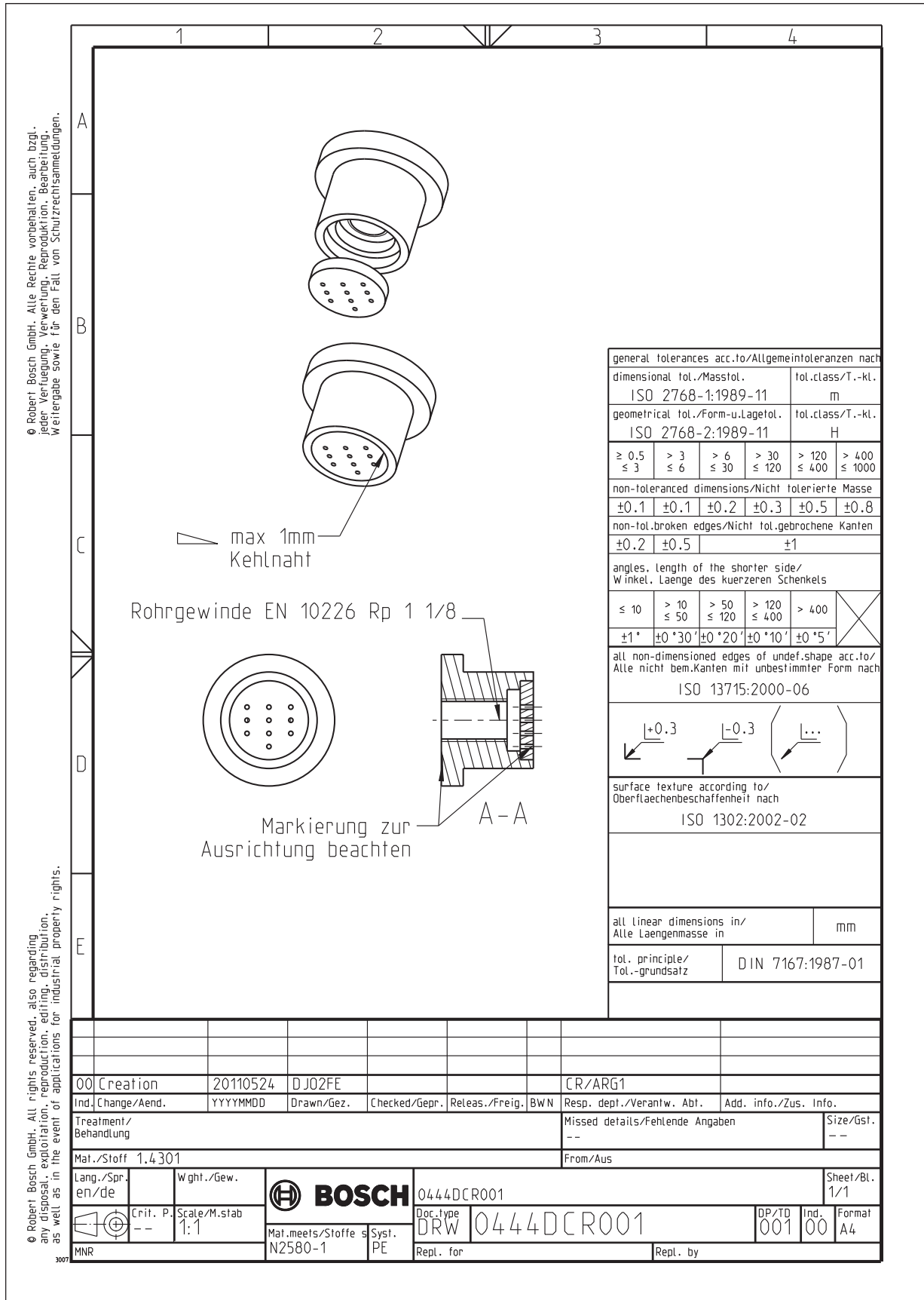


Abbildung B.13: Konstruktionszeichnung der Messkammer (12/15): verwirbelnder Gaseinlass

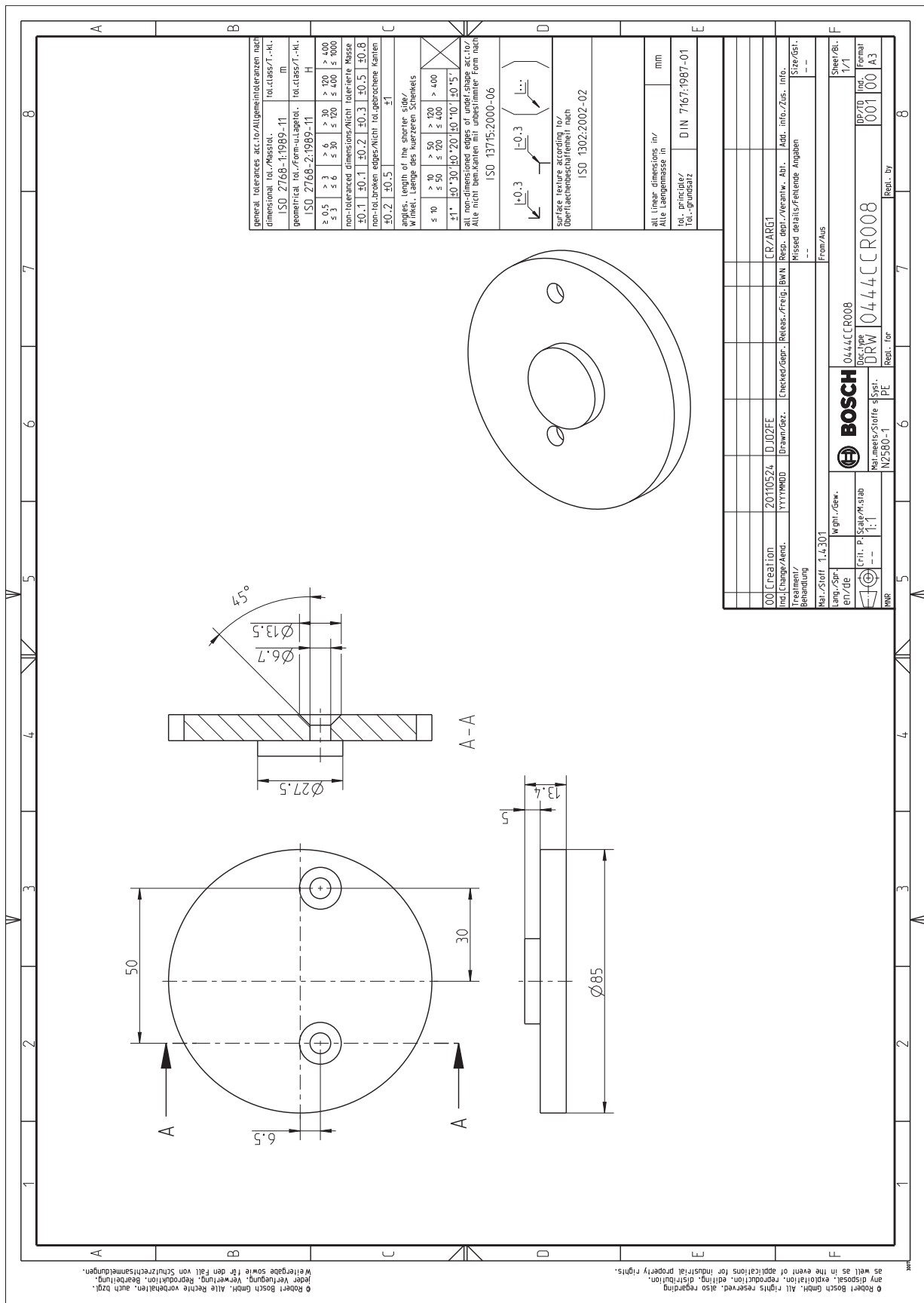


Abbildung B.14: Konstruktionszeichnung der PM-IRRAS-Messkammer (13/15): Adapterplatte zur Befestigung im PMA50-Modul

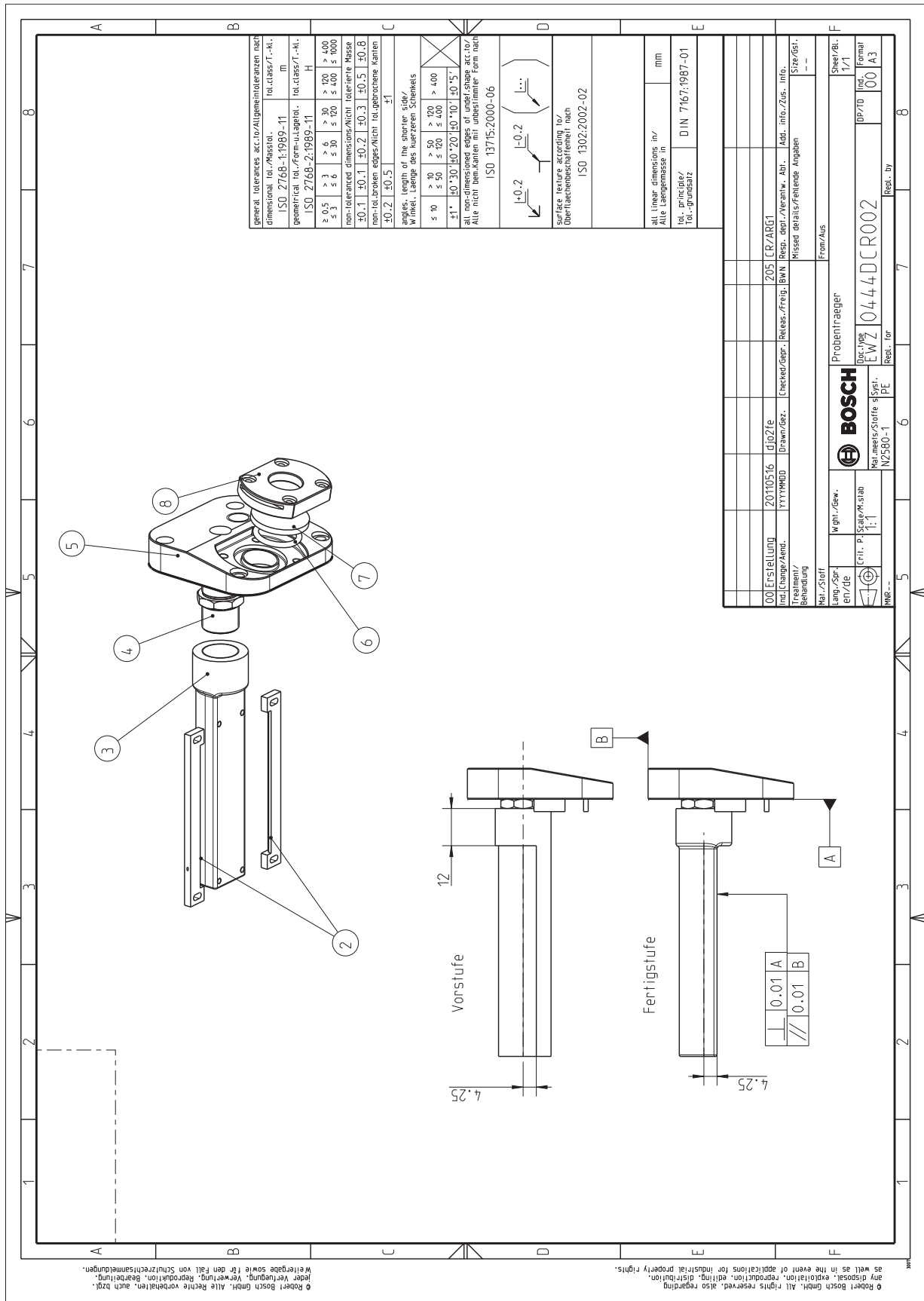


Abbildung B.15: Konstruktionszeichnung der PM-IRRAS-Messkammer (14/15): Montage von Probenhalter und IR-Fenster am Kammerdeckel

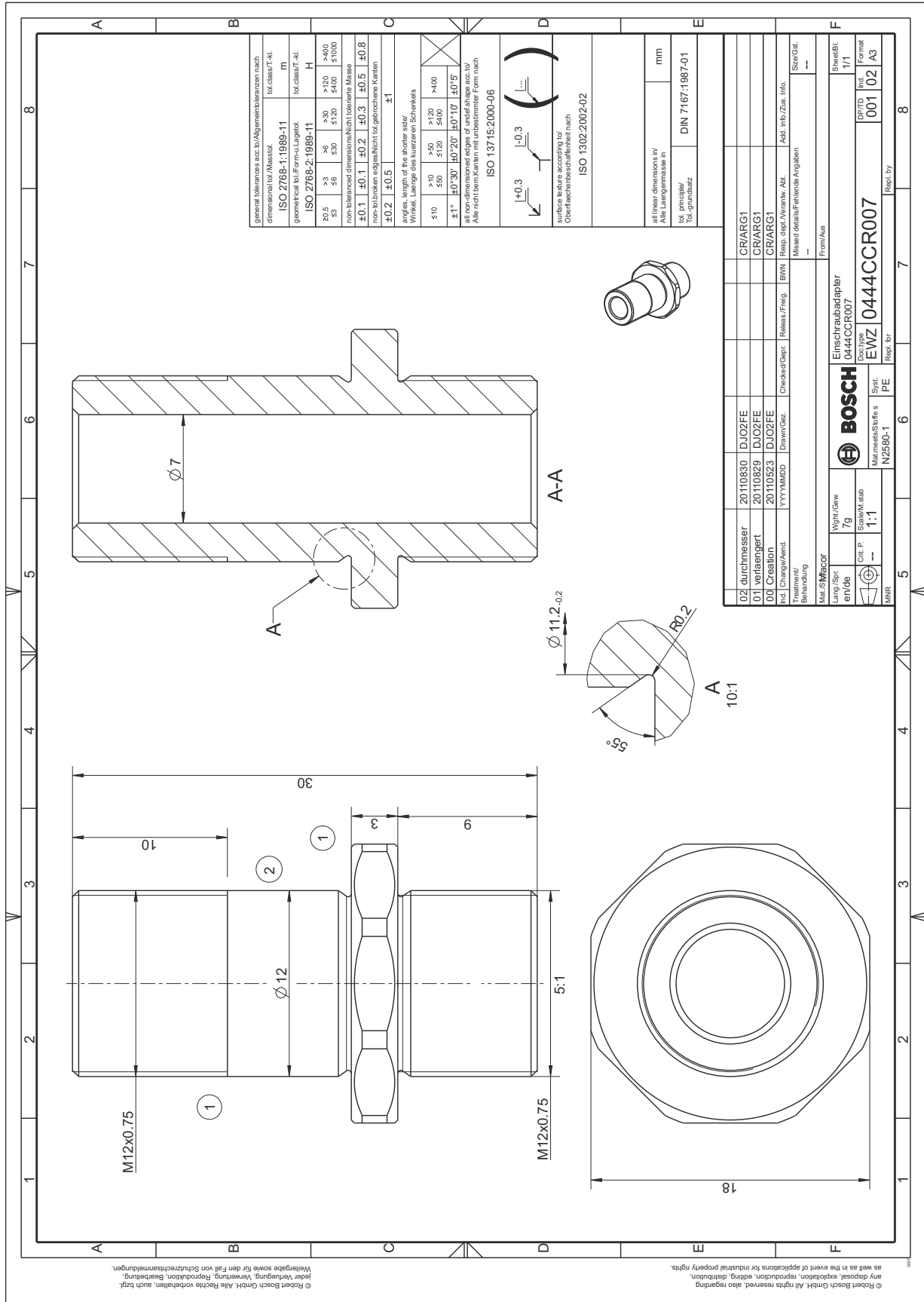


Abbildung B.16: Konstruktionszeichnung der PM-IRRAS-Messkammer (15/15): Macor-Verbindung des Probenhalters mit dem Kammerdeckel



Abbildung B.17: Gefertigte Komponenten der Messkammer.

Links, von oben nach unten: Kammerkörper, Justierschlitten auf Adapterplatte, Macor-Verbindung am Probenhalter mit Graphitdichtung, Übersicht über die Einzelkomponenten.

Rechts, von oben nach unten: Kammerdeckel, Blenden der IR-Fenster, Probenhalter mit danebenliegenden Spannbacken, zusammengesetzte Messkammer.

B.3 Gaszuführungen und Ansteuerung

Alle Gasleitungen wurden aus Swagelok-Komponenten aufgebaut und bestanden aus einem V4A-ähnlichen Edelstahl. Vor und hinter den in Abbildung B.18 dargestellten MKS-Massenflussreglern wurden Kugelsperrhähne ein alle Leitungen eingebaut, um mögliche Leckagen der geschlossenen Massenflussregler zu vermeiden. Bei offenen Kugelsperrhähnen zeigte lediglich der H₂-Regler eine nachweisbare Leckrate. Hierdurch lag bei geschlossenem Regler und geöffneten Hähnen bei einem Gesamtfluss von 100 sccm eine H₂-Konzentration von ca. 65 ppm vor. Die anfänglich verwendeten Standard-Kugelsperrhähne waren mit siliconöhlhaltigem Schmiermittel versehen, wodurch es zur SiO₂-Kontamination von Proben kam. In einer Überarbeitung des Aufbaus wurden diese Hähne durch eine speziell ungeschmierte Variante ersetzt, alle Leitungen getauscht und die Messkammer demontiert und gereinigt. Anschließend ließ sich zwar noch eine geringfügige SiO₂-Kontamination festgestellt, deren Ursache in den im Gebäude vorhandenen Gaszuleitungen zu suchen ist. Der Einfluss dieser SiO₂-Spuren auf die beobachteten Oberflächeneffekte wird als vernachlässigbar angenommen.

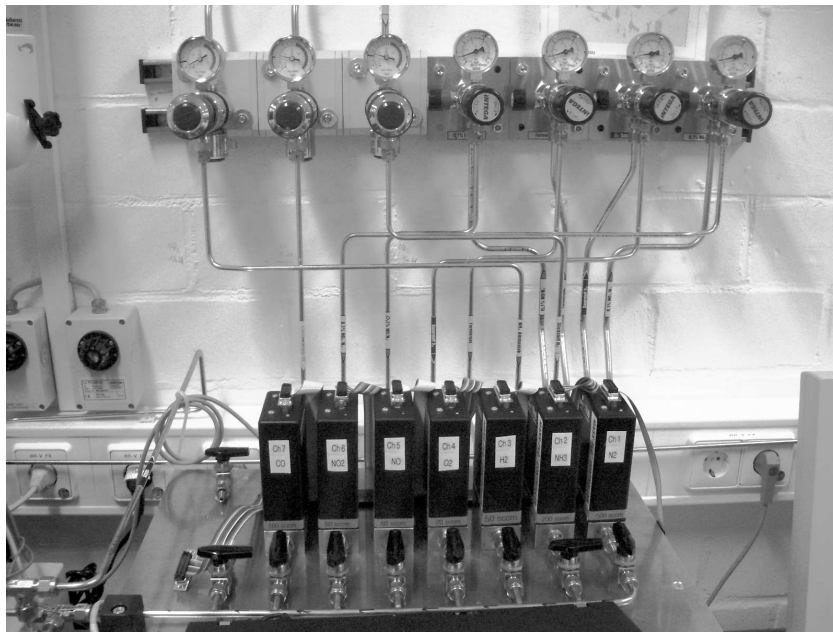


Abbildung B.18: Aufbau der Gasmisch-Armatur. An der Wand sind die Druckminderer zu sehen, auf dem Podest im Vordergrund stehen die Massenflussregler mit Kugelsperrhähnen.

Die PM-IRRAS-Messkammer war einschließlich der dafür benötigten Gaszuleitungen im PMA50-Modul installiert. Für die unmittelbar zur Messkammer führenden Gaszuleitungen wurden aus Installationsgründen möglichst geringe Rohrdurchmesser benötigt. Hierbei musste darauf geachtet werden, dass der durch die Zu- bzw. Ableitung verursachte Staudruck vernachlässigbar gering blieb, so dass weiterhin im Wesentlichen von Raumdruck ausgegangen werden konnte. Ein leichter Überdruck von ca. 1 – 10 mbar erschien ideal, da dieser zum einen als hinreichend gering angesehen werden konnte, andererseits einer besseren Kontaminationsvermeidung durch Umgebungsgas zuträglich war. Es wurde ein Durchmesser von 1,5 mm gewählt, die Zu- und die Ableitung hatten jeweils eine Länge von ca. 50 cm. In Abbildung B.19 sind Druckmessungen in Abhängigkeit vom Gesamtfluss dargestellt, diese wurden mit einem simplen wassergefüllten Steigrohr durchgeführt, das mit einem T-Stück vor der jeweiligen dünnen Gasleitung angebracht wurde. Bei dem hier üblicherweise verwendeten Gasfluss von 100 sccm ist der Staudruck für die Katalyse vernachlässigbar, es kann davon ausgegangen werden, dass der in der Messkammer

herrschende Druck nicht von den Gasleitungen beeinträchtigt wurde.

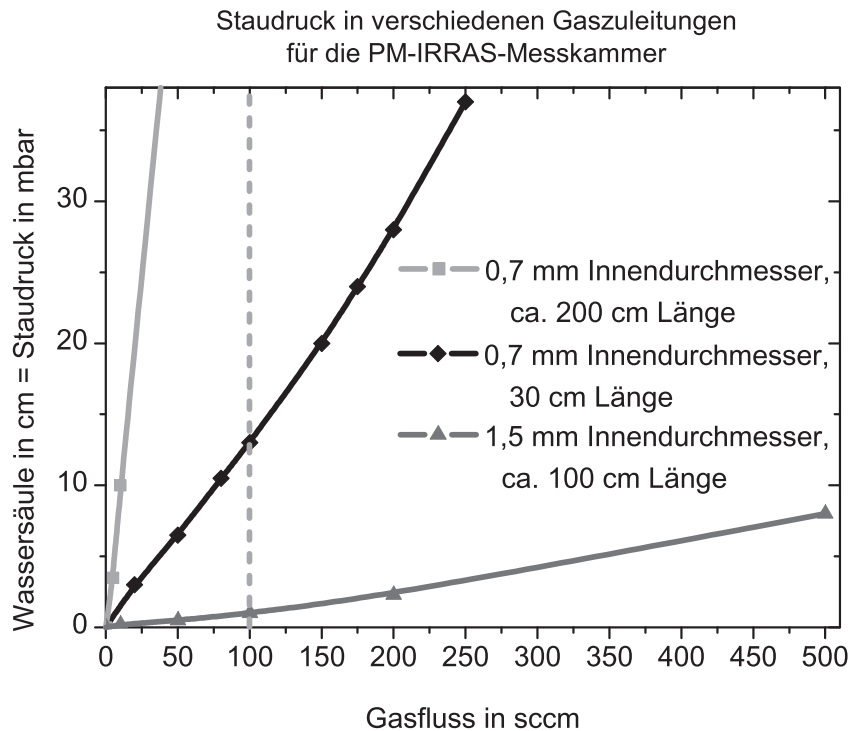


Abbildung B.19: Bestimmung des durch Gasleitungen verschiedenen Innendurchmessers verursachten Staudrucks in Abhängigkeit vom Gesamtfluss. Bei 100 sccm ist die 1,5 mm-Leitung unkritisch.

Zur Reduzierung der Spülzeiten und damit verbunden zur Verbesserung der Systemreinheit werden in ähnlichen Aufbauten zuweilen eine downstream nachgeschaltete Vakuumpumpe verwendet. Im vorliegenden Aufbau wurde keine derartige Vakuumpumpe eingeplant. Es wurde abgeschätzt, dass ein Unterdrucksystem bei den verwendeten Messkammern ggf. zu Gaseinbrüchen und damit verbunden größerer Kontamination durch Umgebungsluft hätte führen können. Stattdessen wurden entsprechend längere Spülzeiten in Kauf genommen. Auf 70°C beheizte Gasleitungen verminderten die Gasadsorption an den Rohrwänden.

Auch zwischen den Messungen lag i.d.R. ein stetiger Gasfluss von 20 sccm an, um Kontaminationen aus der Abluft-Abführung oder durch sonstige potenzielle Undichtheiten zu vermeiden.

B.4 Quadrupol-Massenspektrometer

In Abbildung B.20 ist der Aufbau des Massenspektrometers dargestellt. Dieses wurde über eine differentiell gepumpte Vorstufe entsprechend der Skizze hinter der PM-IRRAS-Kammer in den Gasfluss integriert.

(1): RF-Generator; (2): QMS und Elektronenmultiplier; (3): Gaseinlass, Heißkathoden-Druckmessröhre und Sichtfenster; (4): Turbomolekularpumpe Pfeiffer HighPace 80; (5): Balgzugschieber; (6): Luftfilter zur Drehschieberpumpe; (7): Steuergerät zur Turbomolekularpumpe; (8): Steuergerät zur Heißkathodenröhre; (9): Steuergerät zum Quadrupolmassenspektrometer; (10): QMS, Glühfilamente und Einlass am unteren Ende; (11): Kapillare Gaszuleitung bis direkt zu den Filamenten; (12): Druckmessgerät; (13): IR-Messkammer; (14): Balgventil; (15): Filter; (16): Balgzugschieber und Zugang zur Turbomolekularpumpe. Nach erfolgreichem Test wurde der Aufbau um 90° rotiert unter dem Tisch des IR-Spektrometers installiert, um kurze Weglängen zu gewährleisten.

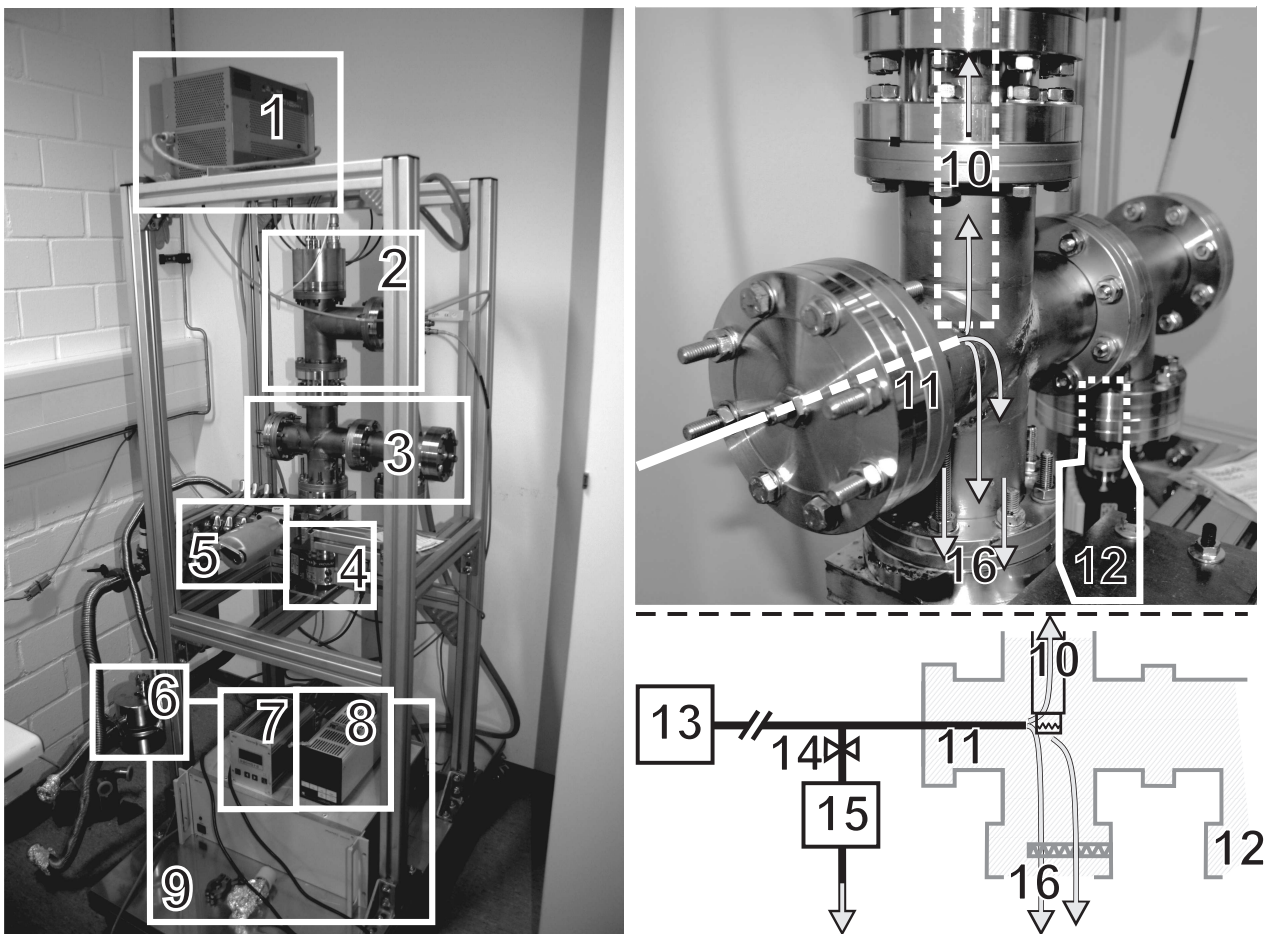


Abbildung B.20: Aufbau des Quadrupol-Massenspektrometers.

B.5 Begleitinformationen zur IR-Spektroskopie

Die PM-IRRAS-Messungen wurden mit einer Kombination aus dem FTIR-Modul Vertex 80V als IR-Lichtquelle und dem Zusatzmodul PMA50 (beide von Bruker) durchgeführt. Das PMA50-Modul beinhaltet einen photoelastischen Modulator (PEM), der als optische Komponente aus einem ZnSe-Kristall besteht und über eine zusätzliche externe Elektronik kontrolliert wird. Nach Reflektion auf der in der Messkammer angebrachten Probe wird der IR-Strahl in einem MCT-Detektor mit einem Spektralbereich von $12000 - 850 \text{ cm}^{-1}$ aufgefangen, der mit Flüssigstickstoff auf seine Arbeitstemperatur abgekühlt werden muss. Das Signal des Detektors wird über einen extern positionierten Lock-In Amplifier (LIA) mit dem PEM synchronisiert.

Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben muss die durch die Überlagerung mit der LIA-Frequenz im Spektrum enthaltene Besselfunktion durch Division mit einem Referenzspektrum aus dem PM-IRRAS-Signal entfernt werden.

In den Spektren trat im Bereich um ca. 1350 cm^{-1} eine störende, starke Absorptionsbande auf. Als Ursache dieser Bande konnte sich auf den IR-Fenstern anlagerndes Nitrat (NO_3) identifiziert werden. Dies ließ sich sowohl auf den in der vorliegenden Arbeit vorwiegend verwendeten KBr-Fensterscheiben feststellen, als auch auf den anfangs in der kompakten Messkammer verwendeten CaF-Fensterscheiben. In Abbildung B.21 sind Transmissionsspektren dieser Fenster dargestellt.

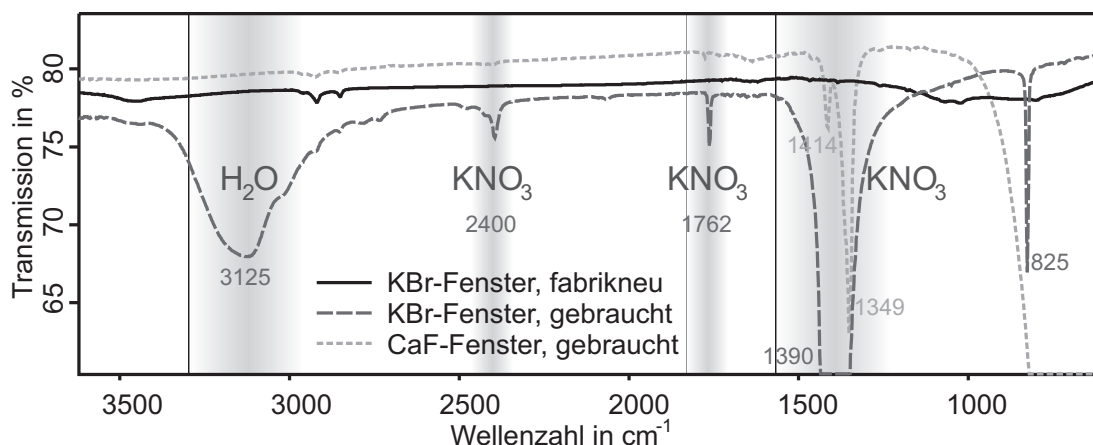


Abbildung B.21: Transmissionsspektren mit den Nitrat-Absorptionsbanden von über längere Zeit verwendeten KBr- und CaF-Fenstern. Zum Vergleich ist zusätzlich das Transmissionsspektrum eines neuen KBr-Fensters ohne Nitratbelag dargestellt.

In Abbildung B.22 sind Aufnahmen des Nitratbelags dargestellt, die mittels eines optischen Mikroskops und eines Rasterelektronenmikroskops aufgenommen wurden. Auch in EDS-Messungen konnte der Belag auf beiden Fensterarten als Nitrat identifiziert werden. Diese Schicht dürfte eine Ursache dafür sein, dass in verschiedenen Publikationen die Beobachtung von IR-aktivem Adsorbat in diesem Spektralbereich nur schwer möglich war, und in anderen z.T. sehr unterschiedliche Banden den (ggf. irrtümlich) beobachteten IR-Banden dieses Spektralbereichs zugeschrieben wurden.

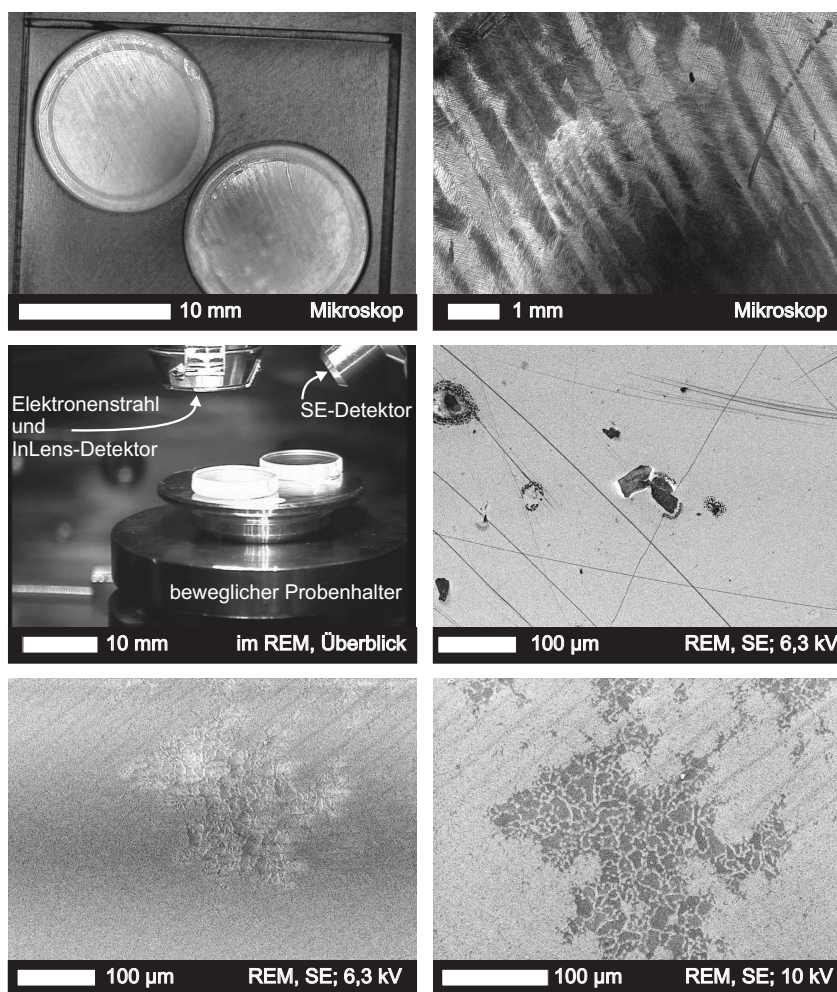


Abbildung B.22: Nitratbelag der für die PM-IRRAS-Messungen verwendeten IR-Fenster in optischen Mikroskopaufnahmen und in REM-Aufnahmen.

Anhang C

Liste der verwendeten Abkürzungen

- AES** Augerelektronenspektroskopie
- AFM** Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
- ATR** Abgeschwächte Totalreflektions-Spektroskopie
- BET** Brunauer-Emmett-Teller-Oberflächenmessung
- ChemFET** Chemo-sensitiver Feldeffekttransistor
- DFT** Dichtefunktionaltheorie
- DPF** Dieselpartikelfilter
- DRIFTS** Diffuse Reflektions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie
- FET** Feldeffekttransistor
- FIM** Feldionisationsmikroskopie
- FTIR** Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie
- IRRAS** Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie
- LEED** Niederenergie-Elektronenbeugung (Low Energy Electron Diffraction)
- LIA** Lock-In Amplifier
- MISFET** Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor
- ML** Monolage
- MOSFET** Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
- MS** Massenspektrometrie
- NEFZ** Neuer Europäischer Fahrzyklus
- NKW** Nutzkraftwagen
- OBD** On-Board-Diagnose
- PEM** Photoelastischer Modulator
- PM-IRRAS** Polarisationsmodulierte Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie
- ppm** parts per million ($1 \cdot 10^{-6}$)

ppb parts per billion ($1 \cdot 10^{-9}$)

QMS Quadrupol-Massenspektrometer

REM Rasterelektronenmikroskopie

SCR Selective Catalytic Reduction

SERS Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy)

SFG Summenfrequenzgenerations-Spektroskopie

SIMS Sekundärionenmassenspektroskopie

STM Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy)

TEM Transmissionselektronenmikroskopie

TGA Thermogravimetrische Analyse

ToF-SIMS Time-of-Flight-Sekundärionenmassenspektroskopie

TPD Temperatur-Programmierte Desorption

UHV Ultrahochvakuum

XPS Röntgen(X-ray)-Photoelektronen-Spektroskopie

Anhang D

Liste der verwendeten Formelzeichen und Symbole

A Fläche

a_{1-3} Parameter zur Modellierung des Adsorptionsverhaltens nach Langmuir bzw. Tempkin

α_T Abhängigkeit der Adsorptionseenthalpie von Θ

b Porenbreite im Gatemetall

C Kapazität

C_s, C_p Gesamtantwort des optoelektronischen Setups für s - bzw. p -Polarisation

$c(X)$ Konzentration des Gases X

c_i Konzentration der Spezies i

d Kanalhöhe bzw. Dicke

d_{Dipol} Dipollänge

D Beitrag der Dipolschicht zur Austrittsarbeit

D_i Diffusionskoeffizient der Spezies i

\vec{E} Elektrisches Feld

$E_{//}$ Parallele Komponente des E-Feldes

E Energie

E_B Bindungsenergie

E_F, E_{Fermi} Fermi-Energieniveau

E_G Bandlücke

E_{kin} Kinetische Energie

E_L Energieniveau des Leitungsbandes

E_V Energieniveau des Valenzbandes

E_{vac} Vakuum-Energieniveau

e Elementarladung

XXXIV ANHANG D. LISTE DER VERWENDETEN FORMELZEICHEN UND SYMBOLE

$\epsilon, \epsilon_0, \epsilon_i, \epsilon_r$ (relative) Permittivität

Φ Austrittsarbeit bzw. el. Potenzial

F Faraday-Konstante

g Verstärkung- und Filterparameter der elektronischen Spektrometerkomponenten

ΔG Gibbs-Energie oder auch freie Enthalpie

γ freie Enthalpie der Oberfläche bzw. die Polarisierung betreffender Spektroskopieparameter

Γ_i Konzentration der Spezies i

$\Delta_{\text{ads}}H$ Adsorptionsenthalpie

h Höhe der Gatemetallschicht bzw. des Luftspalts

Θ Bedeckungsgrad

I_G Gate-Leckstrom

$I_{SD}, I_{SD}^{\text{sat}}$ Source-Drain-Strom (in Sättigung)

J (Diffusions-)Stromdichte

k_B Boltzmann-Konstante

k_i Gleichgewichtskonstante eines Einzelprozesses i

K_j zusammenfassende Gleichgewichtskonstante des Gesamtprozesses j

λ Wellenlänge bzw. Luftzahl

μ_X chemisches Potenzial von X

μ_i Mobilität der Spezies i

N_s, N_i Anzahl von Adsorptionsplätzen an der Oberfläche bzw. der Grenzfläche

n_{2D} Flächenladungsdichte

n_s, n_i Anzahl besetzter Adsorptionsplätze an der Oberfläche bzw. der Grenzfläche

$p(X)$ Partialdruck des Gases X

Φ_m Metallische Austrittsarbeit

Q elektrische Ladung

r Reaktionsrate

R Gaskonstante bzw. elektrischer Widerstand

Literaturverzeichnis

- [1] Claus Kleber and Cleo Paskal. *Spielball Erde: Machtkämpfe im Klimawandel*. C. Bertelsmann Verlag, 2012.
- [2] S. Djerad, M. Crocoll, S. Kureti, L. Tifouti, and W. Weisweiler. Effect of oxygen concentration on the NO_x reduction with ammonia over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst. *Catalysis Today*, 113(3-4):208–214, 2006.
- [3] Susanne Philipp. *Untersuchungen zur NO_x -Einspeicherung an Ceroxid mittels IR-Spektroskopie in diffuser Reflexion*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2007.
- [4] Piers Forster, Venkatachalam Ramaswamy, and et al. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pages 129–234. Cambridge University Press, Cambridge und New York, 2007.
- [5] Konrad Reif and Karl-Heinz Dietsche. *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 27. edition, 2011.
- [6] Francis Ménil, Véronique Coillard, and Claude Lucat. Critical review of nitrogen monoxide sensors for exhaust gases of lean burn engines. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 67(1-2):1–23, 2000.
- [7] Ingemar Lundström, Hans Sundgren, Fredrik Winquist, Mats Eriksson, Christina Krantz-Rülcker, and Anita Lloyd-Spetz. Twenty-five years of field effect gas sensor research in Linköping. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(1):247–262, 2007.
- [8] Richard P. Fix. *Nanostrukturierte Hochtemperatur - Gassensoren auf Basis von (Al)GaN- und SiC- Feldeffektransistoren*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2009.
- [9] Günther Rupprechter and Christian Weilach. Spectroscopic studies of surface-gas interactions and catalyst restructuring at ambient pressure: mind the gap! *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(18):184019–184035, 2008.
- [10] Michael Wang. Fuel choices for fuel-cell vehicles: well-to-wheels energy and emission impacts. *Journal of Power Sources*, 112(1):307–321, 2002.
- [11] Robert Edwards, Vincent Mahieu, Jean-Claude Griesemann, Jean-Francois Larive, and David J. Rickeard. Well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context. *SAE transactions*, 113(4):1072–1084, 2004.
- [12] Thorsten Baunach, Katharina Schanzlin, and Lothar Diehl. Sauberes Abgas durch Keramiksensoren. *Physik Journal*, 5(5):33–40, 2006.

- [13] Bruno Walter and Bertrand Gatellier. Near Zero NO_x Emissions and High Fuel Efficiency Diesel Engine: the NADITM Concept Using Dual Mode Combustion. *Oil & Gas Science and Technology*, 58(1):101–114, 2003.
- [14] H. Y. Huang, R. Q. Long, and R. T. Yang. The Promoting Role of Noble Metals on NO_x Storage Catalyst and Mechanistic Study of NO_x Storage under Lean-Burn Conditions. *Energy & Fuels*, 15(1):205–213, 2001.
- [15] N. Savastenko, H.-R. Volpp, O. Gerlach, and W. Strehlau. Synthesis of nanostructured lean-NO_x catalysts by direct laser deposition of monometallic Pt-, Rh- and bimetallic PtRh-nanoparticles on SiO₂ support. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(2):277–287, 2008.
- [16] H.S. Gandhi, G.W. Graham, and R.W. McCabe. Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis*, 216(1-2):433–442, 2003.
- [17] Robert Bosch GmbH (Hrsg.). Abgastechnik für Dieselmotoren. In *Gelbe Reihe, Fachwissen Kfz-Technik, Dieselmotoren-Management*. Robert Bosch GmbH, 2004.
- [18] Siegfried Nees, Ulrich Eisele, Lothar Diehl, and Karl-Hermann Friese. Process for calibrating a sensor element for a planar broadband lambda probe for determining the oxygen concentration of I.C. engine exhaust gases, comprises measuring the thickness of the diffusion barrier during completion of the element. *Robert Bosch GmbH (Stuttgart, 70469, DE)*, Patent(DE10343477), 2004.
- [19] Lothar Diehl, Thomas Seiler, and Holger Reinshagen. Schaltungsanordnung zum Betreiben einer Lambdasonde. *Robert Bosch GmbH (Stuttgart, 70469, DE)*, Patent(DE102006058310), 2008.
- [20] Berndt Cramer, Bernd Schumann, Sabine Thiemann-Handler, Joerg Ziegler, and Mario Roessler. Gas sensor. *Robert Bosch GmbH (Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart, DE)*, Patent(EP1845369), 2007.
- [21] Lothar Diehl, Henrico Runge, and Holger Reinshagen. Sensorelement mit Messgasrückführung. *Robert Bosch GmbH (Stuttgart, 70469, DE)*, Patent(DE102006062054), 2008.
- [22] Dirk Liemersdorf and Thomas Classen. Festelektrolytgassensor mit geschlossener Pumpkammer. *Robert Bosch GmbH (Stuttgart, 70469, DE)*, Patent(DE102007062731), 2009.
- [23] Dirk Liemersdorf, Jens Schneider, Lothar Diehl, Thomas Classen, and Thomas Seiler. Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Kraftstoffgemischs. *Robert Bosch GmbH (Stuttgart, 70469, DE)*, Patent(DE102008002493), 2009.
- [24] Jing Gao, Jean-Paul Viricelle, Christophe Pijolat, Philippe Breuil, Philippe Vernoux, Antoinette Boreave, and Anne Giroir-Fendler. Improvement of the NO_x selectivity for a planar YSZ sensor. *Procedia Chemistry*, 1(1):589–592, 2009.
- [25] S. Fischer, R. Pohle, M. Fleischer, and R. Moos. Method for reliable detection of different exhaust gas components by pulsed discharge measurements using standard zirconia based sensors. *Procedia Chemistry*, 1(1):585–588, 2009.
- [26] C. Arnold, M. Harms, and J. Goschnick. Air quality monitoring and fire detection with the Karlsruhe electronic micronose KAMINA. *IEEE Sensors Journal*, 2(3):179–188, 2002.

- [27] S. Saukko, Ulla Lassi, V. Lantto, M. Kroneld, S. Novikov, P. Kuivalainen, T.T. Rantala, and J. Mizsei. Experimental studies of O_2 – SnO_2 surface interaction using powder, thick films and monocrystalline thin films. *Thin Solid Films*, 490(1):48–53, 2005.
- [28] Patrick Reichel. *Development of a Chemical Gas Sensor System*. Dissertation, Eberhardt Karls Universität Tübingen, Tübingen, 2005.
- [29] Alexander Gurlo and Ralf Riedel. In Situ and Operando Spectroscopy for Assessing Mechanisms of Gas Sensing. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(21):3826–3848, 2007.
- [30] Nicolae Barsan, Dorota Koziej, and Udo Weimar. Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(1):18–35, 2007.
- [31] Nicolas Sergent, Mauro Epifani, and Thierry Pagnier. *In situ* Raman spectroscopy study of NO_2 adsorption onto nanocrystalline tin(IV) oxide. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(11):1272–1277, 2006.
- [32] O.V. Safonova, G. Delabouglise, B. Chenevier, A.M. Gaskov, and M. Labeau. CO and NO_2 gas sensitivity of nanocrystalline tin dioxide thin films doped with Pd, Ru and Rh. *Materials Science and Engineering: C*, 21(1-2):105–111, 2002.
- [33] Qiang Fu and Thomas Wagner. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. *Surface Science Reports*, 62(11):431–498, 2007.
- [34] Denis Kunz. *Signalbildende Mechanismen an chemosensitiven nanostrukturierten Halbleiterbauelementen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2012.
- [35] I. Lundström, S. Shivaraman, C. Svensson, and L. Lundkvist. A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 26(2):55–57, 1975.
- [36] A. Spetz, M. Armgarth, and I. Lundström. Optimization of ammonia-sensitive metal-oxide-semiconductor structures with platinum gates. *Sensors and Actuators*, 11(4):349–365, 1987.
- [37] W. Zhu, O. K. Tan, and X. Yao. Amorphous ferroelectric $(Ba_{0.67}Sr_{0.33})Ti_{1.02}O_3$ thin films with enhanced H_2 induced interfacial polarization potential. *Journal of Applied Physics*, 84(9):5134–5139, 1998.
- [38] Ingemar Lundström and Dennis Söderberg. Hydrogen sensitive mos-structures part 2: characterization. *Sensors and Actuators*, 2:105–138, 1981.
- [39] J. Fogelberg, M. Eriksson, H. Dannelun, and L.-G. Petersson. Kinetic modeling of hydrogen adsorption/absorption in thin films on hydrogen-sensitive field-effect devices: Observation of large hydrogen-induced dipoles at the Pd– SiO_2 interface. *Journal of Applied Physics*, 78(2):988–996, 1995.
- [40] Richard I. Masel. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Chemical Engineering. John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [41] Vladimir S. Bagotsky. *Fundamentals of Electrochemistry*. John Wiley & Sons, 2005.
- [42] F. Winquist, A. Spetz, M. Armgarth, C. Nylander, and I. Lundström. Modified palladium metal-oxide-semiconductor structures with increased ammonia gas sensitivity. *Applied Physics Letters*, 43(9):839–841, 1983.

- [43] Mikael Löfdahl, Choosri Utaiwasin, Anders Carlsson, Ingemar Lundström, and Mats Eriksson. Gas response dependence on gate metal morphology of field-effect devices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 80(3):183–192, 2001.
- [44] Ingemar Lundström, Marten Armgarth, and Lars-Gunnar Petersson. Physics with catalytic metal gate chemical sensors. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 15(3):201–278, 1989.
- [45] Ingemar Lundström and Lars-Gunnar Petersson. Chemical sensors with catalytic metal gates. *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(3):1539–1545, 1996.
- [46] A. Spetz, U. Helmersson, F. Enquist, M. Armgarth, and I. Lundström. Structure and ammonia sensitivity of thin platinum or iridium gates in metal-oxide-silicon capacitors. *Thin Solid Films*, 177(1-2):77–93, 1989.
- [47] P. Tobias, B. Golding, and R.N. Ghosh. Interface states in high-temperature gas sensors based on silicon carbide. *IEEE Sensors Journal*, 3(5):543–547, 2003.
- [48] V.V. Afanas'ev and A. Stesmans. Ionisation and trapping of hydrogen at SiO₂ interfaces. *Materials Science and Engineering: B*, 58(1-2):56–59, 1999.
- [49] J. Schalwig, P. Kreisl, S. Ahlers, and G. Müller. Response mechanism of SiC-based MOS field-effect gas sensors. *IEEE Sensors Journal*, 2(5):394–402, 2002.
- [50] Ch. Wilbertz, H.-P. Frerichs, I. Freund, and M. Lehmann. Suspended-Gate- and Lundström-FET integrated on a CMOS-chip. *Sensors and Actuators A: Physical*, 123-124:2–6, 2005.
- [51] Mikaela Wallin, Henrik Grönbeck, Anita Lloyd Spetz, and Magnus Skoglundh. Vibrational study of ammonia adsorption on Pt/SiO₂. *Applied Surface Science*, 235(4):487–500, 2004.
- [52] Mikaela Wallin, Henrik Grönbeck, Anita Lloyd Spetz, Mats Eriksson, and Magnus Skoglundh. Vibrational Analysis of H₂ and D₂ Adsorption on Pt/SiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(19):9581–9588, 2005.
- [53] E. Becker, M. Skoglundh, Mike Andersson, and A.L. Spetz. In situ DRIFT study of the CO response mechanism of MISFET sensors using a Pt/SiO₂ model sensor. In *2008 IEEE Sensors*, pages 1309–1312, 2008.
- [54] E. Becker, Mike Andersson, M. Eriksson, A.L. Spetz, and M. Skoglundh. Study of the Sensing Mechanism Towards Carbon Monoxide of Platinum-Based Field Effect Sensors. *IEEE Sensors Journal*, 11(7):1527–1534, 2011.
- [55] L. Zhang, H. C. Jiang, C. Liu, J. W. Dong, and P. Chow. Annealing of Al₂O₃ thin films prepared by atomic layer deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(12):3707, 2007.
- [56] I. J R Baumvol, J.J. Ganem, L. G. Gosset, I. Trimaille, and S. Rigo. Incorporation of oxygen and nitrogen in ultrathin films of SiO₂ annealed in NO. *Applied Physics Letters*, 72(23):2999–3001, 1998.
- [57] Kevin Matocha, Vinayak Tilak, Peter Sandvik, and Jesse Tucker. High-Temperature SiC MOSFET Gas Sensors. *MRS Online Proceedings Library*, 828:355–360, 2004.

- [58] Christian Görnandt. *Sensitivität und Temperaturverhalten neuartiger Hochtemperatur-Halbleiter-Gassensoren*. Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau, Gerlingen, 2009.
- [59] V. Tilak, K. Matocha, and P. Sandvik. Novel GaN and SiC based gas sensors. *physica status solidi (c)*, 3(3):548–553, 2006.
- [60] P.R. Norton. An investigation of the adsorption of oxygen and oxygen containing species on platinum by photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 47(1):98–114, 1975.
- [61] B.E. Nieuwenhuys. Correlation between work function change and degree of electron back-donation in the adsorption of carbon monoxide and nitrogen on group VIII metals. *Surface Science*, 105(2-3):505–516, 1981.
- [62] Divesh Bhatia, Robert W. McCabe, Michael P. Harold, and Vemuri Balakotaiah. Experimental and kinetic study of NO oxidation on model Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, 266(1):106–119, 2009.
- [63] Hanno Schaumburg. Keramiken und Gläser. In *Einführung in die Werkstoffe der Elektrotechnik*, pages 144–170. Vieweg+Teubner Verlag, 1993.
- [64] Dieter K. Schroder and Lawrence G. Rubin. Semiconductor Material and Device Characterization. *Physics Today*, 44(4):107–108, 1991.
- [65] N. P. Lebedeva, A. Rodes, J. M. Feliu, M. T. M. Koper, and R. A. van Santen. Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: CO Adsorption and Oxidation on Stepped Platinum Electrodes As Studied by in situ Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(38):9863–9872, 2002.
- [66] W.T Lee, L Ford, P Blowers, H.L Nigg, and R.I Masel. Why do heats of adsorption of simple gases on platinum surfaces vary so little with surface structure? *Surface Science*, 416(1-2):141–151, 1998.
- [67] Bong-Kyu Chang, Ben W. Jang, Sheng Dai, and Steven H. Overbury. Transient studies of the mechanisms of CO oxidation over Au/TiO₂ using time-resolved FTIR spectroscopy and product analysis. *Journal of Catalysis*, 236(2):392–400, 2005.
- [68] Mingshi Li and Jianyi Shen. Microcalorimetric and infrared spectroscopic studies of CO and C₂H₄ adsorption on Pd/SiO₂ and Pd-Ag/SiO₂ catalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 68(1-3):204–209, 2001.
- [69] Payam Kaghazchi, Felice C. Simeone, Khaled A. Soliman, Ludwig A. Kibler, and Timo Jacob. Bridging the gap between nanoparticles and single crystal surfaces. *Faraday Discussions*, 140(0):69–80, 2008.
- [70] S. Koukiou, M. Konsolakis, R.M. Lambert, and I.V. Yentekakis. Spectroscopic evidence for the mode of action of alkali promoters in Pt-catalyzed de-NO_x chemistry. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76(1-2):101–106, 2007.
- [71] F. Figueras, J.L. Flores, G. Delahay, A. Giroir-Fendler, A. Bourane, J.-M. Clacens, A. Desmartin-Chomel, and C. Lehaut-Burnouf. Bifunctional mechanism for the selective catalytic reduction of NO_x on Rh/sulfated titania. *Journal of Catalysis*, 232(1):27–33, 2005.
- [72] J.A. Davies and P.R. Norton. Absolute coverage measurement of adsorbed CO and D₂ on platinum. *Nuclear Instruments and Methods*, 168(1-3):611–615, 1980.

- [73] B.L.M. Hendriksen, S.C. Bobaru, and J.W.M. Frenken. Bistability and oscillations in CO oxidation studied with scanning tunnelling microscopy inside a reactor. *Catalysis Today*, 105(2):234–243, 2005.
- [74] Alex L. Gerrard and Jason F. Weaver. Kinetics of CO oxidation on high-concentration phases of atomic oxygen on Pt(111). *The Journal of Chemical Physics*, 123(22):224703–224719, 2005.
- [75] Philipp Nolte. *In situ Oxidation Study of Supported Rh and Pd Nanoparticles*. Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2009.
- [76] Gerd Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. VHC, 1987.
- [77] P. Mars and D.W. van Krevelen. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 3, Supplement 1:41–59, 1954.
- [78] B. L. M. Hendriksen and J. W. M. Frenken. CO Oxidation on Pt(110): Scanning Tunneling Microscopy Inside a High-Pressure Flow Reactor. *Physical Review Letters*, 89(4):046101, 2002.
- [79] M.S. Chen, Y. Cai, Z. Yan, K.K. Gath, S. Axnanda, and D. Wayne Goodman. Highly active surfaces for CO oxidation on Rh, Pd, and Pt. *Surface Science*, 601(23):5326–5331, 2007.
- [80] Claude R. Henry. Morphology of supported nanoparticles. *Progress in Surface Science*, 80(3-4):92–116, 2005.
- [81] P. Nolte, A. Stierle, N. Y. Jin-Phillipp, N. Kasper, T. U. Schulli, and H. Dosch. Shape Changes of Supported Rh Nanoparticles During Oxidation and Reduction Cycles. *Science*, 321(5896):1654–1658, 2008.
- [82] Wenhua Chen, Theodore E. Madey, Alan L. Stottlemeyer, Jingguang G. Chen, Payam Kaghazchi, and Timo Jacob. Structure Sensitivity in Adsorption and Decomposition of NO on Ir. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(48):19113–19120, 2008.
- [83] Wenhua Chen, Alan L. Stottlemeyer, Jingguang G. Chen, Payam Kaghazchi, Timo Jacob, Theodore E. Madey, and Robert A. Bartynski. Adsorption and decomposition of NO on O-covered planar and faceted Ir(210). *Surface Science*, 603(20):3136–3144, 2009.
- [84] F. Mittendorfer, N. Seriani, O. Dubay, and G. Kresse. Morphology of mesoscopic Rh and Pd nanoparticles under oxidizing conditions. *Physical Review B*, 76(23):233413–233416, 2007.
- [85] Timo Jacob. Theoretical investigations on the potential-induced formation of Pt-oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 607(1-2):158–166, 2007.
- [86] P.A.J. Bagot, A. Cerezo, and G.D.W. Smith. 3D atom probe study of gas adsorption and reaction on alloy catalyst surfaces II: Results on Pt and Pt–Rh. *Surface Science*, 601(10):2245–2255, 2007.
- [87] Andreas Schlapka. *Adsorption von CO und O₂ auf Pt/Ru(001) Bimetalloberflächen*. Dissertation, Technische Universität München, München, 2002.
- [88] W. Kohn and K.-H. Lau. Adatom dipole moments on metals and their interactions. *Solid State Communications*, 18(5):553–555, 1976.

- [89] N.D. Lang. Small adsorbate dipole moments need not imply small charge transfers. *Surface Science*, 127(2):L118–L122, 1983.
- [90] Konstantin I. Hadjiivanov and Georgi N. Vayssilov. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. In *Advances in Catalysis*, volume 47, pages 307–511. Academic Press, 2002.
- [91] Th. Fink, J.-P. Dath, M.R. Bassett, R. Imbihl, and G. Ertl. The mechanism of the “explosive“ NO + CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling. *Surface Science*, 245(1-2):96–110, 1991.
- [92] Dinyar K. Captain and Michael D. Amiridis. NO Reduction by Propylene over Pt/SiO₂: An *in Situ* FTIR Study. *Journal of Catalysis*, 194(2):222–232, 2000.
- [93] Ralph D Nelson, David R Lide, and Arthur A Maryott. Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase. *NATIONAL STANDARD REFERENCE DATA SYSTEM*, 1967.
- [94] M. Kiskinova, G. Pirug, and H.P. Bonzel. NO adsorption on Pt(111). *Surface Science*, 136(2-3):285–295, 1984.
- [95] Gregory W. Smith and Emily A. Carter. Interactions of nitric oxide and carbon monoxide with palladium and platinum atoms. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(6):2327–2339, 1991.
- [96] R.W. McCabe, C. Wong, and H.S. Woo. The passivating oxidation of platinum. *Journal of Catalysis*, 114(2):354–367, 1988.
- [97] T. Wang, C. Lee, and L.D. Schmidt. Shape and orientation of supported Pt particles. *Surface Science*, 163(1):181–197, 1985.
- [98] Hiroshi Igarashi, Takeshi Fujino, and Masahiro Watanabe. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 391(1-2):119–123, 1995.
- [99] B. Hammer and J.K. Nørskov. Theoretical surface science and catalysis - calculations and concepts. In Helmut Knozinger Bruce C. Gates, editor, *Advances in Catalysis*, volume Volume 45, pages 71–129. Academic Press, 2000.
- [100] Marco Steinhausen. *Struktur und Reaktivität der reinen und modifizierten Pd(111)-Elektrodenoberfläche*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2008.
- [101] P. Hu, D.A. King, M.-H. Lee, and M.C. Payne. Orbital mixing in CO chemisorption on transition metal surfaces. *Chemical Physics Letters*, 246(1-2):73–78, 1995.
- [102] Claus Czeslik, Heiko Seemann, and Roland Winter. *Basiswissen Physikalische Chemie*. Vieweg+Teubner, 4. edition, 2010.
- [103] R. A. Olsen, P. H. T. Philipsen, and E. J. Baerends. CO on Pt(111): A puzzle revisited. *The Journal of Chemical Physics*, 119(8):4522–4528, 2003.
- [104] M. Kinne, T. Fuhrmann, C. M. Whelan, J. F. Zhu, J. Pantförder, M. Probst, G. Held, R. Denecke, and H.-P. Steinrück. Kinetic parameters of CO adsorbed on Pt(111) studied by *in situ* high resolution x-ray photoelectron spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 117(23):10852–10859, 2002.

- [105] Davide Ferri, Thomas Bürgi, and Alfons Baiker. Pt and Pt/Al₂O₃ Thin Films for Investigation of Catalytic Solid-Liquid Interfaces by ATR-IR Spectroscopy: CO Adsorption, H₂-Induced Reconstruction and Surface-Enhanced Absorption. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(16):3187–3195, 2001.
- [106] H. Steininger, S. Lehwald, and H. Ibach. On the adsorption of CO on Pt(111). *Surface Science*, 123(2-3):264–282, 1982.
- [107] Vijay K. Agrawal and Michael Trenary. An infrared study of NO adsorption at defect sites on Pt(111). *Surface Science*, 259(1-2):116–128, 1991.
- [108] R.A. Shigeishi and David A. King. Chemisorption of carbon monoxide on platinum {111}: Reflection-absorption infrared spectroscopy. *Surface Science*, 58(2):379–396, 1976.
- [109] R. Kissel-Osterrieder, F. Behrendt, J. Warnatz, U. Metka, H.-R. Volpp, and J. Wolfrum. Experimental and theoretical investigation of CO oxidation on platinum: Bridging the pressure and materials gap. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(1):1341–1348, 2000.
- [110] Fernando Coloma, Juan M. Coronado, Colin H. Rochester, and James A. Anderson. Infrared study of crotonaldehyde and CO adsorption on a Pt/TiO₂ catalyst. *Catalysis Letters*, 51(3-4):155–162, 1998.
- [111] K. Bleakley and P. Hu. A Density Functional Theory Study of the Interaction between CO and O on a Pt Surface: CO/Pt(111), O/Pt(111), and CO/O/Pt(111). *Journal of the American Chemical Society*, 121(33):7644–7652, 1999.
- [112] Y.Y. Yeo, L. Vattuone, and D.A. King. Energetics and kinetics of CO and NO adsorption on Pt{100}: Restructuring and lateral interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 104(10):3810–3821, 1996.
- [113] B.E. Hayden, K. Kretzschmar, A.M. Bradshaw, and R.G. Greenler. An infrared study of the adsorption of CO on a stepped platinum surface. *Surface Science*, 149(2-3):394–406, 1985.
- [114] R.J Mukerji, A.S Bolina, and W.A Brown. A RAIRS and TPD investigation of the adsorption of CO on Pt{211}. *Surface Science*, 527(1-3):198–208, 2003.
- [115] Feng Tao, Sefa Dag, Lin-Wang Wang, Zhi Liu, Derek R. Butcher, Hendrik Bluhm, Miquel Salmeron, and Gabor A. Somorjai. Break-Up of Stepped Platinum Catalyst Surfaces by High CO Coverage. *Science*, 327(5967):850–853, 2010.
- [116] Andreas Haghofer, Patrick Sonström, Daniela Fenske, Karin Föttinger, Sabine Schwarz, Johannes Bernardi, Katharina Al-Shamery, Marcus Bäumer, and Günther Rupprechter. Colloidally Prepared Pt Nanowires versus Impregnated Pt Nanoparticles: Comparison of Adsorption and Reaction Properties. *Langmuir*, 26(21):16330–16338, 2010.
- [117] T. Risse, A. Carlsson, M. Bäumer, T. Klüner, and H.-J. Freund. Using IR intensities as a probe for studying the surface chemical bond. *Surface Science*, 546(2-3):L829–L835, 2003.
- [118] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, and D. A. King. Calorimetric investigation of NO and CO adsorption on Pd(100) and the influence of preadsorbed carbon. *The Journal of Chemical Physics*, 106(5):1990–1996, 1997.

- [119] Yoav Barshad, Xiaochuan Zhou, and Erdogan Gulari. Carbon monoxide oxidation under transient conditions: A fourier-transform infrared transmission spectroscopy study. *Journal of Catalysis*, 94(1):128–141, 1985.
- [120] Abdennour Bourane and Daniel Bianchi. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ Catalyst: From the Surface Elementary Steps to Light-Off Tests: I. Kinetic Study of the Oxidation of the Linear CO Species. *Journal of Catalysis*, 202(1):34–44, 2001.
- [121] Abdennour Bourane and Daniel Bianchi. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ catalyst: from the surface elementary steps to light-off tests: IV. Kinetic study of the reduction by CO of strongly adsorbed oxygen species. *Journal of Catalysis*, 220(1):3–12, 2003.
- [122] Abdennour Bourane and Daniel Bianchi. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ Catalyst: From the Surface Elementary Steps to Lighting-Off Tests: II. Kinetic Study of the Oxidation of Adsorbed CO Species Using Mass Spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 209(1):114–125, 2002.
- [123] Abdennour Bourane and Daniel Bianchi. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ Catalyst: From the Surface Elementary Steps to Lighting-Off Tests: III. Experimental and Kinetic Model for Lights-Off Tests in Excess CO. *Journal of Catalysis*, 209(1):126–134, 2002.
- [124] Nicola Seriani, Wolfgang Pompe, and Lucio Colombi Ciacchi. Catalytic Oxidation Activity of Pt₃O₄ Surfaces and Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(30):14860–14869, 2006.
- [125] Jan P. Heumann. *Untersuchungen zur CO-Oxidation auf Platin mittels optischer Abbildungsmethoden*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, 2001.
- [126] Abdennour Bourane, Olivier Dulaurent, and Daniel Bianchi. Heats of Adsorption of Linear and Multibound Adsorbed CO Species on a Pt/Al₂O₃ Catalyst Using *in Situ* Infrared Spectroscopy under Adsorption Equilibrium. *Journal of Catalysis*, 196(1):115–125, 2000.
- [127] Abdennour Bourane, Olivier Dulaurent, Sophie Salasc, Christian Sarda, Christophe Bouly, and Daniel Bianchi. Heats of Adsorption of Linear NO Species on a Pt/Al₂O₃ Catalyst Using *in Situ* Infrared Spectroscopy under Adsorption Equilibrium. *Journal of Catalysis*, 204(1):77–88, 2001.
- [128] W. Hauptmann, M. Votsmeier, H. Vogel, and D.G. Vlachos. Modeling the simultaneous oxidation of CO and H₂ on Pt—Promoting effect of H₂ on the CO-light-off. *Applied Catalysis A: General*, 397(1-2):174–182, 2011.
- [129] Abdennour Bourane and Daniel Bianchi. Heats of adsorption of the linear CO species on Pt/Al₂O₃ using infrared spectroscopy: impact of the Pt dispersion. *Journal of Catalysis*, 218(2):447–452, 2003.
- [130] Pen Chou and M. Albert Vannice. Calorimetric heat of adsorption measurements on palladium: II. Influence of crystallite size and support on CO adsorption. *Journal of Catalysis*, 104(1):17–30, 1987.
- [131] Abdennour Bourane, Salim Derrouiche, and Daniel Bianchi. Impact of Pt dispersion on the elementary steps of CO oxidation by O₂ over Pt/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 228(2):288–297, 2004.

- [132] Abdennour Bourane and Daniel Bianchi. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ catalyst: from the surface elementary steps to light-off tests: V. Experimental and kinetic model for light-off tests in excess of O₂. *Journal of Catalysis*, 222(2):499–510, 2004.
- [133] D.T. Wickham, B.A. Banse, and B.E. Koel. The adsorption of nitric oxide and nitrogen dioxide on polycrystalline platinum. *Surface Science*, 223(1-2):82–100, 1989.
- [134] A.D. Smeltz, R.B. Getman, W.F. Schneider, and F.H. Ribeiro. Coupled theoretical and experimental analysis of surface coverage effects in Pt-catalyzed NO and O₂ reaction to NO₂ on Pt(1 1 1). *Catalysis Today*, 136(1-2):84–92, 2008.
- [135] Rachel B. Getman and William F. Schneider. DFT-Based Characterization of the Multiple Adsorption Modes of Nitrogen Oxides on Pt(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(1):389–397, 2007.
- [136] R. B. Getman, W. F. Schneider, A. D. Smeltz, W. N. Delgass, and F. H. Ribeiro. Oxygen-Coverage Effects on Molecular Dissociations at a Pt Metal Surface. *Physical Review Letters*, 102(7):076101–076104, 2009.
- [137] John L. Gland and Brett A. Sexton. Nitric oxide adsorption on the Pt(111) surface. *Surface Science*, 94(2-3):355–368, 1980.
- [138] Robin J. Mukerji, Amandeep S. Bolina, Wendy A. Brown, Zhi-Pan Liu, and Peijun Hu. The Temperature Dependence of the Adsorption of NO on Pt{211}: A RAIRS and DFT Investigation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1):289–296, 2004.
- [139] M.C.P.M. da Cunha, M. Weber, and F.C. Nart. On the adsorption and reduction of NO₃⁻ ions at Au and Pt electrodes studied by in situ FTIR spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 414(2):163–170, 1996.
- [140] Zhi-Pan Liu, Stephen J. Jenkins, and David A. King. Step-Enhanced Selectivity of NO Reduction on Platinum-Group Metals. *Journal of the American Chemical Society*, 125(48):14660–14661, 2003.
- [141] Q. Ge and D.A. King. Energetics, geometry and spin density of NO chemisorbed on Pt{111}. *Chemical Physics Letters*, 285(1-2):15–20, 1998.
- [142] Michael E. Bartram, Bruce E. Koel, and Emily A. Carter. Electronic effects of surface oxygen on the bonding of NO to Pt(111). *Surface Science*, 219(3):467–489, 1989.
- [143] Thomas S. Kuhn. *The Structure of Scientific Revolutions*. University of Chicago Press, 1962.
- [144] Ellen H. G. Backus, Andreas Eichler, Mihail L. Grecea, Aart W. Kleyn, and Mischa Bonn. Adsorption and dissociation of NO on stepped Pt(533). *The Journal of Chemical Physics*, 121(16):7946–7954, 2004.
- [145] Hideaki Aizawa, Y. Morikawa, Shinji Tsuneyuki, K. Fukutani, and T. Ohno. A density-functional study of the atomic structures and vibrational spectra of NO/Pt(1 1 1). *Surface Science*, 514(1-3):394–403, 2002.
- [146] B.E. Hayden. An infra-red reflection absorption study of the adsorption of NO on Pt(111). *Surface Science*, 131(2-3):419–432, 1983.
- [147] M. Matsumoto, N. Tatsumi, K. Fukutani, T. Okano, T. Yamada, K. Miyake, K. Hatae, and H. Shigekawa. Adsorption structures of NO/Pt(111) investigated by scan-

- ning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(4):1577–1580, 1999.
- [148] M. Matsumoto, N. Tatsumi, K. Fukutani, and T. Okano. Dynamical low-energy electron diffraction analysis of the structure of nitric oxide on Pt(111). *Surface Science*, 513(3):485–500, 2002.
- [149] N. Tsukahara, K. Mukai, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, and H. Aizawa. Adsorption states of NO on the Pt(1 1 1) step surface. *Surface Science*, 600(17):3477–3483, 2006.
- [150] U. Metka, M.G. Schweitzer, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, and J. Warnatz. *in – Situ* Detection of NO Chemisorbed on Platinum Using Infrared-Visible Sum-Frequency Generation (SFG). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 214(6):865–888, 2000.
- [151] J.F. Zhu, M. Kinne, T. Fuhrmann, R. Denecke, and H.-P. Steinrück. In situ high-resolution XPS studies on adsorption of NO on Pt(111). *Surface Science*, 529(3):384–396, 2003.
- [152] Hong Wang, R. G. Tobin, Craig L. DiMaggio, Galen B. Fisher, and David K. Lambert. Reactions of N and NO on Pt(335). *The Journal of Chemical Physics*, 107(22):9569–9576, 1997.
- [153] Vittorio Fiorin, David Borthwick, and David A. King. Microcalorimetry of O₂ and NO on flat and stepped platinum surfaces. *Surface Science*, 603(10-12):1360–1364, 2009.
- [154] E.I. Altman and R.J. Gorte. A comparison of the desorption of CO from Pt and Rh particles on α -Al₂O₃{0001}. *Surface Science*, 195(3):392–402, 1988.
- [155] R.J. Mukerji, A.S. Bolina, and W.A. Brown. An investigation of the effect of pre-dosed O atoms on the adsorption of NO on Pt{2 1 1}. *Surface Science*, 547(1-2):27–44, 2003.
- [156] R.J. Gorte, L.D. Schmidt, and John L. Gland. Binding states and decomposition of NO on single crystal planes of Pt. *Surface Science*, 109(2):367–380, 1981.
- [157] Kou Nakata, Akinori Okubo, Katsuaki Shimazu, Akira Yamakata, Shen Ye, and Masatoshi Osawa. Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopic Studies of Adsorbed Nitrate, Nitric Oxide, and Related Compounds 1: Reduction of Adsorbed NO on a Platinum Electrode. *Langmuir*, 24(8):4352–4357, 2008.
- [158] Kyoichi Sawabe, Yoshiyasu Matsumoto, Jun Yoshinobu, and Maki Kawai. The reactivity of molecular and atomic oxygen in oxygen-exchange reaction between NO and O₂ coadsorbed on a Pt(111) surface. *The Journal of Chemical Physics*, 103(11):4757–4764, 1995.
- [159] Abdennour Bourane, Olivier Dulaurent, Karine Chandès, and Daniel Bianchi. Heats of adsorption of the linear CO species on a Pt/Al₂O₃ catalyst using FTIR spectroscopy: Comparison between TPD and adsorption equilibrium procedures. *Applied Catalysis A: General*, 214(2):193–202, 2001.
- [160] W.F. Banholzer and R.I. Masel. A reflection-absorption infrared study of carbon monoxide and nitric oxide adsorption on platinum (100). *Surface Science*, 137(1):339–360, 1984.

- [161] J.F. Zhu, M. Kinne, T. Fuhrmann, B. Tränkenschuh, R. Denecke, and H.-P. Steinrück. The adsorption of NO on an oxygen pre-covered Pt(1 1 1) surface: in situ high-resolution XPS combined with molecular beam studies. *Surface Science*, 547(3):410–420, 2003.
- [162] R. J. Mukerji, A. S. Bolina, and W. A. Brown. The influence of steps on the dissociation of NO on Pt surfaces: Temperature-programmed desorption studies of NO adsorption on Pt{211}. *The Journal of Chemical Physics*, 119(20):10844–10852, 2003.
- [163] Timo Jacob. Ab-initio atomistic modelling. Technical report, 2011.
- [164] Nobutaka Maeda, Atsushi Urakawa, and Alfons Baiker. Surface Reactions on Pt during NO_x Storage-Reduction Studied by Polarization-Modulation Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(1):54–58, 2010.
- [165] Brian M. Weiss and Enrique Iglesia. NO Oxidation Catalysis on Pt Clusters: Elementary Steps, Structural Requirements, and Synergistic Effects of NO₂ Adsorption Sites. *Journal of physical chemistry. C*, 113(30):13331–13340, 2009.
- [166] H. J. Kreuzer, S. H. Payne, A. Drozdowski, and D. Menzel. Theory of dissociative and nondissociative adsorption and desorption. *The Journal of Chemical Physics*, 110(14):6982–6999, 1999.
- [167] Rachel B. Getman, Ye Xu, and William F. Schneider. Thermodynamics of Environment-Dependent Oxygen Chemisorption on Pt(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(26):9559–9572, 2008.
- [168] Dairene Uy, Ann E. O’Neill, John Li, and William L. H. Watkins. UV and Visible Raman Study of Thermal Deactivation in a NO_x Storage Catalyst. *Catalysis Letters*, 95(3-4):191–201, 2004.
- [169] S.S. Mulla, N. Chen, L. Cumaranatunge, G.E. Blau, D.Y. Zemlyanov, W.N. Delgass, W.S. Epling, and F.H. Ribeiro. Reaction of NO and O₂ to NO₂ on Pt: Kinetics and catalyst deactivation. *Journal of Catalysis*, 241(2):389–399, 2006.
- [170] Timo Jacob, Boris V. Merinov, and William A. Goddard III. Chemisorption of atomic oxygen on Pt(111) and Pt/Ni(111) surfaces. *Chemical Physics Letters*, 385(5-6):374–377, 2004.
- [171] M. D. Ackermann, T. M. Pedersen, B. L. M. Hendriksen, O. Robach, S. C. Bobaru, I. Popa, C. Quiros, H. Kim, B. Hammer, S. Ferrer, and J. W. M. Frenken. Structure and Reactivity of Surface Oxides on Pt(110) during Catalytic CO Oxidation. *Physical Review Letters*, 95(25):255505–255508, 2005.
- [172] Jochen Bandlow, Payam Kaghazchi, Timo Jacob, C. Papp, B. Tränkenschuh, R. Streber, M. P. A. Lorenz, T. Fuhrmann, R. Denecke, and H.-P. Steinrück. Oxidation of stepped Pt(111) studied by x-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory. *Physical Review B*, 83(17):174107, May 2011.
- [173] Ye Xu, Rachel B. Getman, William A. Shelton, and William F. Schneider. A first-principles investigation of the effect of Pt cluster size on CO and NO oxidation intermediates and energetics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(39):6009–6018, 2008.

- [174] Ye Xu, William A. Shelton, and William F. Schneider. Effect of Particle Size on the Oxidizability of Platinum Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(17):5839–5846, 2006.
- [175] Ye Xu, William A. Shelton, and William F. Schneider. Thermodynamic Equilibrium Compositions, Structures, and Reaction Energies of Pt_xO_y ($x = 1 - 3$) Clusters Predicted from First Principles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(33):16591–16599, 2006.
- [176] Atsushi Urakawa, Thomas Bürgi, Hans-Peter Schläpfer, and Alfons Baiker. Simultaneous *in situ* monitoring of surface and gas species and surface properties by modulation excitation polarization-modulation infrared reflection-absorption spectroscopy: CO oxidation over Pt film. *The Journal of Chemical Physics*, 124(5):054717–054727, 2006.
- [177] Atsushi Urakawa, Thomas Bürgi, and Alfons Baiker. Modulation Excitation PM-IRRAS: A New Possibility for Simultaneous Monitoring of Surface and Gas Species and Surface Properties. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 60(4):231–233, 2006.
- [178] G. N. Derry and P. N. Ross. A work function change study of oxygen adsorption on Pt(111) and Pt(100). *The Journal of Chemical Physics*, 82(6):2772–2778, 1985.
- [179] John L. Gland, Brett A. Sexton, and Galen B. Fisher. Oxygen interactions with the Pt(111) surface. *Surface Science*, 95(2-3):587–602, 1980.
- [180] K. Christmann, G. Ertl, and T. Pignet. Adsorption of hydrogen on a Pt(111) surface. *Surface Science*, 54(2):365–392, 1976.
- [181] Hirohito Ogasawara and Masatoki Ito. Hydrogen adsorption on Pt(100), Pt(110), Pt(111) and Pt(1111) electrode surfaces studied by in situ infrared reflection absorption spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 221(3-4):213–218, 1994.
- [182] R. A. Olsen, G. J. Kroes, and E. J. Baerends. Atomic and molecular hydrogen interacting with Pt(111). *The Journal of Chemical Physics*, 111(24):11155–11163, 1999.
- [183] K. Christmann and G. Ertl. Interaction of hydrogen with Pt(111): The role of atomic steps. *Surface Science*, 60(2):365–384, 1976.
- [184] Dean C. Chambers, Denny E. Angove, and Noel W. Cant. The Formation and Hydrolysis of Isocyanic Acid during the Reaction of NO, CO, and H_2 Mixtures on Supported Platinum, Palladium, and Rhodium. *Journal of Catalysis*, 204(1):11–22, 2001.
- [185] Chinnakonda S. Gopinath and Francisco Zaera. A Molecular Beam Study of the Kinetics of the Catalytic Reduction of NO by CO on Rh(111) Single-Crystal Surfaces. *Journal of Catalysis*, 186(2):387–404, 1999.
- [186] Chinnakonda S Gopinath and Francisco Zaera. NO+CO+O₂ Reaction Kinetics on Rh(111): A Molecular Beam Study. *Journal of Catalysis*, 200(2):270–287, 2001.
- [187] Steven S.C. Chuang and C.-D. Tan. Mechanistic Studies of the NO–CO Reaction on Rh/Al₂O₃ under Net-Oxidizing Conditions. *Journal of Catalysis*, 173(1):95–104, 1998.

- [188] M. Veronica Ganduglia-Pirovano, Karsten Reuter, and Matthias Scheffler. Stability of subsurface oxygen at Rh(111). *Physical Review B*, 65(24):245426–245434, 2002.
- [189] J. Gustafson, A Mikkelsen, M. Borg, J. N. Andersen, E. Lundgren, C. Klein, W. Hofer, M. Schmid, P. Varga, L. Köhler, G. Kresse, N. Kasper, A. Stierle, and H. Dosch. Structure of a thin oxide film on Rh(100). *Physical Review B*, 71(11):115442–115450, 2005.
- [190] J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, E. Lundgren, L. Köhler, G. Kresse, M. Schmid, P. Varga, J. Yuhara, X. Torrelles, C. Quiros, and J. N. Andersen. Self-Limited Growth of a Thin Oxide Layer on Rh(111). *Physical Review Letters*, 92(12):126102–126105, 2004.
- [191] Rene Franchy. Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces. *Surface Science Reports*, 38(6-8):195–294, 2000.
- [192] C. Dri, C. Africh, F. Esch, G. Comelli, O. Dubay, L. Köhler, F. Mittendorfer, G. Kresse, P. Dudin, and M. Kiskinova. Initial oxidation of the Rh(110) surface: Ordered adsorption and surface oxide structures. *The Journal of Chemical Physics*, 125(9):094701–094709, 2006.
- [193] G. Comelli, V.R. Dhanak, M. Kiskinova, K.C. Prince, and R. Rosei. Oxygen and nitrogen interaction with rhodium single crystal surfaces. *Surface Science Reports*, 32(5):165–231, 1998.
- [194] J.J. Mortensen, Y. Morikawa, B. Hammer, and J.K. Nørskov. Density Functional Calculations of N₂ Adsorption and Dissociation on a Ru(0001) Surface. *Journal of Catalysis*, 169(1):85–92, 1997.
- [195] James Russell Renzas, Wenyu Huang, Yawen Zhang, Michael E. Grass, and Gabor A. Somorjai. Rh_{1-x}Pd_x Nanoparticle Composition Dependence in CO Oxidation by NO. *Catalysis Letters*, 141(2):235–241, 2011.
- [196] J.T. Yates Jr., P.A. Thiel, and W.H. Weinberg. The chemisorption of hydrogen on Rh(111). *Surface Science*, 84(2):427–439, 1979.
- [197] P. Dudin, A. Barinov, L. Gregoratti, M. Kiskinova, F. Esch, C. Dri, C. Africh, and G. Comelli. Initial Oxidation of a Rh(110) Surface Using Atomic or Molecular Oxygen and Reduction of the Surface Oxide by Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(28):13649–13655, 2005.
- [198] T. Visart de Bocarmé, T. Bär, and N. Kruse. In situ dynamic study of hydrogen oxidation on rhodium. *Ultramicroscopy*, 89(1-3):75–82, 2001.
- [199] B. Beden, A. Bewick, K. Kunimatsu, and C. Lamy. Infrared study of adsorbed species on electrodes: Adsorption of carbon monoxide on Pt, Rh and Au. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 142(1-2):345–356, 1982.
- [200] A. Beutler, E. Lundgren, R. Nyholm, J.N. Andersen, B. Setlik, and D. Heskett. On the adsorption sites for CO on the Rh(111) single crystal surface. *Surface Science*, 371(2-3):381–389, 1997.
- [201] Lukas Köhler and Georg Kresse. Density functional study of CO on Rh(111). *Physical Review B*, 70(16):165405–165413, 2004.

- [202] Michael J. Weaver, Shouzhong Zou, and Catherine Tang. A concerted assessment of potential-dependent vibrational frequencies for nitric oxide and carbon monoxide adlayers on low-index platinum-group surfaces in electrochemical compared with ultrahigh vacuum environments: Structural and electrostatic implications. *The Journal of Chemical Physics*, 111(1):368–381, 1999.
- [203] Konstantin I. Hadjiivanov. Identification of Neutral and Charged N_xO_y Surface Species by IR Spectroscopy. *Catalysis Reviews*, 42(1-2):71–144, 2000.
- [204] T. W. Root, Galen B. Fisher, and L. D. Schmidt. Electron energy loss characterization of NO on Rh(111). I. NO coordination and dissociation. *The Journal of Chemical Physics*, 85(8):4679–4686, 1986.
- [205] D. Loffreda, D. Simon, and P. Sautet. Vibrational frequency and chemisorption site: a DFT-periodic study of NO on Pd(111) and Rh(111) surfaces. *Chemical Physics Letters*, 291(1-2):15–23, 1998.
- [206] S Lizzit, A Baraldi, D Cocco, G Comelli, G Paolucci, R Rosei, and M Kiskinova. NO adsorption on the Rh(110) surface: kinetics and composition of the adlayer studied by fast XPS. *Surface Science*, 410(2-3):228–236, 1998.
- [207] T. W. Root, Galen B. Fisher, and L. D. Schmidt. Electron energy loss characterization of NO on Rh(111). II. Coadsorption with oxygen and CO. *The Journal of Chemical Physics*, 85(8):4687–4695, 1986.
- [208] A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. K. Nørskov. Surface segregation energies in transition-metal alloys. *Physical Review B*, 59(24):15990–16000, 1999.
- [209] P.A.J. Bagot, T. Visart de Bocarmé, A. Cerezo, and G.D.W. Smith. 3D atom probe study of gas adsorption and reaction on alloy catalyst surfaces I: Instrumentation. *Surface Science*, 600(15):3028–3035, 2006.
- [210] P.A.J. Bagot, A. Cerezo, and G.D.W. Smith. 3D atom probe study of gaseous adsorption on alloy catalyst surfaces III: Ternary alloys – NO on Pt–Rh–Ru and Pt–Rh–Ir. *Surface Science*, 602(7):1381–1391, 2008.
- [211] Charles T. Campbell, Stephen C. Parker, and David E. Starr. The Effect of Size-Dependent Nanoparticle Energetics on Catalyst Sintering. *Science*, 298(5594):811–814, 2002.
- [212] R. Ianniello, V.M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper, and A. Wallau. CO adsorption and oxidation on Pt and Pt-Ru alloys: dependence on substrate composition. *Electrochimica Acta*, 39(11-12):1863–1869, 1994.
- [213] Jacek Goniakowski, Fabio Finocchi, and Claudine Noguera. Polarity of oxide surfaces and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 71(1):016501–016555, 2008.
- [214] Chor Wong and Robert W. McCabe. Effects of High-Temperature Oxidation and Reduction on the Structure and Activity of Rh/Al₂O₃ and Rh/SiO₂ Catalysts. *Journal of Catalysis*, 119(1):47–64, 1989.
- [215] G.W. Graham, H.-W. Jen, W. Chun, and R.W. McCabe. High-Temperature-Aging-Induced Encapsulation of Metal Particles by Support Materials: Comparative Results for Pt, Pd, and Rh on Cerium-Zirconium Mixed Oxides. *Journal of Catalysis*, 182(1):228–233, 1999.

- [216] Prisca Pillonel, Salim Derrouiche, Abdennour Bourane, François Gaillard, Philippe Vernoux, and Daniel Bianchi. Impact of the support on the heat of adsorption of the linear CO species on Pt-containing catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 278(2):223–231, 2005.
- [217] Li. Xiao and William F. Schneider. Influence of α -alumina supports on oxygen binding to Pd, Ag, Pt, and Au. *Chemical Physics Letters*, 484(4-6):231–236, 2010.
- [218] J. C. Tsang, R. Matz, Y. Yokota, and G. W. Rubloff. Raman spectroscopy of silicide formation at the Pt/crystalline Si interface. *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2(2):556–560, 1984.
- [219] D. Wang, S. Penner, D.S. Su, G. Rupprechter, K. Hayek, and R. Schlögl. SiO₂-supported Pt particles studied by electron microscopy. *Materials Chemistry and Physics*, 81(2-3):341–344, 2003.
- [220] S.V. Meschel and O.J. Kleppa. Standard enthalpies of formation of some 5d transition metal silicides by high temperature direct synthesis calorimetry. *Journal of Alloys and Compounds*, 280(1-2):231–239, 1998.
- [221] DeCarlos E. Taylor, Keith Runge, Marshall G. Cory, Douglas S. Burns, Joseph L. Vasey, John D. Hearn, and Michael V. Henley. Binding of Small Molecules to a Silica Surface: Comparing Experimental and Theoretical Results. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(50):24734–24742, 2011.
- [222] T.P. Beebe, P. Gelin, and J.T. Yates Jr. Infrared spectroscopic observations of surface bonding in physical adsorption: The physical adsorption of CO on SiO₂ surfaces. *Surface Science*, 148(2-3):526–550, 1984.
- [223] Boyan Djonev, Boyko Tsyntsarski, Dimitar Klissurski, and Konstantin Hadjiivanov. IR spectroscopic study of NO_x adsorption and NO_x–O₂ coadsorption on Co²⁺/SiO₂ catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(22):4055–4063, 1997.
- [224] Walter Schießer, Hannelore Vinek, and Andreas Jentys. Surface species during catalytic reduction of NO by propene studied by in situ IR-spectroscopy over Pt supported on mesoporous Al₂O₃ with MCM-41 type structure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33(3):263–274, 2001.
- [225] Eva Roedel, Atsushi Urakawa, and Alfons Baiker. *in situ* PM-IRRAS study of powder catalyst: Dynamic evolutions of species on catalyst and in gas phase during NO_x storage-reduction. *Catalysis Today*, 155(3-4):172–176, 2010.
- [226] F. N. Dultsev. Silicon dioxide surface reconstruction stimulated by adsorption interaction. *Journal of Structural Chemistry*, 48(2):231–235, 2007.
- [227] P. Guenard, G. Renaud, A. Barbier, and M. Gautier-Soyer. Determination of the α -Al₂O₃(0001) Surface Relaxation and Termination by Measurements of Crystal Truncation Rods. *Surface Review and Letters*, 05(01):321–324, 1998.
- [228] J. Ahn and J.W. Rabalais. Composition and structure of the Al₂O₃{0001}-(1 × 1) surface. *Surface Science*, 388(1-3):121–131, 1997.
- [229] T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi, and R. Souda. Structure of α -Al₂O₃(0001) surface and Ti deposited on α -Al₂O₃(0001) substrate: CAICISS and RHEED study. *Surface Science*, 437(3):289–298, 1999.

- [230] C.F. Walters, K.F. McCarty, E.A. Soares, and M.A. Van Hove. The surface structure of α -Al₂O₃ determined by low-energy electron diffraction: aluminum termination and evidence for anomalously large thermal vibrations. *Surface Science*, 464(2-3):L732–L738, 2000.
- [231] E. A. Soares, M. A. Van Hove, C. F. Walters, and K. F. McCarty. Structure of the α -Al₂O₃(0001) surface from low-energy electron diffraction: Al termination and evidence for anomalously large thermal vibrations. *Physical Review B*, 65(19):195405–195417, 2002.
- [232] Z. Lodziana, J. K. Nørskov, and P. Stoltze. The stability of the hydroxylated (0001) surface of α -Al₂O₃. *The Journal of Chemical Physics*, 118(24):11179–11188, 2003.
- [233] C. Ruberto, Y. Yourdshahyan, and B. I. Lundqvist. Surface properties of metastable alumina: A comparative study of κ - and α -Al₂O₃. *Physical Review B*, 67(19):195412–195429, 2003.
- [234] Arnaud Marmier and Stephen C. Parker. *ab initio* morphology and surface thermodynamics of α -Al₂O₃. *Physical Review B*, 69(11):115409–115417, 2004.
- [235] Peter J. Eng, Thomas P. Trainor, Gordon E. Brown Jr, Glenn A. Waychunas, Matthew Newville, Stephen R. Sutton, and Mark L. Rivers. Structure of the Hydrated α -Al₂O₃ (0001) Surface. *Science*, 288(5468):1029–1033, 2000.
- [236] J.A. Kelber, Chengyu Niu, K. Shepherd, D.R. Jennison, and A. Bogicevic. Copper wetting of α -Al₂O₃(0001): theory and experiment. *Surface Science*, 446(1-2):76–88, 2000.
- [237] S. A. Chambers, T. Droubay, D. R. Jennison, and T. R. Mattsson. Laminar Growth of Ultrathin Metal Films on Metal Oxides: Co on Hydroxylated α -Al₂O₃(0001). *Science*, 297(5582):827–831, 2002.
- [238] Rémi Lazzari and Jacques Jupille. Wetting and interfacial chemistry of metallic films on the hydroxylated α -Al₂O₃(0001) surface. *Physical Review B*, 71(4):045409–045421, 2005.
- [239] C. Verdozzi, D. R. Jennison, P. A. Schultz, and M. P. Sears. Sapphire (0001) Surface, Clean and with *d*-Metal Overlayers. *Physical Review Letters*, 82(4):799–802, 1999.
- [240] Alexander Bogicevic and Dwight R. Jennison. Variations in the Nature of Metal Adsorption on Ultrathin Al₂O₃ Films. *Physical Review Letters*, 82(20):4050–4053, 1999.
- [241] W. Zhang and J.R. Smith. Nonstoichiometric Interfaces and Al₂O₃ Adhesion with Al and Ag. *Physical Review Letters*, 85(15):3225–3228, 2000.
- [242] W. Zhang, J.R. Smith, and A.G. Evans. The connection between *ab initio* calculations and interface adhesion measurements on metal/oxide systems: Ni/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃. *Acta Materialia*, 50(15):3803–3816, 2002.
- [243] Xiao-Gang Wang, John R. Smith, and Matthias Scheffler. Effect of hydrogen on Al₂O₃/Cu interfacial structure and adhesion. *Physical Review B*, 66(7):073411–073414, 2002.
- [244] Denan Konjhodzic. *Optische und elektronische Eigenschaften von Si-Nanopartikeln*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2003.

- [245] A. Roy Chowdhuri, Dong-Un Jin, and C.G. Takoudis. SiO₂/Si(100) interface characterization using infrared spectroscopy: estimation of substoichiometry and strain. *Thin Solid Films*, 457(2):402–405, 2004.
- [246] Uwe Kahler. *Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO₂*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2001.
- [247] D. W. Berreman. Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films. *Physical Review*, 130(6):2193–2198, 1963.
- [248] B. Harbecke, B. Heinz, and P. Grosse. Optical properties of thin films and the Berreman effect. *Applied Physics A*, 38(4):263–267, 1985.
- [249] Konstantin Hadjiivanov, V. Bushev, Margarita Kantcheva, and Dimitar Klissurski. Infrared spectroscopy study of the species arising during nitrogen dioxide adsorption on titania (anatase). *Langmuir*, 10(2):464–471, 1994.
- [250] H. D. Beckey and F. W. Röllgen. Chemische Reaktionen unter dem Einfluß extrem hoher elektrischer Felder. *Naturwissenschaften*, 58(1):23–31, 1971.
- [251] P. Deshlahra, E. E. Wolf, and W. F. Schneider. A Periodic Density Functional Theory Analysis of CO Chemisorption on Pt(111) in the Presence of Uniform Electric Fields. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(16):4125–4133, 2009.
- [252] Marc T.M Koper and Rutger A van Santen. Electric field effects on CO and NO adsorption at the Pt(111) surface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 476(1):64–70, 1999.
- [253] C. Voss and N. Kruse. Field ion microscopy during an oscillating surface reaction: NO/H₂ on Pt. *Applied Surface Science*, 87-88(0):127–133, 1995.
- [254] C. Voss and N. Kruse. Field-promoted morphological changes of Pt crystals after NO adsorption. *Surface Science*, 416(3):L1114–L1117, 1998.
- [255] T. Bär, T. Visart de Bocarmé, and N. Kruse. Structural changes of Ag crystals during reaction with nitric oxide. *Surface Science*, 454-456(0):240–245, 2000.
- [256] Dominic Lingenfeller. *Laserinduzierte thermische Desorptionsspektroskopie als innovative Methode zur Analyse des Fragmentierungsmusters und der Stabilität funktionalisierter Siliziumoxidoberflächen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, 2006.
- [257] Masatoshi Osawa, Ken-Ichi Ataka, Katsumasa Yoshii, and Yuji Nishikawa. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: The Origin of the Absorption Enhancement and Band Selection Rule in the Infrared Spectra of Molecules Adsorbed on Fine Metal Particles. *Applied Spectroscopy*, 47(9):1497–1502, 1993.
- [258] Masatoshi Osawa. Surface-Enhanced Infrared Absorption. In Satoshi Kawata, editor, *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, number 81 in Topics in Applied Physics, pages 163–187. Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [259] Günther Rupprechter. A surface science approach to ambient pressure catalytic reactions. *Catalysis Today*, 126(1-2):3–17, 2007.
- [260] Emrah Ozensoy, Christian Hess, and D. Wayne Goodman. Understanding the Catalytic Conversion of Automobile Exhaust Emissions Using Model Catalysts: CO + NO Reaction on Pd(111). *Topics in Catalysis*, 28(1-4):13–23, 2004.

- [261] Dieter Baurecht and Urs Peter Fringeli. Quantitative modulated excitation Fourier transform infrared spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 72(10):3782 – 3792, 2001.
- [262] H.A. Pearce and N. Sheppard. Possible importance of a “metal-surface selection rule“ in the interpretation of the infrared spectra of molecules adsorbed on particulate metals; infrared spectra from ethylene chemisorbed on silica-supported metal catalysts. *Surface Science*, 59(1):205–217, 1976.
- [263] T. Buffeteau, B. Desbat, D. Blaudez, and J. M. Turllet. Calibration Procedure to Derive IRRAS Spectra from PM-IRRAS Spectra. *Applied Spectroscopy*, 54(11):1646–1650, 2000.
- [264] Amy E. Bjerke, Peter R. Griffiths, and Wolfgang Theiss. Surface-Enhanced Infrared Absorption of CO on Platinized Platinum. *Analytical Chemistry*, 71(10):1967–1974, 1999.
- [265] Atsushi Miki, Shen Ye, and Masatoshi Osawa. Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticles: an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions. *Chemical Communications*, (14):1500–1501, 2002.
- [266] Shanhui Fan, Wonjoo Suh, and J. D. Joannopoulos. Temporal coupled-mode theory for the Fano resonance in optical resonators. *Journal of the Optical Society of America A*, 20(3):569–572, 2003.
- [267] Georg Kobiela, Christina Bauer, and Harald Giessen. Quasicrystalline Metamaterials. In *European Conference on Lasers and Electro-Optics 2009 and the European Quantum Electronics Conference. CLEO Europe - EQEC 2009*, 2009.
- [268] Christina Bauer, Georg Kobiela, and Harald Giessen. Optical properties of two-dimensional quasicrystalline plasmonic arrays. *Physical Review B*, 84(19):193104–193107, 2011.
- [269] Christina Bauer, Georg Kobiela, and Harald Giessen. 2D quasiperiodic plasmonic crystals. *Scientific Reports*, 2:681, 2012.
- [270] Atsushi Urakawa, Thomas Bürgi, and Alfons Baiker. Sensitivity enhancement and dynamic behavior analysis by modulation excitation spectroscopy: Principle and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Engineering Science*, 63(20):4902–4909, 2008.
- [271] Gerald Steiner, Valdas Sablinskas, Wolfgang Seidel, and Reiner Salzer. PM-IRRAS mapping of ultrathin molecular films with high spatial resolution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(6):1641–1650, 2009.
- [272] Günther Rupprechter, Holger Unterhalt, Matthias Morkel, Paolo Galletto, Linjie Hu, and Hans-Joachim Freund. Sum frequency generation vibrational spectroscopy at solid-gas interfaces: CO adsorption on Pd model catalysts at ambient pressure. *Surface Science*, 502-503(0):109–122, 2002.
- [273] H. Härle, A. Lehnert, U. Metka, H.-R. Volpp, L. Willms, and J. Wolfrum. In-situ detection of chemisorbed CO on a polycrystalline platinum foil using infrared-visible sum-frequency generation. *Chemical Physics Letters*, 293(1-2):26–32, 1998.
- [274] Helmut Härle, Uwe Metka, Hans-Robert Volpp, and Jürgen Wolfrum. Pressure dependence (10^{-8} – 1000 mbar) of the vibrational spectra of CO chemisorbed on

- polycrystalline platinum studied by infrared-visible sum-frequency generation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(21):5059–5064, 1999.
- [275] P.R. Norton and R.L. Tapping. Photoelectron spectroscopic studies of the adsorption of CO and CO₂ on nickel, platinum and copper. *Chemical Physics Letters*, 38(2):207–212, 1976.
- [276] H. Antonsson, A. Nilsson, N. Mårtensson, I. Panas, and P.E.M. Siegbahn. Vibrational motion and geometrical structure in adsorbed CO studied by core level photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 54-55(0):601–613, 1990.
- [277] K. Besocke, B. Krahl-Urban, and H. Wagner. Dipole moments associated with edge atoms; a comparative study on stepped Pt, Au and W surfaces. *Surface Science*, 68(0):39–46, 1977.
- [278] Alexandra Ludsteck. *Optimierung von Gate-Dielektrika für die MOS-Technologie*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, München, 2005.
- [279] Atsushi Urakawa, Thomas Bürgi, and Alfons Baiker. Kinetic analysis using square-wave stimulation in modulation excitation spectroscopy: Mixing property of a flow-through PM-IRRAS cell. *Chemical Physics*, 324(2-3):653–658, 2006.
- [280] Atsushi Urakawa. *Combined Spectroscopic and Theoretical Elucidation of Catalytic Reaction Pathways*. Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich, Zürich, 2006.
- [281] Laura Bianchettin, Alessandro Baraldi, Stefano de Gironcoli, Erik Vesselli, Silvano Lizzit, Luca Petaccia, Giovanni Comelli, and Renzo Rosei. Core level shifts of undercoordinated Pt atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 128(11):114706, 2008.
- [282] Louise Olsson and Erik Fridell. The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions NO₂ ⇌ NO + 1/2 O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 210(2):340–353, 2002.
- [283] A. Talo, J. Lahtinen, and P. Hautojärvi. An XPS study of metallic three-way catalysts: The effect of additives on platinum, rhodium, and cerium. *Applied Catalysis B: Environmental*, 5(3):221–231, 1995.
- [284] Hideaki Aizawa and Shinji Tsuneyuki. First-principles study of CO bonding to Pt(111): validity of the Blyholder model. *Surface Science*, 399(2-3):L364–L370, 1998.
- [285] Tzvetomir Venkov, Konstantin Hadjiivanov, and Dimitar Klissurski. IR spectroscopy study of NO adsorption and NO + O₂ co-adsorption on Al₂O₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(11):2443–2448, 2002.
- [286] T.J. Toops, D.B. Smith, W.S. Epling, J.E. Parks, and W.P. Partridge. Quantified NO_x adsorption on Pt/K/gamma-Al₂O₃ and the effects of CO₂ and H₂O. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58(3-4):255–264, 2005.
- [287] Daniel Torres, Silvia Gonzalez, Konstantin M. Neyman, and Francesc Illas. Adsorption and oxidation of NO on Au(111) surface: Density functional studies. *Chemical Physics Letters*, 422(4-6):412–416, 2006.

- [288] R.F. Van Sooten and B.E. Nieuwenhuys. An infrared study of the interaction of CO and NO with a silica supported Pt-Rh alloy catalyst. *Journal of Catalysis*, 122(2):429–437, 1990.
- [289] I. Lundström, A. Spetz, F. Winquist, U. Ackelid, and H. Sundgren. Catalytic metals and field-effect devices – a useful combination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1(1-6):15–20, 1990.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

*Signalgebungsmechanismus
an nanostrukturierten
Halbleitergasensoren*

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich ~~wie folgt~~ bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Titel der Arbeit: _____

Hochschule und Jahr: _____

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung: _____

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Stuttg.
den 17.03.2014

Ort und Datum

Georg Kobler

Unterschrift

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung.