

Entwicklung eines Zinndioxid-Gassenors in Dickschicht-Technologie



Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Universität Witten/Herdecke

vorgelegt von
Gerhard Wiegleb
aus Recklinghausen

1990

Entwicklung eines Zinndioxid-Gassensors in Dickschicht-Technologie

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung des Doktorgrades
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Universität Witten/Herdecke**

vorgelegt von

**Gerhard Wiegleb
aus Recklinghausen**

1990

Mentor : Prof. Dr. rer.nat. J. Heitbaum

Fakultätsreferent : Prof. Dr. rer.nat.H. Morgner

Tag der Disputation : 24. 8. 1990

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Entwicklungsleiter/Sensortechnik bei der Fa. Kostal / Lüdenscheid, in der Zeit vom Juli 1988 bis Juni 1990.

Für die bereitgestellten Mittel und Möglichkeiten danke ich der Fa. Kostal.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Heitbaum (Chemetall GmbH / Frankfurt und Universität Witten - Herdecke) für seine außergewöhnliche Förderung , wertvollen Hinweise und Diskussionen sowie seinem besonderem Interesse an der behandelten, interdisziplinären Thematik.

Herrn Prof. Dr. F. J. Schmitte (Universität - GHS - Paderborn) für grundlegende Diskussionen zum Leitfähigkeitsverhalten von Zinndioxid.

Herrn Prof. Dr. D. Kohl (RWTH - Aachen) für die Diskussion einiger Teilergebnisse und Hinweise zu der Strom - Spannungs - Charakteristik.

Herrn Dr. Starz (Degussa - Hanau) für die Herstellung der SnO₂ - Dickschichtpaste.

Herrn Dr. Rottmann (HL - Planartechnik / Dortmund) für die Herstellung der Dünnsschichtstrukturen sowie zahlreichen Diskussionen zur Dünnschichttechnologie.

Herrn Pechert (Kostal - Hybridlabor) für die Herstellung der Dickschicht - Sensoren.

Herrn Dipl. Ing. F. J. Karpinski (Kostal - Konstruktion) für die Konstruktion der Meßzelle.

Fräulein B. Tito (Kostal - Sensorlabor) für die Durchführung einiger Messungen.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau für ihre permanente Unterstützung und Geduld , die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1.	EINLEITUNG	1
1.1	Literaturübersicht	2
1.2	Problemstellung	3
2.	HERSTELLUNGSTECHNOLOGIEN	4
2.1	Sinterverfahren	5
2.2	Dünnschichttechnik	7
2.3	Dickschichttechnik	9
3.	EXPERIMENTELLE - UNTERSUCHUNGEN	11
3.1	Herstellung und Strukturierung	12
3.2	Versuchsaufbau	20
3.3	Heizleistungen	25
3.4	Temperaturabhängigkeiten	28
3.4.1	Sensor-Widerstand	28
3.4.2	Gasempfindlichkeit für CO	32
3.4.3	Zeitkonstante (Gaswechsel)	34

3.5	Modifizierung der SnO₂-Schicht	37
3.5.1	Antimon - Dotierung	37
3.5.2	Katalytische - Modifizierung	40
3.6	Stabilität der SnO₂-Schicht	44
3.6.1	Einschaltverhalten in Luft / Stickstoff	44
3.6.2	Langzeitstabilität (24 h/14 Tage)	47
3.6.3	Ozon - Behandlung	49
3.7	Einfluß des Wasserdampfes (H₂O)	51
3.8	Dünnenschicht - Elektrodenstruktur	59
3.8.1	Widerstandscharakteristik	61
3.8.2	Strom - Spannungs - Charakteristik	64
3.8.3	Frequenzverhalten	67
3.9	Querempfindlichkeiten	70
3.10	Indiumzinnoxid - Schichten	71
4.	MODELLVORSTELLUNGEN UND THEORIEN	76
4.1	Halbleitereigenschaften im Oberflächenbereich	78
4.2	Gasdiffusion in die Sensorschicht	82
4.3	Oberflächenreaktionen und heterogene Katalyse	84
4.4	Kontaktübergänge und Korngrenzen	93
4.5	Modellbildung und Diskussion	99
5.	ZUSAMMENFASSUNG	106
LITERATUR		111
LEBENSLAUF		

1. Einleitung

Die Messung von Schadgasen in der Umgebungsluft, mit Hilfe von Chemischen-Sensoren, hat eine breite Anwendung im Bereich des Umwelt- und Personenschutzes gefunden [15,42]. Als Meßverfahren werden aus Kostengründen einfache Prinzipien bevorzugt, die allerdings gegenüber aufwendigen Analysegeräten [59] eine geringere Genauigkeit aufweisen.

Folgende physikalisch- chemische Verfahren lassen sich für einfache gasanalytische Messungen heranziehen :

- *Wärmetönung* [15] Messung von brennbaren Gasen (Erdgas) im % - Bereich
- *Wärmeleitfähigkeit* [56] Messung von Wasserstoff im % - Bereich
- *Elektrochemische - Zellen* [57] CO, Cl₂, O₂, H₂S, NO_x im ppm- Bereich
- *Feldeffekt - Transistor* [58] Messung von CO und H₂ im ppm- Bereich
- *Metalloxid - Sensor* [41] Messung von CO und C_nH_m im ppm- Bereich

Für Anwendungen, bei denen CO und C_nH_m im ppm- Bereich gemessen werden müssen, kommt vorzugsweise der Metalloxid - Sensor in Betracht, da andere Verfahren aufgrund zu geringer Empfindlichkeit (Wärmetönung, Wärmeleitfähigkeit) bzw. zu geringer Lebensdauer (Elektrochemische - Zelle, Feldeffekt - Transistor) ausscheiden. Weiterhin wird, bedingt durch den einfachen Aufbau der Metalloxid-Sensoren eine kostengünstige und zuverlässige Herstellung ermöglicht, die durch den Einsatz neuer Fertigungstechnologien (Dickschicht- und Dünnenschicht - technik) unterstützt wird.

Obwohl die Wirkungsweise der Metalloxid - Sensoren seit über 30 Jahren bekannt ist, gibt es noch keine vollständige theoretische Beschreibung dieser Gassensoren. In dieser Arbeit sollen daher einige Aspekte untersucht werden, die im direkten Zusammenhang mit dem Einsatz der Dickschicht- bzw. Dünnenschichttechnik stehen.

1.1 Literaturübersicht

Im Jahre 1954 wurde durch Heiland [1] festgestellt, daß sich die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern, durch die Oberflächenadsorption von bestimmten Gasen, definiert ändert. Seiyama [2] und Taguchi [3] nutzten diesen Effekt als erste zur Detektion von Gasen aus. Basierend auf den Taguchi-Patenten werden jährlich mehrere Millionen dieser Sensoren von der Firma Figaro (Japan) hergestellt. Die Fertigungs-Technologie für die Sensoren , auf der Basis von Zinndioxid , hat sich allerdings bisher nicht geändert.

Windischmann und Mark [4] zeigten 1979 die Möglichkeiten auf , durch den Einsatz der Dünnenschicht-Technologie , einen SnO_x -Sensor zur Detektion von Kohlenmonoxid herzustellen. Weiterhin wurde in dieser Arbeit erstmalig eine Theorie zur Erklärung der komplexen Abläufe für Dünnenschicht-Sensoren aufgestellt, die durch Messungen teilweise bestätigt wurden.

Alle bisherigen Versuche [5,6,7] , einen kommerziellen Gas-Sensor in Dünnenschicht-Technologie zu fertigen, sind fehlgeschlagen. Die Gründe dafür sind sehr vielschichtig und liegen hauptsächlich in der unzureichenden Langzeitstabilität begründet. Im Vergleich zu den in der Praxis bewährten Figaro-Sensoren haben die Dünnenschicht-Sensoren eine wesentlich geringere SnO_2 -Masse , wodurch sich der Verlust an "Sensor-Masse" durch Alterungseffekte beim Dünnenschicht- Sensor stärker bemerkbar macht.

Dickschicht-Sensoren lassen sich von der Herstellungs-Technologie eher mit den Figaro-Sensoren vergleichen, so daß man hier bessere Möglichkeiten für eine zuverlässige Sensorfertigung erwarten kann. Oyabu, Osawa und Kurobe [8] zeigten dies anhand eines SnO_2 -Dickschicht-Gassensors zur Messung von Ethanol und Wasserstoff. Die Möglichkeiten der Selektivitätssteigerung, durch den Einsatz von katalytischen Beschichtungen (Pd, Ru, Pt, Rh, Os, Ir), wurden von Hoffheins, Lauf und Siegel [28] an SnO_2 - Dickschicht- Sensoren eingehend untersucht, so daß aufgrund der Ergebnisse eine Mehrkomponentenanalyse aufgezeigt werden konnte.

1.2 Problemstellung

Der Einsatz neuer Technologien für die Herstellung von Gassensoren führt zu anderen Meßeigenschaften, da sowohl die geometrische Ausbildung des Sensors, als auch die Ausführung (Sauberkeit / Nachbehandlung) der einzelnen Fertigungsschritte, einen Einfluß haben.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten verschiedene Randbedingungen, wie unterschiedliche Geometrien der Schichtstruktur, Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit, Modifizierung der Sensoren durch Dotierung und katalytischer Beschichtung, Stabilität der Sensoren und die daraus resultierenden Einflüsse auf die Gasempfindlichkeit für Kohlenmonoxid in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 250 ppm CO in Luft untersucht werden. Aus diesen Randbedingungen lassen sich u.a. folgende Fragestellungen ableiten :

- Welche Gasreaktionen finden an einer reinen SnO_2 - Oberfläche statt und wie wirken sich diese Reaktionen auf die Leitfähigkeit aus ?
- Welchen Einfluß hat eine zusätzliche katalytische Beschichtung auf die Leitfähigkeit und auf das Temperaturverhalten der Gasempfindlichkeit ?
- Wie wirkt sich die Dotierung des Zinndioxids auf die Grundleitfähigkeit und auf die Gasempfindlichkeit bei verschiedenen Temperaturen aus ?
- Gibt es eine optimale Betriebstemperatur und wie wird dieses Temperaturverhalten durch die unterschiedlichen Modifizierungen beeinflußt ?

Für eine technische Anwendung der Gassensoren ist eine niedrige Leistungsaufnahme und ein kleiner Widerstand hinsichtlich der Ausbildung der elektronischen Signalverarbeitung von entscheidender Bedeutung. Diese Randbedingung läßt sich allerdings nur durch eine Miniaturisierung des Sensors erreichen. Der Einsatz der Dichschichttechnik erlaubt Strukturbreiten von $100\ \mu\text{m}$, während mit der Dünnschichttechnik Strukturierungen von $1-10\ \mu\text{m}$ realisierbar sind. Es stellt sich daher die Frage, ob ein kombinierter Aufbau aus einer Dünnschicht - Elektrodenstruktur und einer Dickschicht - Sensorstruktur realisierbar ist und welche meßtechnischen Eigenschaften aus einem solchen, bisher noch nie untersuchten Aufbau, resultieren.

2. Herstellungs-Technologien für Gassensoren

Grundsätzlich lassen sich drei Basis-Technologien anführen, die für die Fertigung von SnO_2 -Gassensoren relevant sind : Die Sintertechnik [12], die Dünnschicht-technik [7] und die Dickschichttechnik [8].

Für die Auswahl der Herstellungs-Technologie von Gassensoren müssen im wesentlichen folgende Punkte als Auswahlkriterien herangezogen werden :

- Reproduzierbarkeit der Sensoreigenschaften während des Produktionsprozesses (Gleichmäßigkeit der Produktion)
- Stabilität der Sensoreigenschaften während der Produktlebensdauer (Insbesondere die Nullpunkt- und Empfindlichkeitsstabilität)
- Möglichkeiten der Miniaturisierung , um die Leistungsaufnahme zu reduzieren und die Stückkosten zu senken, die direkt proportional mit der Sensorfläche ansteigen.
- Kosten für Investitionen im Entwicklungs - und Fertigungsbereich, die für die Dickschichttechnik bei ca. 0,5 Mio. DM und für die Dünnschichttechnik bei > 2Mio. DM liegen.
- Variationsmöglichkeiten im Fertigungsprozeß, um unterschiedliche Sensoren für verschiedene Gase herzustellen, wodurch das Produktspektrum und die Flexibilität vergrößert werden.

Da die zur Verfügung stehenden Herstellungs-Technologien unterschiedliche Sensoreigenschaften erzeugen, ist eine genaue Analyse dieser Verfahren notwendig. Die nachfolgend beschriebenen Herstellungsverfahren sind prinzipiell alle für die Herstellung von Gassensoren geeignet. Mit Hilfe der oben angeführten Auswahlkriterien lassen sich die Vor- und Nachteile der einzelnen Technologien dann beschreiben.

2.1 Sintertechnik

Die älteste und bekannteste Herstellungs-Technologie für Gassensoren ist die Sintertechnik. Dieses Verfahren, nach dem die meisten Gassensoren produziert worden sind, führt auf die grundlegenden Arbeiten von Taguchi [3] zurück. Bei der Herstellung dieser Sensoren geht man von Zinntetrachlorid SnCl_4 als Basissubstanz aus. Wie in Abb.1 zu sehen ist, wird die Sensor-Paste vor dem Auftragen auf den Grundkörper (Keramikrörchen) mit einem Katalysator, in Form von Palladiumchlorid PdCl_2 , angereichert.

Vor dem eigentlichen Sinterprozeß, der bei Temperaturen von 600°C - 700°C abläuft, wird durch Zugabe von Tetraethylsilikat eine Bindung der Sensorpaste erzielt.

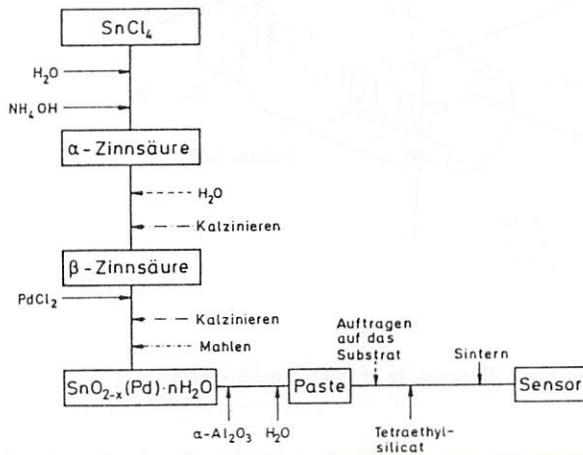


Abb. 1 : Herstellungsverfahren eines keramischen SnO_{2-x} - Gassensors in Sintertechnik [9].

Der komplette Aufbau eines Sensor-Elementes, wie er in Abb.2 zu sehen ist, besteht aus einem keramischen Trägerrörchen, in dem ein Platindraht wendelförmig eingebracht ist. Dieser Platindraht dient als Heizer, um das Sensorelement auf die notwendige Betriebstemperatur von 350°C - 450°C zu bringen.

An den Enden des Keramikröhrcchens befinden sich zwei Anschlußdrähte, mit denen der Widerstand zwischen den Elektroden gemessen wird. Da die SnO_2 -Sintermasse auf der gesamten Zylinderfläche aufgetragen ist, erhält man ein günstiges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, aus dem eine hohe Empfindlichkeit des Sensors resultiert [9]. Infolge der polykristallinen, körnigen Struktur des SnO_2 erzielt man eine zusätzliche Vergrößerung der aktiven Sensoroberfläche.

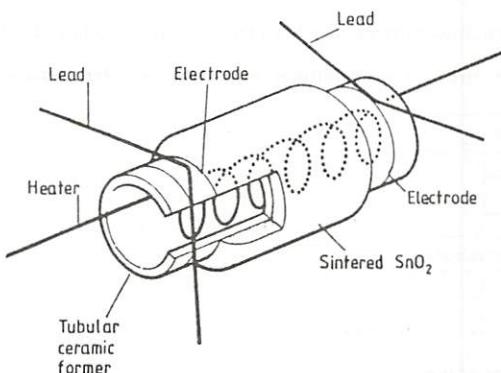


Abb. 2 : Aufbau eines Gassensors in Sintertechnik [12]

Die Sintertechnik liefert zuverlässige Gassensoren, die durch unterschiedliche Zusätze von katalytischen Substanzen für bestimmte Gase, wie CH_4 oder CO , selektiviert werden können. Da diese Herstellungs-Technologie mit vielen Fertigungsschritten behaftet ist, die nicht automatisierbar sind, ergeben sich sehr hohe Stückkosten für die Sensoren. Ein weiterer Nachteil dieser Technologie ist die große Exemplarstreuung, die sich in einer großen Fertigungstoleranz des Grundwiderstandes und der Empfindlichkeit äußert, welche ebenfalls aus dem geringen Automatisierungsgrad resultiert.

2.2 Dünnschichttechnik

Im Bereich der Dünnschichttechnik geht man im allgemeinen von planaren Strukturen aus, die eine Schichtdicke von einigen Nanometern (nm) bis 1 μm [5,9] aufweisen. Die Herstellung dieser extrem dünnen Schichten kann durch verschiedene Verfahren erfolgen :

- Kathoden-Zerstäubung (Sputtern) — PVD
- Aufdampfen im Vakuum
- Pyrolytisches Sprühverfahren
- CVD-Prozeß (Chemical Vapour Deposition)

Diese Technologien wurden u.a. von Schmitte [13] für die Herstellung von leitfähigen, transparenten SnO_2 -Schichten ausführlich untersucht und beschrieben. Gasempfindliche SnO_2 -Schichten werden hauptsächlich mit Hilfe der Kathoden-Zerstäubung hergestellt [4,5,9]. In diesem Verfahren wird eine Sn- oder SnO_2 -Kathode mit Sauerstoff- bzw. Argon-Ionen beschossen, die durch ein elektrisches Feld beschleunigt worden sind. Durch die Aufprallenergie der Ar-Ionen werden SnO_2 -Moleküle in die Gashase überführt, so daß diese dann auf dem Substrat (Anode) kondensieren und eine homogene Schicht bilden können. Der Einsatz einer Sn-Kathode und Beschuß mit O_2 -Ionen führt zu einer chemischen Reaktion in der Gashase, so daß man hier auch von reaktivem Sputtern spricht. In Abb.3 ist ein Dünnschicht-Gassensor im Querschnitt dargestellt, der sich durch eine freitragende Glasmembrane auszeichnet, die durch Hinterätzung des Silizium-Substrates entsteht. Der Vorteil dieser Anordnung liegt in der Reduzierung der elektrischen Heizleistung durch die Miniaturisierung des Sensoraufbaues [7,10]. Die SnO_2 -Schicht wurde durch reaktives Sputtern in einem O_2/Ar -Plasma mit einer Schichtdicke von ca. 100 nm hergestellt. Die CO-Empfindlichkeit läßt sich über die Betriebsparameter wie Sauerstoffpartialdruck, Absolutdruck und Substrattemperatur während des Sputtervorganges, beeinflussen [60].

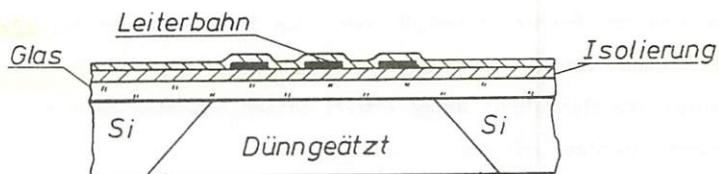


Abb. 3 : Querschnitt eines Gassensors mit dünngeätztem Siliziumträger (Si), [10] .

In Abb.4 ist ein kompletter Aufbau eines Gassensors zu sehen, der in Dünnschichttechnik hergestellt worden ist. Dieser Nb_2O_5 -Sauerstoffsensor wurde von der Toyota Motor Corporation [11] für die Anwendung im Automobil (Lambda-Sonde) entwickelt.

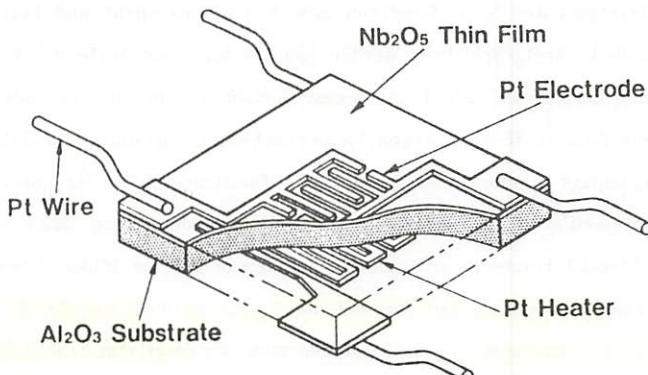


Abb. 4 : Dünnschicht Nb_2O_5 -Sauerstoffsensor auf einem Al_2O_3 -Substrat [11] .

Die Vorteile der Dünnschichttechnik liegen in der guten Reproduzierbarkeit der Sensoreigenschaften, die sich aus dem sehr sauberen Fertigungsprozeß ergeben. Weiterhin ist diese Technologie dazu geeignet, sehr große Stückzahlen zu günstigen Stückkosten herzustellen. Die sehr dünnen Halbleiterschichten altern infolge der geringen Masse allerdings sehr schnell, so daß die Langzeitstabilität dieser Sensoren unbefriedigend ist [7].

2.3 Dickschichttechnik

Mit dieser Herstellungs-Technologie sind ebenfalls nur planare Strukturen möglich. Die Sensorschicht und die Leiterbahnen werden bei diesem Verfahren in Form von Pasten auf das Trägermaterial aufgedruckt. Der Druckvorgang erfolgt mit feinmaschigen Sieben, die bereits die notwendige Strukturierung enthalten (Siebdruckverfahren). Nach dem Bedrucken erfolgt ein definierter Einbrennprozeß, bei dem, ähnlich wie im Sinterverfahren, die entgültigen Sensoreigenschaften erhalten werden. Die Pasten bestehen im wesentlichen aus der Hauptkomponente, die die Eigenschaft der Schicht bestimmt, einem organischen Bindemittel (Ethyl-Zellulose und Terpineol) und einem anorganischen Binder in Form einer Glas-Fritte. Während des Einbrennprozesses (850°C) wird der organische Bindemittel-Anteil verbrannt, so daß nur noch die anorganische Glas-Komponente eine verbindende Eigenschaft in der fertigen Schichtstruktur hat. In Abb.5 ist der Herstellungsprozeß einer Dickschichtpaste dargestellt [8].

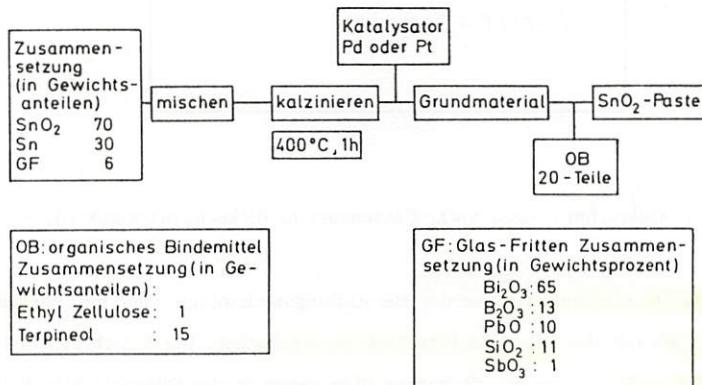


Abb. 5 : Herstellungsprozeß einer SnO₂-Dickschichtpaste [8].

In Abb.6 ist ein Dickschicht-Gassensor dargestellt. Die gesamte Struktur befindet sich auf einem Ferrit-Substrat (Trägermaterial). Da die Herstellung der Dickschicht - Sensoren bei hohen Temperaturen stattfindet, wird sehr häufig auch Aluminiumoxid-Keramik (Al_2O_3) als Trägermaterial eingesetzt. Als Heizelement ist in dem unten dargestellten Sensoraufbau ein Rutheniumoxid - Widerstand eingesetzt worden. Der aktive SnO_2 -Bereich ist von dem Heizer durch eine mehrlagige Schutzschicht aus SiO_2 getrennt, um eine elektrische Isolation zwischen dem Heizer und der Sensorschicht zu realisieren. Sowohl die Anschlußdrähte als auch die Leiterbahnen bestehen aus Gold.

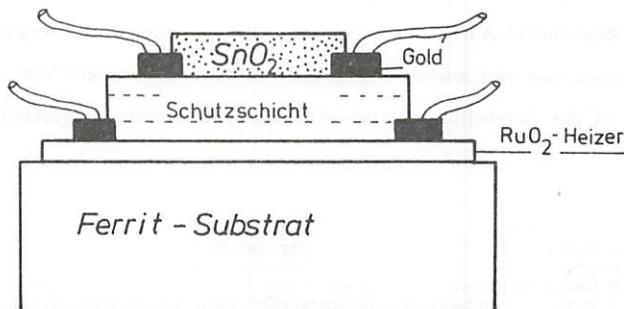


Abb. 6 : Querschnitt eines SnO_2 -Gassensors in Dickschichttechnik [8].

Die **Dickschichttechnik** ist von der Herstellungstechnologie eher mit der **Sinter-technik**, als mit der **Dünnschichttechnik** zu vergleichen. Die Schichtdicken liegen mit $10 \mu\text{m} - 30 \mu\text{m}$ um ein Vielfaches über denen in der Dünnschichttechnik, so daß mit dieser Technologie genügend "Sensor-Masse" zur Verfügung steht, die eine **ausreichende Stabilität** über der **Produktlebensdauer** erwarten läßt. Durch die planare Struktur des Sensors können mehrere Sensorelemente auf einer Substratfläche von z.B. 2×2 Zoll, **wirtschaftlich und reproduzierbar** hergestellt werden.

3. Experimentelle-Untersuchungen

Zinndioxid (SnO_2) ist ein n-Halbleiter mit einem extrem großen Bandabstand von 3.6 eV [38]. Aufgrund dieser Tatsache befinden sich bei Raumtemperatur sehr wenig Elektronen im Leitungsband, so daß die elektrische Leitfähigkeit ρ ebenfalls sehr gering ist. Die Leitfähigkeit wird in diesem Fall hauptsächlich durch freie Elektronen aus Sauerstofflücken ($\approx 10^{17}\text{ cm}^{-3}$) bestimmt [13]. Bei einer Temperaturerhöhung gelangen durch thermische Anregung Elektronen ins Leitungsband, wodurch sich der Widerstand des Halbleiters verringert. Durch den Einbau (Dotierung) von Fremdatomen, z.B. aus der V. Gruppe auf Sn-Plätzen, lässt sich eine weitere Steigerung der Ladungsträgerkonzentration erzielen [14]. Durch chemische Reaktionen, die im wesentlichen an der Oberfläche der SnO_2 -Schicht ablaufen, wird der elektrische Widerstand dieser Schicht zusätzlich verändert. Diese chemischen Reaktionen werden durch die Anwendung der heterogenen Katalyse beeinflußt, so daß eine selektive Steigerung der unterschiedlichen Reaktionen möglich wird.

Die Zielsetzung, die mit der systematischen Untersuchung der Sensorparameter verfolgt wird, soll eine Beschreibung der Randbedingungen für eine Optimierung der Sensoreigenschaften zulassen. Um dieses Ziel erreichen zu können, müssen sämtliche Einflußfaktoren, die auf die Sensoreigenschaften einwirken, isoliert betrachtet werden. Folgende Sensoreigenschaften werden als Ziel definiert:

- hohe Gasempfindlichkeit für CO in geringen Konzentrationen (ca. 30 ppm)
- Stabilität der Sensoreigenschaften über mehrere Jahre
- geringe elektrische Leistungsaufnahme (1-2 Watt)
- Sensorwiderstand in Luft und der Betriebstemperatur im $\text{K}\Omega$ -Bereich

3.1 Herstellung und Strukturierung der Dickschicht-Sensoren

Sämtliche Dickschicht-Sensoren wurden auf Substraten aus Aluminiumoxid-Keramik mit einer Dicke von $600 \mu\text{m}$ aufgebaut. Die Leiterbahnen bestehen aus Gold ($\sim 10 \mu\text{m}$). Als SnO_2 -Sensorpaste kam eine Spezialanfertigung der Degussa/Hanau zur Anwendung. Der SnO_2 -Gehalt der Paste betrug 71 % mit einem Glas-Fritten-Gehalt von 5 %. In Abb.7 ist der Querschnitt von zwei unterschiedlichen Sensorstrukturen dargestellt. Die Abb.7.a zeigt eine partielle Bedruckung zwischen den einzelnen Gold-Elektroden. Da die zu detektierenden Gasmoleküle nur in einer Grenzschicht h^* , die als Raumladungszone der Debye-Länge entspricht [41], die Leitfähigkeit der SnO_2 -Schicht verändern, sollte diese Struktur günstigere Sensoreigenschaften aufweisen als die Struktur b, weil mit der partiellen Bedruckung eine direkte Ankopplung der Grenzschicht h^* an die Elektroden erfolgt.

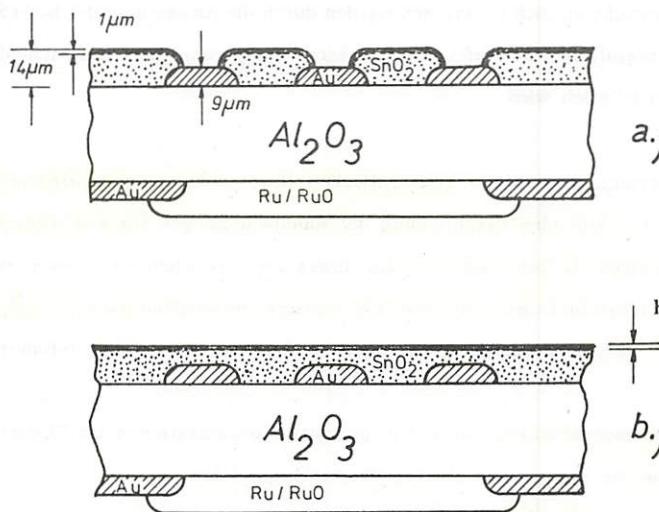


Abb. 7 : Schichtaufbau der untersuchten SnO_2 -Gassensoren mit partieller (a) und flächiger (b) Bedruckung

Eigenschaften und Zusammensetzung der Zinndioxidpaste:

1. Beschreibung

Für die Herstellung der Sensorstruktur kam ein Versuchsprodukt Nr.548 der Degussa AG - Hanau zu Anwendung, das nach eigenen Vorgaben angefertigt wurde. Als Basismaterial wurde Zinndioxid-Pulver der Fa. Merck - Darmstadt eingesetzt. Die Bindemittel- und Lösungsmittelzugabe erfolgte nach Erfahrungswerten der Degussa AG.

2. Eigenschaften

Feststoffgehalt: 76 % + 1 %

SnO_2 - Gehalt : 71 % + 1 %

Rest Binde- und Lösungsmittel

3. Verarbeitung

Siebdruck: 325 mesh - Sieb *

Trocknung: 120° C, 15 min.

Einbrennen: 850° C, 10 min.

4. Basismaterial

Zinndioxid / Merck - Darmstadt , Prod. Nr. 7818

SnO_2 - Gehalt > 99 %

säurelösliche Anteile < 0,2 %

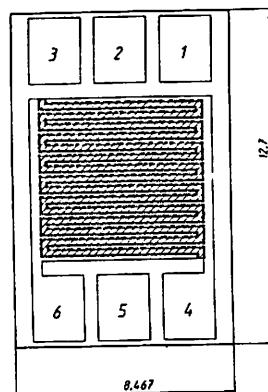
säurelösliches Blei < 0,05 %

säurelösliches Fe < 0,01 %

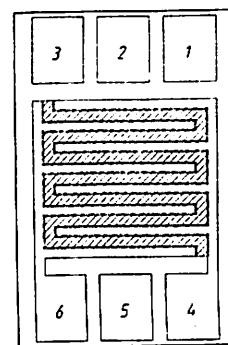
Glühverlust (900° C) < 0,02 %

* Meshzahl = $\frac{25,4\text{mm}}{W} - a$; W = Maschenweite ; a = Drahtdurchmesser

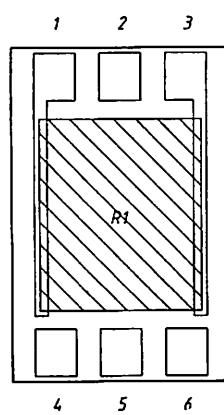
Nr. 1, 200 μ m



Nr. 2, 400 μ m



Heizer [Rückseite]



Nr. 3, 200 μ m

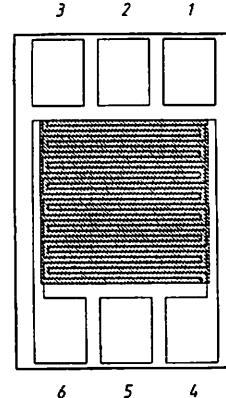


Abb. 8 : Flächenstruktur der verschiedenen Sensoren mit Elektrodenabständen und Breiten von 1, 200 μ m , 2, 400 μ m und 3, 200 μ m mit flächiger SnO_2 -Bedruckung. Die aktive Sensorfläche beträgt 64 mm² mit einer Schichtdicke von 10 μ m .

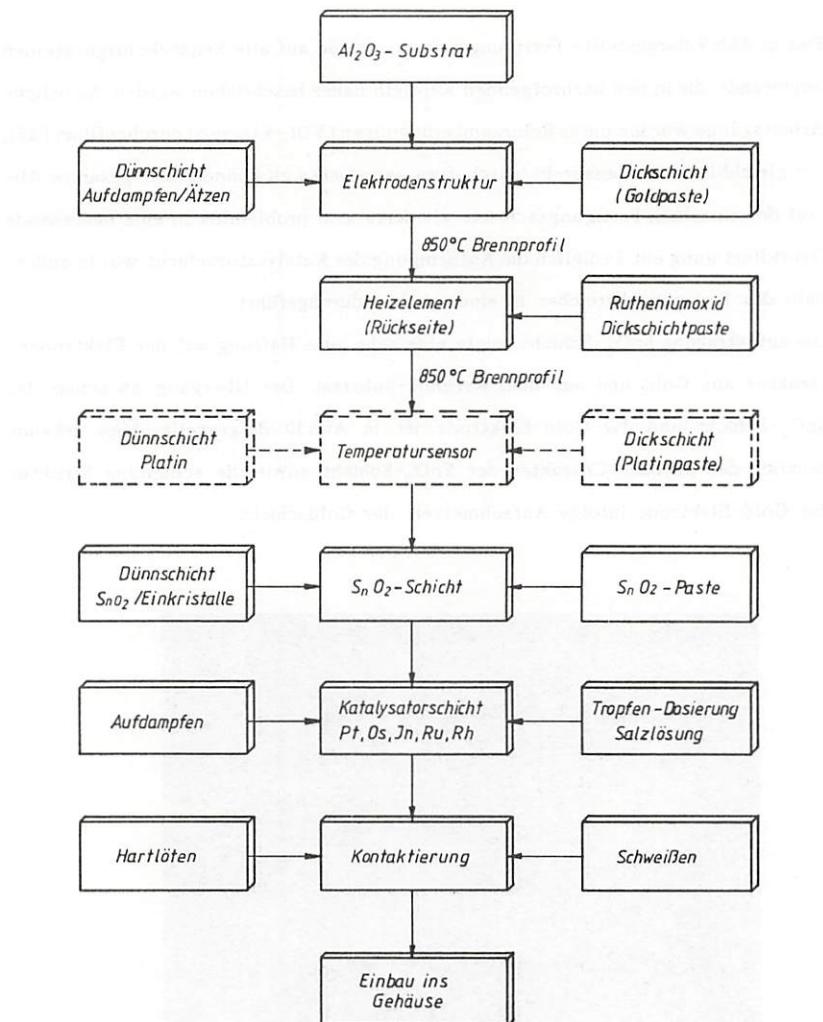


Abb. 9 : Fertigungsschema für die in Abb.8 dargestellten Sensorstrukturen. Die Elektrodenstruktur in Dünnsschichttechnik wird im Kap.3.8 beschrieben, wobei für die SnO_2 -Schicht ausschließlich die Siebdrucktechnik angewandt wurde.

Das in Abb.9 dargestellte Fertigungsschema wurde auf alle Sensorkonfigurationen angewandt, die in den nachfolgenden Kapiteln näher beschrieben werden. Sämtliche Arbeitsgänge wurden unter Reinraumbedingungen (VDI - Klasse 6) durchgeführt [39], um gleichbleibende Sensor-Eigenschaften garantieren zu können. Der gesamte Ablauf der einzelnen Fertigungsschritte gliederte sich problemlos in eine bestehende Hybridfertigung ein. Lediglich die Aufbringung der Katalysatorschicht wurde außerhalb des Fertigungsbereiches in einem Labor durchgeführt.

Die aufgetragene SnO_2 -Schicht zeigte eine sehr gute Haftung auf der Elektrodenstruktur aus Gold und auf dem Keramik-Substrat. Der Übergang zwischen der SnO_2 -Schicht und der Gold-Elektrode ist in Abb.10 dargestellt. Man erkennt deutlich den porösen Charakter der SnO_2 -Schicht sowie die schuppige Struktur der Gold-Elektrode infolge Aufschmelzen der Goldschicht.

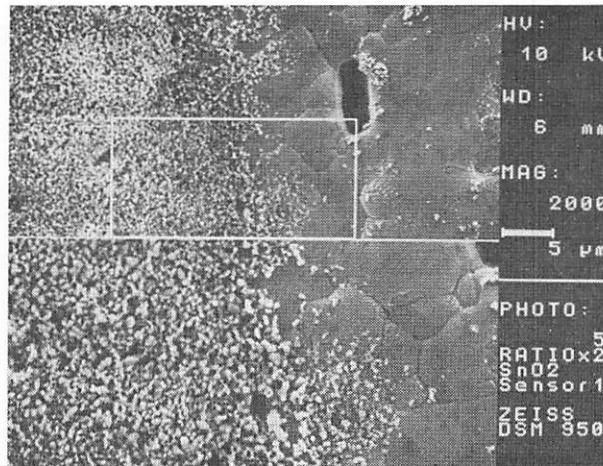


Abb. 10 : REM-Aufnahme des Überganges von der SnO_2 -Schicht auf die Gold-Elektrode. Sensor-Aufbau Nr.1 (Abb.8).

Die Porösität der gedruckten SnO_2 -Schicht unterscheidet sich kaum von dem pulverförmigen Zinndioxid-Grundmaterial (MERCK/Darmstadt). Die Korngrößen liegen im Bereich von $0,2\mu\text{m}$ bis $1\mu\text{m}$. Die Hohlräume zwischen den einzelnen Körnern sind nicht mit der Glasfritte gefüllt, so daß die aktive Oberfläche aufgrund dieser Porösität extrem hoch ist.

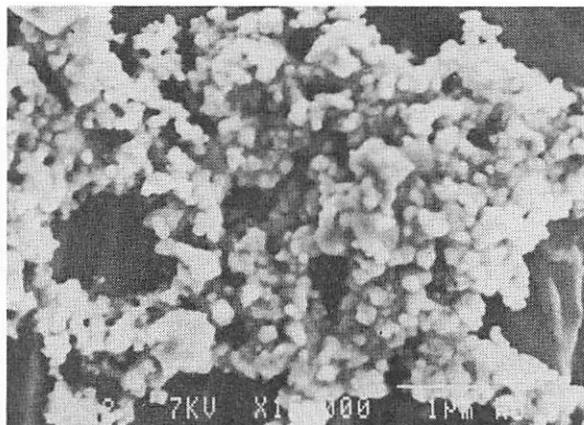


Abb. 11 : REM-Aufnahmen des Zinndioxid-Grundmaterial (Pulverform)

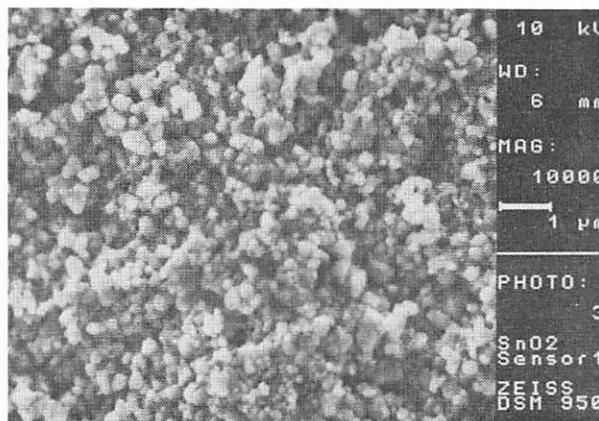
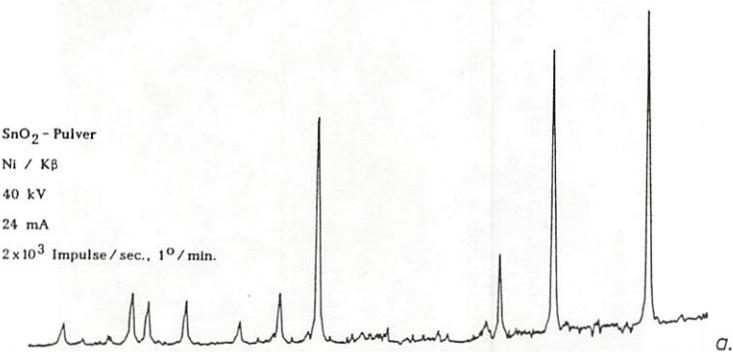


Abb. 12 : REM-Aufnahme der gedruckten SnO_2 -Schicht (Glasanteil ca.5%).

Anhand von Röntgen - Beugungsspektren (Abb. 13) kann gezeigt werden, daß sich die kristalline Struktur des Zinndioxides durch den Einbrennprozeß nicht verändert. Auch die anorganischen Zusätze (Glasfritte) lassen sich in diesen Spektren nicht nachweisen. Lediglich das Al_2O_3 -Substrat erscheint in dem Spektrum 13b durch einige zusätzliche Reflexe.

Probe : SnO_2 - Pulver
Filter : Ni / K β
Spannung : 40 kV
Strom : 24 mA
Einstellung : 2×10^3 Impulse/sec., $1^\circ/\text{min.}$



Probe : SnO_2 - Paste (eingebrennt bei 850°C)
Filter : Ni / K β
Spannung : 30 kV
Strom : 22 mA
Einstellung : 1×10^3 Impulse / sec., $1^\circ/\text{min.}$

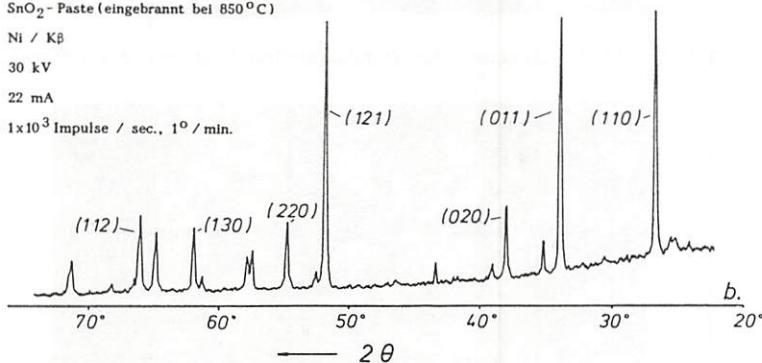


Abb. 13 : Röntgen - Beugungsspektren von reinem SnO_2 - Pulver a. und einer eingebrennten Sensorschicht auf einem Al_2O_3 - Substrat b.

Die Oberflächen der verschiedenen Sensoren (Nr.1-3) zeigen eine ausgeprägte Strukturierung die sowohl durch die partielle Bedruckung der SnO_2 -Schicht, als auch durch die Abbildung der ca. 10 μm dicken Gold-Elektroden zustande kommt. Die Auswirkungen dieser Strukturierungen auf die Sensor-Eigenschaften werden in den nachfolgenden Kapiteln untersucht.

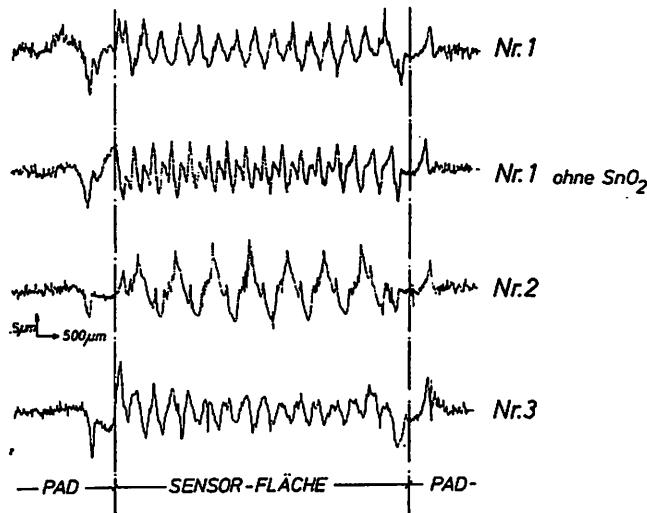


Abb. 14 : Oberflächen-Strukturierung der verschiedenen Sensoren Nr.1-3 nach Abb. 8. Die Meßkurven wurden mit einem Milligraph der Fa. Mahr aufgenommen.

Im Bereich der Anschlußelektroden (PAD) liegt das Schicht-dickenniveau bei ca. 10 μm .

3.2 Versuchsaufbau

Der Meßplatz (Abb.17) für die Untersuchungen besteht im wesentlichen aus einer Meßzelle (Abb.18), in der sich der Sensor befindet, der Gaszuleitung mit einem Schwebekörper-Durchflußmesser (Fa.Krohne/Duisburg) und den peripheren elektronischen Geräten. Der Sensor wird in der Meßzelle mit einem stabilisierten Netzgerät (Rhode & Schwarz) versorgt. Die elektrische Verlustleistung ($P = U_i \cdot I_i$) sorgt für eine konstante Temperatur, die durch eine einmalige Aufnahme der $T(P)$ -Kurve ermittelt wurde (Kap.3.3). Die Messung des Sensor-Widerstandes erfolgte mit einem Multimeter (Keithly-Instruments), das einen integrierten Analog-Ausgang besitzt. Mit dem Analog-Ausgang läßt sich dann direkt ein Daten-Recorder (Hewlett-Packard) ansteuern. Simultan zu dem Sensor-Signal wurde der Prüfgasgehalt von Kohlenmonoxid in synthetischer Luft mit einem Infrarot-Analysator (BINOS 1 /Leybold AG-Hanau) gemessen und aufgezeichnet. In Abb.15 ist ein typischer Signalverlauf für einen Gaswechsel von synth.Luft auf Prüfgas (200ppm CO) dargestellt. Man erkennt deutlich die unterschiedlichen Zeitabhängigkeiten der beiden Meßsysteme.

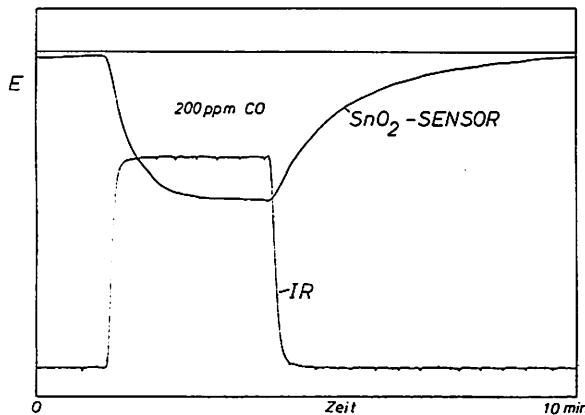


Abb. 15 : Typischer Signalverlauf für einen Gaswechsel von Luft auf Prüfgas.

Die Zeitabhängigkeit des Infrarot-Analysators ist in erster Linie durch die Ausspülung der Analysenküvette ($V=25 \text{ cm}^3$) und der elektronischen Zeitkonstanten der Signalverarbeitung ($\sim 2 \text{ sec.}$) gegeben, so daß die Zeitverläufe für einen Wechsel von Luft auf Prüfgas und umgekehrt, immer gleich sind. Der SnO_2 - Sensor zeigt hingegen asymmetrische Zeitverläufe, die im Kap. 3.4.3 näher untersucht werden. Um den Einfluß der Gasströmung auf die Sensortemperatur und damit auch auf den Sensorwiderstand zu reduzieren, wurde die Meßzelle im Bypass (1:1) mit einem Gasdurchfluß von 30 l/h beströmt ($= 4,2 \text{ cm}^3/\text{sec.}$ durch die Meßzelle). Bei einem Kamervolumen von $\sim 7 \text{ cm}^3$ wird die Meßzelle dann in $\tau = 1,7 \text{ sec.}$ ausgespült, was bei einem exponentiellen Konzentrationsverlauf ($C(t) = C_0 \exp.-t/\tau$) einer 63%igen Ausspülung entspricht. In Abb. 16 ist der Einfluß der Bypassbeströmung auf den Sensorwiderstand, für unterschiedliche Durchflußraten, dargestellt.

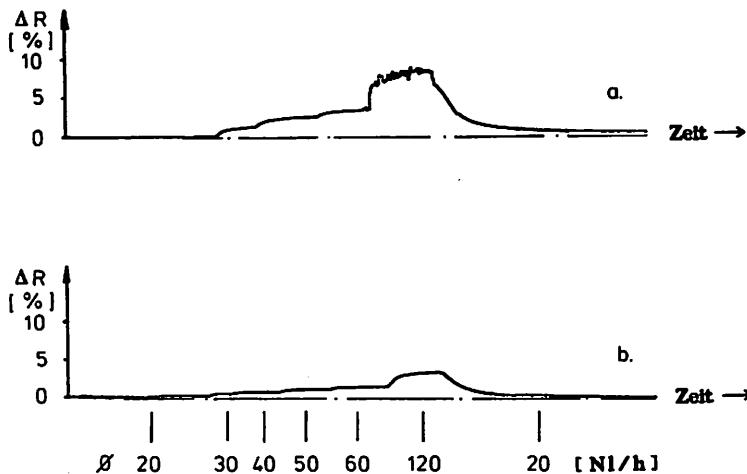
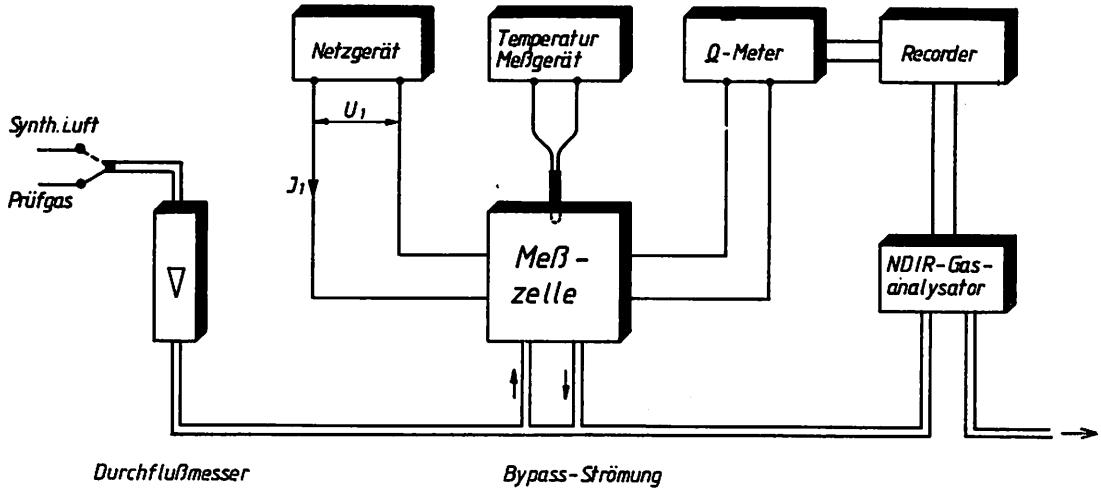


Abb. 16 : Strömungsabhängigkeit des Sensorwiderstandes infolge von konvektiver Abkühlung des Sensorelementes, durch a. direkte Beströmung der Meßzelle und b. Bypassbeströmung (1:1) der Meßzelle.
($\text{NI} = \text{Normliter bei } 1,013 \text{ bar und } 273,15 \text{ K nach DIN 1343}$)

Abb. 17 : Maßplatz für die gasspezifischen Untersuchungen.



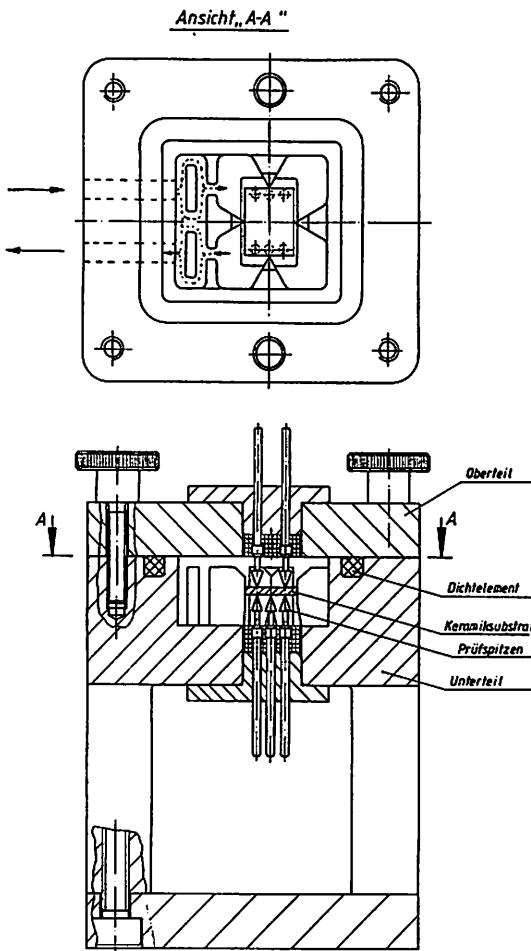


Abb. 18 : Draufsicht und Schnittdarstellung der Meßzelle mit einem Sensor-element (Keramiksubstrat). Das Kammervolumen beträgt ca. 7 cm^3 . In der Ansicht "A-A" ist der Strömungsweg eingezeichnet. Durch die "Prallplatten" im Einlaß - und Auslaßbereich, wird eine direkte Anströmung des Sensorelementes verhindert.

Die Meßzelle (Abb.18) wurde so konstruiert, daß ein schneller Wechsel der Sensor-Elemente möglich ist. Durch Herausdrehen der vier Rändelschrauben läßt sich der Deckel der Meßzelle entfernen. Von oben her (Ansicht "A-A") ist das Sensor-Element mit einer Pinzette zugänglich und austauschbar. Die Kontaktierung erfolgt mit federnden Prüfspitzen, die auf den Gold-Leiterbahnen für einen niedrigen Übergangswiderstand sorgen. Der innere Bereich der Meßzelle ist so ausgebildet, daß der Keramik-Chip bei jedem Wechsel durch die vier Führungs spitzen in eine definierte Position gebracht wird. Weiterhin wird der Gasaustausch in der Meßzelle durch ein Labyrinth geleitet, um ein direktes Anströmen des Sensor- Elementes zu verhindern. Der Grund für diese Maßnahme ist die undefinierte Temperaturänderung des Sensor-Elementes bei einer direkten Beströmung, die nach Abb.16 für unterschiedliche Strömungsverhältnisse zu einer Widerstands änderung ΔR führt.

Die Abdichtung der Meßzelle erfolgt mit einem umlaufenden O-Ring zwischen dem Ober- und Unterteil. Die Prüfspitzen wurden durch einen temperaturbe ständigen Keramikkleber elektrisch isoliert mit dem Aluminium-Gehäuse verbunden.

3.3 Heizleistung

Mit dem in Abb.17 dargestellten Meßplatz wurde der Zusammenhang zwischen der Oberflächentemperatur des Sensor-Elementes und der zugeführten elektrischen Leistung P in der Meßzelle ermittelt. Die Oberflächentemperatur wurde mit einem Dünnschicht - Temperatursensor nach Erreichen des stationären Zustandes gemessen. Der so ermittelte Zusammenhang $T(P)$ ist in Abb. 19 dargestellt.

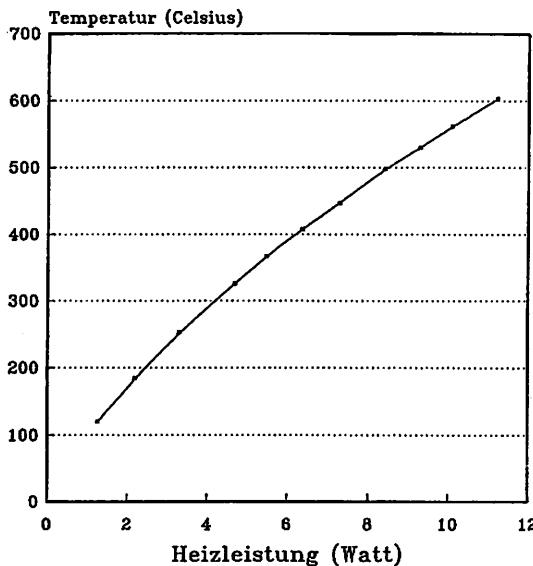


Abb. 19 : Oberflächentemperatur des Sensor-Elementes in Abhängigkeit von der zugeführten elektrischen Verlustleistung (Heizleistung) $T(P)$.

Der oben dargestellte funktionelle Zusammenhang $T(P)$ ist von verschiedenen Einflußfaktoren wie Substratgröße, Substratmaterial, elektrische Anschlüsse und der Umgebungstemperatur abhängig, da sie einen direkten Einfluß auf die Wärmeübertragung an die Umgebung ausüben.

Der größte Einfluß geht dabei von der Substratgröße aus, so daß durch eine Miniaturisierung des Sensors auch eine Reduzierung der erforderlichen Heizleistung erwartet werden kann. In Abb.20 ist die Heizleistung für eine Arbeits-temperatur von 450°C in Abhängigkeit der Sensorfläche dargestellt.

Die einzelnen Meßpunkte beziehen sich auf folgende Ausführungsformen:

1. Keramiksubstrat nach Abb.8 , Gesamtfläche = $107,5 \text{ mm}^2$
2. Sensorstruktur auf Keramik (Taupunktfühler Typ E, Degussa-AG-Hanau)
Gesamtfläche = 20 mm^2
3. Sensorstruktur von T.Oyabu et.al. [8] , Gesamtfläche = 13 mm^2

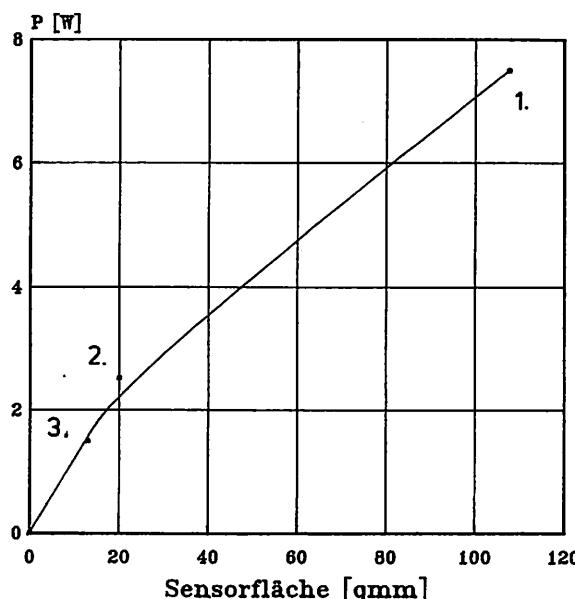


Abb. 20 : Erforderliche Heizleistung für eine Sensortemperatur von 450°C in Abhängigkeit der Sensorfläche.

Ein weiterer Einflußfaktor ist die Substratmasse, die den Aufheiz- und Abkühlverlauf des Sensors bestimmt. Bei einer abrupten Variation der zugeführten elektrischen Leistung, erfolgt die Änderung des Sensorwiderstandes (Typ Nr.1) mit einer Zeitkonstanten $\tau = 9 \text{ sec.}$ ($\Delta T = 20^\circ\text{C}$), die nach Gl.4/S.34 bestimmt wurde. τ kennzeichnet den Zeitpunkt, nachdem der Widerstand 63% des statio-nären Endwertes erreicht hat.

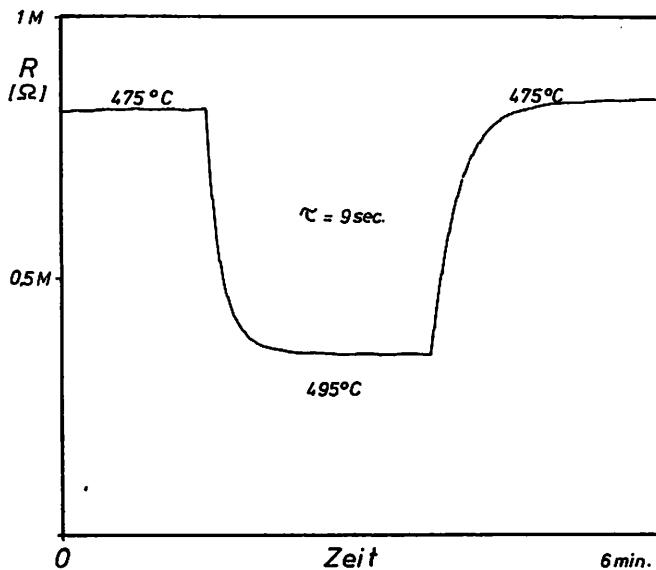


Abb. 21 : Änderungsgeschwindigkeit des Sensorwiderstandes nach einer abrupten Variation der zugeführten Heizleistung.
(Substratfläche = $107,5 \text{ mm}^2$, Substratdicke = $0,625 \text{ mm}$)

Durch den Einsatz eines dünneren Substrates (z.B. $0,25 \text{ mm}$), lässt sich die Auf-heizgeschwindigkeit noch weiter reduzieren, da die effektive Masse um den Faktor 2,5 verkleinert ist.

3.4 Temperaturabhängigkeiten

Ein wesentlicher Parameter, der die Eigenschaften eines SnO_2 -Gassensors beeinflusst, ist die Temperatur. Infolge der halbleitenden, körnigen Struktur, lassen sich unterschiedliche Effekte beschreiben, die eine Temperaturabhängigkeit zeigen:

- Kontaktübergänge mit definierten, temperaturabhängigen Aktivierungsenergien
- Transport von Ladungsträgern in das Leitungsband durch thermische Aktivierung
- Adsorptions- und Reaktionsverläufe an der SnO_2 -Oberfläche
- Diffusionsvorgänge der Reaktionsgase in die poröse Sensorschicht

Durch die Messung des Sensor-Widerstandes, der Gasempfindlichkeit und der Zeitkonstanten τ bei definierten Temperaturen, können dann Rückschlüsse über die Natur der einzelnen Effekte gezogen werden, die wesentlich zum Verständnis der Sensorfunktionen beitragen.

3.4.1 Sensor-Widerstand

Die Messung des Sensor-Widerstandes wurde in einem Temperaturbereich von 250°C bis 550°C in 50°C -Schritten durchgeführt. Um für jeden Meßpunkt einen stabilen Widerstandswert des Sensors zu erhalten, mußte das Sensor-Element ca. 30 min. bei konstanter Temperatur und konstanter Beströmung mit synt. Luft betrieben werden. Vor jeder neuen Meßreihe erfolgte eine ca. 1-stündige Einbrennphase bei ca. 600°C in der Meßzelle, an der sich der Meßzyklus von 550°C bis 250°C anschloß. Zur statistischen Absicherung der Meßergebnisse wurden von jeder Sensor-Struktur (Nr.1-3) mehrere Exemplare vermessen.

In Abb.22 sind einige Ergebnisse dieser Messungen aufgeführt. Sieht man von den unterschiedlichen Absolutwerten der Sensor-Widerstände ab, so zeigen alle Sensoren eine exponentielle Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den von Morrison [17] durchgeföhrten Untersuchungen an gepressten und gesinterten n-Halbleitern auf SnO_2 -Basis. Die unterschiedlichen Absolutwerte ergeben sich aus den Fertigungstoleranzen, die für die ersten Untersuchungen noch nicht optimiert worden sind.

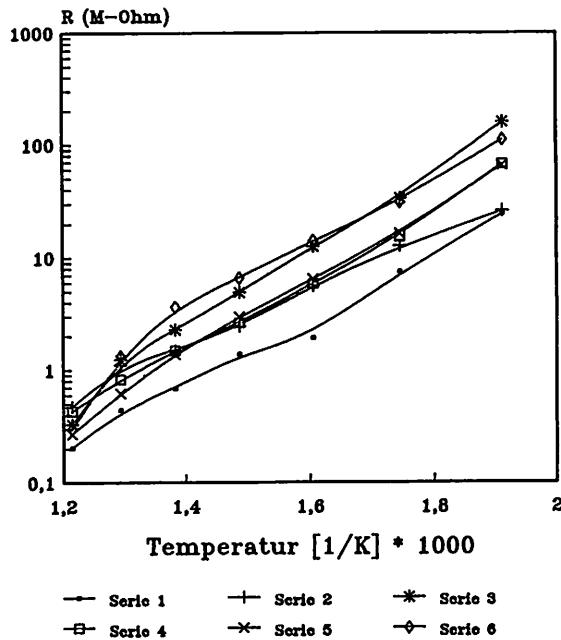


Abb. 22 : Temperaturverhalten des Sensor-Widerstandes in synth. Luft

Nach Morrison lässt sich die Leitfähigkeit eines polykristallinen n-Halbleiters wie folgt beschreiben:

$$R(T) = R_0 \exp [eV_a(T) / k T] \quad (1)$$

Mit $eV_a(T)$ = Potential-Barriere zwischen zwei SnO_2 -Körnern (Abb.23).

k = Boltzmann-Konstante ($1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

T = absolute Temperatur

R_0 = Grundwiderstand des Zinn-dioxid

In Gl.1 wurde vorausgesetzt, daß der Spannungsabfall an jedem Kontaktübergang zwischen den einzelnen Körnern kleiner als kT/e ist. In diesem Fall ist die Strom-Spannungs - Charakteristik rein Ohm'sch [54].

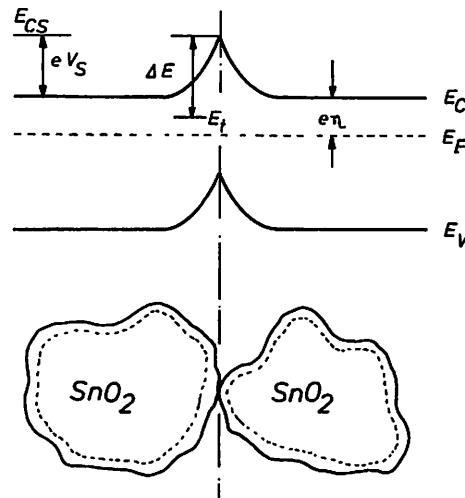


Abb. 23 : Kontaktübergang zwischen zwei SnO_2 - Körnern mit der Ausbildung einer Potential-Barriere im Bändermodell. Die Bandenverbiegung des Leitungsbandes E_C wird u.a. durch Chemisorption von Sauerstoff an der Korn-Oberfläche hervorgerufen. Die gestrichelte Linie zeigt den Bereich der Elektronenverarmung (Raumladungszone).

Die Potential-Barriere eV_S ist für die Untersuchung von porösen SnO_2 -Strukturen von ganz entscheidender Bedeutung. Pijolat [18] und Lalauze [19] zeigten z.B. die Möglichkeiten auf, diese Potential-Barriere durch eine gezielte Nachbehandlung mit SO_2 zu modifizieren und somit den Grundwiderstand bei niedrigen Temperaturen 20°C bis 150°C um mehrere Größenordnungen zu verändern.

Die Temperaturabhängigkeit der Potential-Barriere wurde von Lantto, Romppainen und Leppävuori [20] anhand von kommerziellen Sensoren (Typ: TGS 812 , Figaro) untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich eine theoretische Be- trachtung und ein Vergleich mit eigenen Messungen durchführen.

Die experimentellen Untersuchungen von Lantto [20] ergaben unterschiedliche Energieverteilungen für die Aufheiz- und Abkühlphase, die im Bereich von 0,3 eV bis 0,7 eV beim TGS 812 lagen. Bei allen Messungen konnte eine starke Zunahme der Barrieren-Energie oberhalb von 200°C festgestellt werden. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den aus der Abb.22 nach Gl.1 abgeleiteten Energien $eV_s(T)$, die in Abb.24 dargestellt sind.

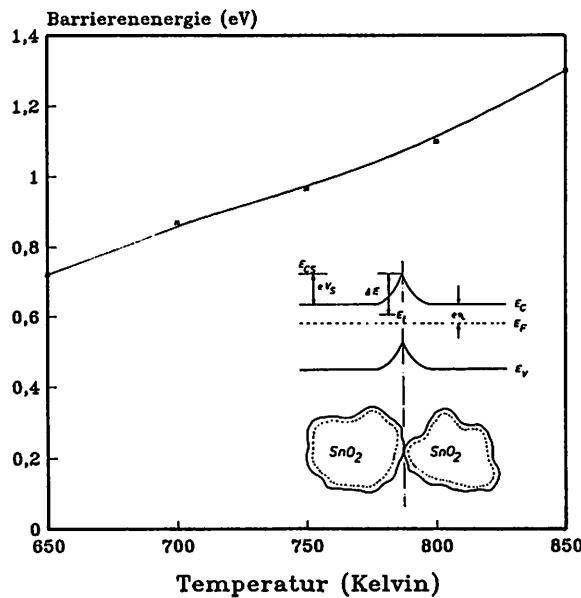


Abb. 24 : Temperaturabhängigkeit der Barrieren-Energie, die aus den Messungen in Abb. 22 bestimmt wurde.

Die theoretische Beschreibung der Barrieren-Energie (eV_s) wird im Kap. 4 durchgeführt.

3.4.2 Gasempfindlichkeit für CO

Die Fähigkeit eines Sensors eine definierte und reproduzierbare Signaländerung zu erzeugen, die durch ein bestimmtes Gas hervorgerufen wird, bezeichnet man als Gasempfindlichkeit. Die Gasempfindlichkeit wird im allgemeinen in der prozentualen Änderung der Widerstände (Meßgröße) angegeben.

$$GE = R(\text{Gas}) / R(\text{Luft}) \times 100\% \quad (2)$$

Die Gasempfindlichkeit GE ist i.a. von der Gaskonzentration C abhängig. Der Zusammenhang GE(C) wird als Kennlinie definiert.

Die Änderung der Gasempfindlichkeit bei unterschiedlichen Sensor-Temperaturen ist in Abb. 25 dargestellt. Für Kohlenmonoxid (250ppm/1000ppm) erhält man eine Signaländerung von 50% bzw. 60%. Das Maximum der Gasempfindlichkeit liegt bei ca. 400°C für einen reinen SnO₂-Sensor ohne katalytische Zusätze.

Die Aufnahme der Kurve in Abb.25 erfolgte nach der gleichen Prozedur wie in Kap.3.4.1. Die Beströmung der Meßzelle mit dem Prüfgas (Linde AG) wurde ca. 5 Minuten beibehalten, bis sich ein stabiler Widerstandswert einstellte.

Insgesamt wurden 12 unterschiedliche Sensor-Strukturen auf diese Art und Weise getestet und ausgewertet. Es konnten dabei keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Strukturen festgestellt werden.

Die Lage des Empfindlichkeitsmaximums variierte um + 25°C , wobei die Gasempfindlichkeit GE eine Toleranzbreite von + 15 % aufweist.

Die Kennlinie GE (C) wurde mit drei unterschiedlichen Prüfgasen (30 ppm, 250 ppm, 1000 ppm) aufgenommen (siehe Abb.26) und lässt sich durch folgende empirische Gleichung beschreiben[9]:

$$G = G_0 + f \cdot p^n ; \quad n \sim 0,5 \quad (3)$$

G_0 = Leitfähigkeit in Luft ; G = Leitfähigkeit mit Meßgas

p = Partialdruck des Meßgases ; f = Proportionalfaktor

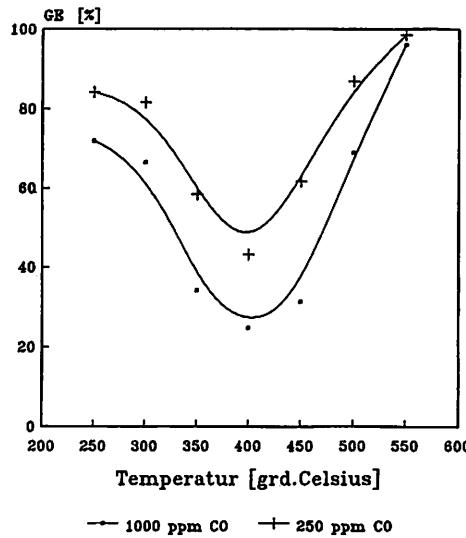


Abb. 25 : Gasempfindlichkeit eines unbehandelten SnO_2 -Dickschicht-Sensors für unterschiedliche Gaskonzentrationen (StrukturNr.3).

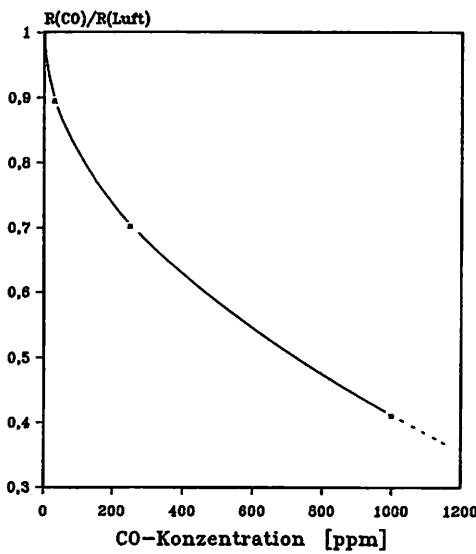


Abb. 26 : CO - Kennlinie GE(C) bei einer Sensortemperatur von 450°C

3.4.3 Zeitkonstante (Gaswechsel)

Sämtliche Prozesse, die bei einem Gaswechsel von synthetischer Luft auf Prüfgas und umgekehrt zu einer Widerstandsänderung beitragen, sind mit einer Zeitverzögerung behaftet. Bei den vorangegangenen Messungen konnten signifikante Unterschiede zwischen einem Gaswechsel von Luft auf Prüfgas und umgekehrt festgestellt werden, die zudem auch noch auf eine Temperaturabhängigkeit aufweisen.

In Abb.27 ist ein typischer Signalverlauf für einen derartigen Gaswechsel bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

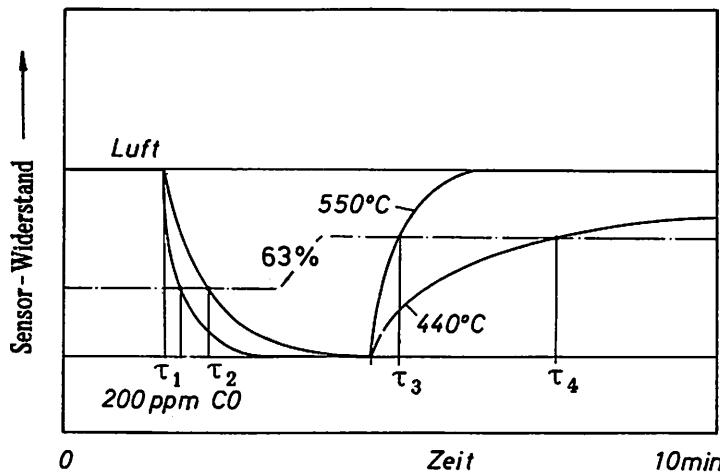


Abb. 27 : Widerstandsänderung des Sensors für einen abrupten Wechsel von Luft auf Prüfgas (200 ppm) bei 550°C und 440°C.

Die charakteristische Größe für die Zeitkonstante ist der Zeitpunkt, zu dem das Sensorsignal 63% des Endwertes (100%) erreicht hat. Dieser Wert ergibt sich aus dem exponentiellen Verhalten dieser Zeitverläufe, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann [36]:

$$R(t) = R_0 \exp. -t/\tau \quad (4)$$

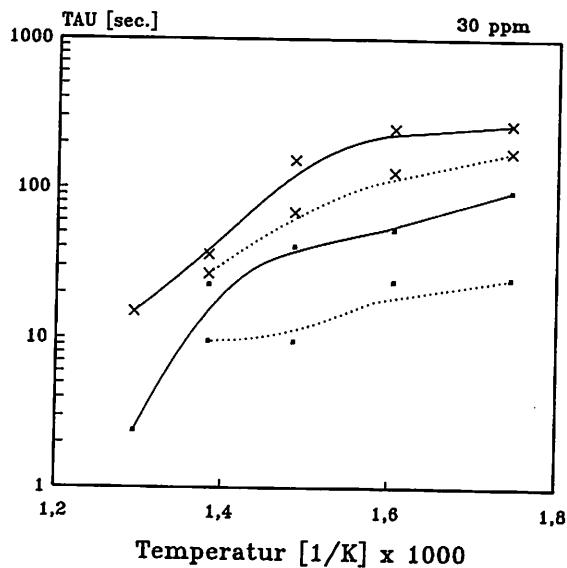


Abb. 28 a

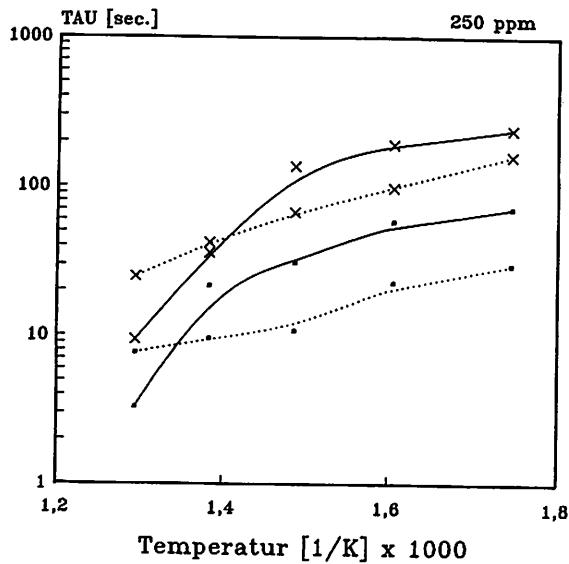


Abb. 28 b

..... Prüfgas + Kat ...×... synth. Luft + Kat
—○— Prüfgas —×— synth. Luft

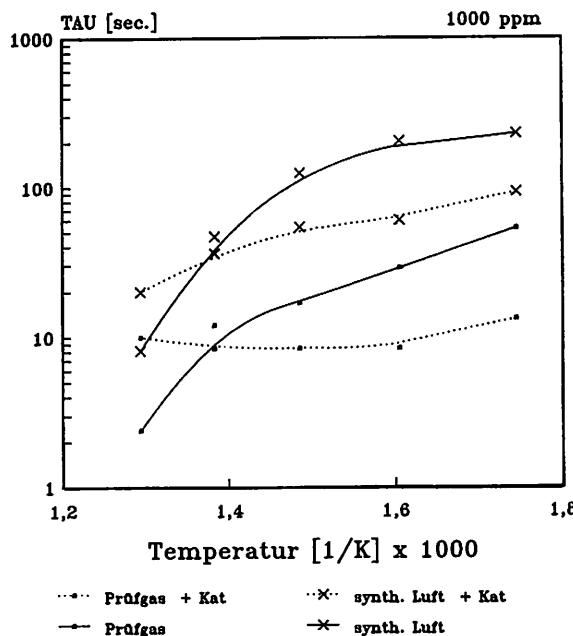


Abb. 28 c : Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten τ für den Wechsel von synth. Luft auf Prüfgas (\rightarrow Prüfgas) und von Prüfgas auf synth. Luft (\rightarrow synth. Luft). Die Meßkurven wurden für unterschiedliche CO-Konzentrationen aufgenommen a. 30 ppm, b. 250 ppm, c. 1000 ppm. Alle Messungen wurden mit einem Sensorelement durchgeführt. Der Sensor erhielt zwischendurch eine Platin-Beschichtung, so daß auch diese Messungen nicht durch Herstellungstoleranzen gestört wurden.

Die Messungen zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten τ . Im unteren Temperaturbereich von 250°C bis 400°C ist die Zeitkonstante für den aktivierte Sensor niedriger. Bei $\sim 440^{\circ}\text{C}$ (Empfindlichkeitsmaximum!) kommt es zu einer Umkehrung des Effektes.

Eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit der Zeitkonstanten τ konnte bei den vorhandenen Messungen nicht festgestellt werden.

3.5 Modifizierung der SnO₂-Schicht

Die Eigenschaften einer unbehandelten und reinen SnO₂-Schicht, wie sie bisher beschrieben wurden, sind für viele Anwendungen nicht ausreichend. Gerade die Möglichkeiten einer nachträglichen Modifizierung der aktiven Sensor-Schicht, eröffnen einen zusätzlichen Freiheitsgrad bei der Konzipierung von unterschiedlich wirkenden Sensor-Typen.

Die wesentlichen Aspekte, die in diesem Kapitel beleuchtet werden sollen, sind die Reduzierung des Sensorwiderstandes und die Erhöhung der Gasempfindlichkeit für Kohlenmonoxid.

Die Ansatzpunkte für eine derartige Modifizierung sind durch eine gezielte Dotierung des SnO₂-Grundmaterials und durch die heterogene Katalyse an der Sensor-Schicht gegeben.

3.5.1 Antimon-Dotierung

Die Leitfähigkeit eines Halbleiters wird durch die Eigenleitung und durch die Störstellenleitung beschrieben. Die Eigenleitung erfolgt durch Ladungsträger, die aus thermisch aufgebrochenen Kristallbindungen entstehen. Die Anzahl dieser Ladungsträger ist von der Temperatur und der Energie E_G zwischen dem Valenz- und Leitungsband (verbotene Zone) abhängig. Die Dichte der freien Elektronen wird in reinen Halbleitern als *intrinsische Trägerdichte* n_i bezeichnet und lässt sich durch folgenden Zusammenhang beschreiben :

$$n_i(T) = n_{i0} T^{3/2} \exp(-E_G/2 k T) \quad (5)$$

Mit n_{i0} = temperaturunabhängiger Faktor (Stoffkonstante)

T = absolute Temperatur in Kelvin

E_G = Energielücke

k = Boltzmann-Konstante

Neben der Eigenleitung wird die Leitfähigkeit in einem viel größerem Umfang durch die Störstellenleitung beeinflußt. Diese Störstellenleitung tritt dann auf, wenn in dem Halbleiter-Gitter Fremdatome oder Gitterfehler enthalten sind. Den kontrollierten Einbau von Fremdatomen bezeichnet man als Dotierung. Im vorliegenden Fall des SnO_2 wird die Störstellenleitung durch den Einbau von Elementen aus der V. Gruppe auf Sn-Plätzen oder der VII. Gruppe auf Sauerstoff-Plätzen ermöglicht. Schmitte [13] beschrieb ein Verfahren der Fluor-Dotierung von SnO_2 , mit der er eine proportionale Zunahme der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Fluor-Konzentration feststellen konnte.

In der vorliegenden Arbeit wurde die n-Dotierung mit Antimon durchgeführt und die Auswirkungen auf die Gasempfindlichkeit GE und den Sensorwiderstand untersucht.

Die Dotierung erfolgte mit Antimonoxid (Sb_2O_3) in einem abgeschlossenen Reaktionsofen bei 850°C , in dem sich mehrere Sensorelemente und das Sb_2O_3 unter einer reduzierenden Formergas-Atmosphäre (95% N_2 +5% H_2) befanden. Durch die hohe Umgebungstemperatur gelangte ein Teil des Antimonoxids in die Gasphase, aus der sich das Sb_2O_3 auf die Sensor-Schicht niederschlagen konnte. In der Formergas-Atmosphäre reduzierte sich das Sb_2O_3 zu Antimon, das dann z.B. in die SnO_2 -Schicht eindiffundierte und zu einer Dotierung führte.

Die einzelnen Sensorelemente wurden vor und nach der Dotierung hinsichtlich des Grundwiderstandes und der Gasempfindlichkeit gemessen. Die GE wurde mit Stickstoff getestet, da die N_2 -Beströmung den chemisorbierten Sauerstoff von der Sensor-Oberfläche nahezu vollständig entfernt und somit der unbeeinflußte Grundwiderstand vorliegt. Die Widerstandsmessungen erfolgten bei einer Sensors Temperatur von 450°C .

Die Ergebnisse dieser Meßreihe, die mit partieller und flächiger Sensor-Struktur durchgeführt wurden, sind in Abb. 29 zusammengefaßt.

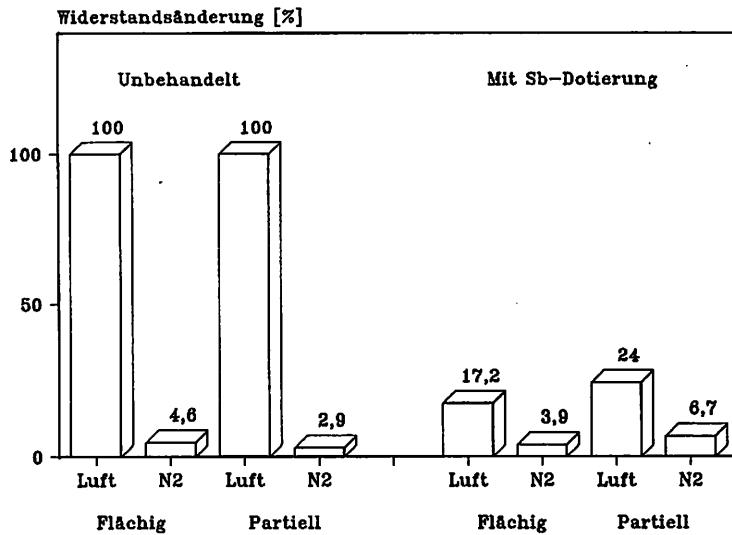


Abb. 29 : Widerstandsänderung und Gasempfindlichkeit des SnO_2 - Sensors durch eine Antimon - Dotierung. Untersucht wurde sowohl eine flächige Bedruckung (Struktur Nr.3), als auch eine partielle Bedruckung (Struktur Nr.1). Die gestrichelt dargestellten Werte (Dotierung mit Sb_2O_3) beziehen sich auf einen normierten Wert.

Durch die Antimon-Dotierung ist eine deutliche Reduzierung des Widerstandes möglich, die in dem vorliegenden Fall bis zu einem Faktor 6 betragen kann. Die Empfindlichkeit für eine Gasänderung reduziert sich durch die Dotierung allerdings ebenfalls um die gleiche Größenordnung, so daß eine Antimon - Dotierung hinsichtlich der Gasempfindlichkeit nicht sinnvoll erscheint.

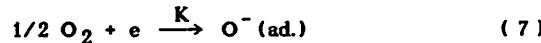
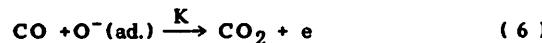
Im Kap. 3.10 wird die Möglichkeit der Zinn - Dotierung bei einem Indiumoxid-Sensor beschrieben, die zu einer erhöhten Gasempfindlichkeit führt.

3.5.2 Katalytische-Beschichtung

Die Anwendung der heterogenen Katalyse auf die Entwicklung von Gassensoren wurde in der Vergangenheit schon sehr häufig beschrieben, wobei in der Praxis vorwiegend empirische Erfahrungen genutzt werden, da die bisherigen systematischen Grundlagenforschungen mit aufwendigen Analyse-Geräten der Oberflächenphysik nicht sehr erfolgreich waren [15].

An dieser Stelle soll nun nicht der Versuch unternommen werden, dieses Bild zu korrigieren, vielmehr soll auf der Basis der vorhandenen Erfahrungen die Auswirkungen von katalytischen Beschichtungen auf die Sensoreigenschaften untersucht werden.

Bei einem Gassensor, der zB. für Kohlenmonoxid selektiviert ist, laufen folgende Oberflächenreaktionen ab, die durch einen Katalysator beeinflußt werden [26].



Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen werden durch die «Arrhenius-Gleichung» beschrieben [27].

$$K = A \exp(-E_A/kT) \quad (8)$$

Mit K = Geschwindigkeitskonstante

A = Proportionalitätsfaktor

E_A = Aktivierungsenergie

Durch den Einsatz eines Katalysators läßt sich nun die Aktivierungsenergie reduzieren, so daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

Typische Katalysatoren, die für Gassensoren eingesetzt werden, sind Pt, Rh, Pd, Ru, Os und Ir [28].

Im Kap.2.1 wurde die übliche Methode der Zugabe der Katalysatoren in Form von Edelmetall-Chloriden während des Herstellungsprozesses der Sensor-Paste beschrieben.

Abweichend von diesem Verfahren wurde eine nachträgliche Beschichtung der bereits eingebroannten Sensor-Struktur mit einer wäBrigen Lösung von Ammonium-Hexachloro-Platinat bzw. Palladat untersucht. Die Vorteile dieser Methode liegen in der flexiblen Handhabung während der Entwicklungsphase, der exakten Dosierung (μl -Pipette) und der oberflächennahen Auftragung.

Folgende Vorgehensweise wurde bei der Herstellung der Katalysatorschicht angewandt :

1. Herstellung einer gesättigten Platinat-Lösung
2. Dosierung im μl -Bereich auf der Sensorfläche
3. Trocknung bei Raumtemperatur
4. Einbrennen bei 600°C
5. Eindiffundieren bei 850°C

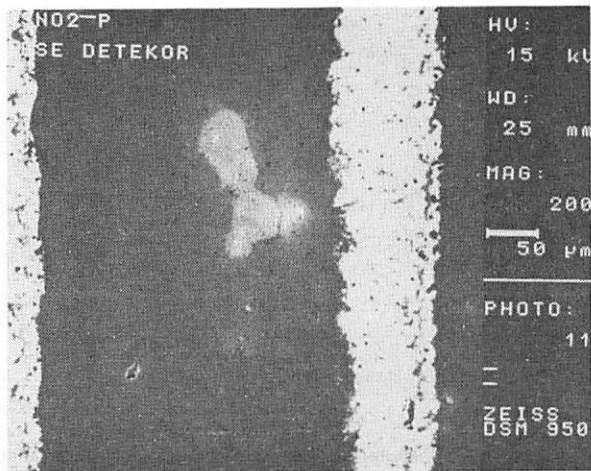


Abb. 30 : Teilbereich einer mit Platin beschichteten Zinndioxid-Oberfläche.

Die Dosierung der Platinat bzw. Palladat-Lösung ist so vorzunehmen, daß die Beschichtung möglichst homogen erfolgt. Durch eine zu starke Dosierung und zu schnelles Trocknen erhält man infolge von "Tröpfchenbildung" eine lokale Überdosierung des Katalysators, wie sie in Abb. 30 erkennbar ist.

Die optimale Katalysatormenge wurde durch eine Meßreihe ermittelt, bei der 5 Sensoren mit unterschiedlichen Beschichtungen (Platinatmengen) hergestellt und vermessen wurden. Anhand der Gasempfindlichkeiten vor und nach der Beschichtung erfolgte dann die Berechnung der Änderung ΔGE , die unter dem Einfluß des Katalysators hervorgerufen wurde.

$$\Delta GE = (1 - GE^*/GE) \cdot 100\% \quad (9)$$

Mit GE = Gasempfindlichkeit für die reine SnO_2 -Schicht

GE^* = Gasenempfindlichkeit mit zusätzlicher Pt-Schicht

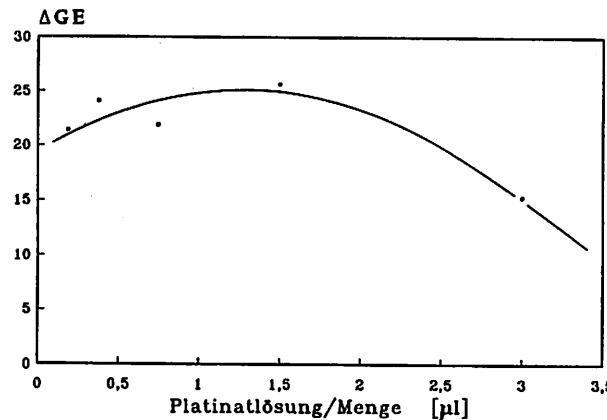


Abb. 31 : Änderung ΔGE der Gasempfindlichkeit für unterschiedliche Platinatmengen (Bezogen auf die Sensorfläche von $36 mm^2$) .

Der Einfluß eines Katalysators (z.B. Platin) auf die Gasempfindlichkeit GE ist in Abb. 32 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die katalytische Beschichtung führt zu einer Empfindlichkeitssteigerung im Bereich von 250°C bis 400°C.

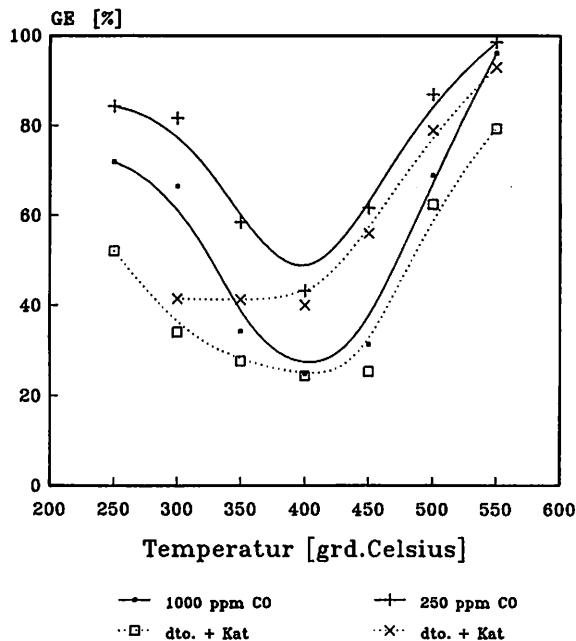


Abb. 32 : Einfluß der katalytischen Beschichtung (Pt) auf die Gasempfindlichkeit eines SnO_2 -Sensors (Struktur Nr. 3)

Neben Platin ist Palladium ein wichtiger Katalysator, mit dem eine günstige Beeinflussung der Gasempfindlichkeit möglich ist. Insbesondere die Gasempfindlichkeit für Kohlenmonoxid lässt sich mit Palladium als Katalysator vergrößern [42]. Der katalytische Einfluß von Palladium führte bei den untersuchten Sensor-Strukturen zu einer Gasempfindlichkeit $GE \leq 50\%$ (bei 450°C / 250 ppm CO).

3.6 Stabilität der SnO_2 -Schicht

Die Meßeigenschaften eines Gassensors, die durch die Gasempfindlichkeit und den Grundwiderstand charakterisiert sind, unterliegen einer zeitabhängigen Änderung. Diese Veränderungen bezeichnet man als Drift oder Alterung und sind in der Regel irreversibel. Als Ursache für diese Driften können z.B. Änderungen der Kontaktübergänge oder eine "Vergiftung" der oberflächennahen Katalysatorschicht angeführt werden.

Veränderungen der Sensoreigenschaften, die z.B. durch Temperatureinflüsse hervorgerufen werden und einen reversiblen Charakter haben, bezeichnet man als Meßfehler.

In diesem Kapitel werden diese Veränderungen, die unter dem Oberbegriff »Stabilität« zusammengefaßt sind, untersucht.

3.6.1 Einschaltverhalten in Luft / Stickstoff

Um eine genaue Beschreibung der Effekte zu gewährleisten, die einen Einfluß auf die Sensor-Stabilität haben, ist eine Unterteilung dieser Effekte in verschiedenen Zeitbereiche sinnvoll.

Zuerst wurde das Sensorverhalten direkt nach der Inbetriebnahme untersucht. In Abb.33 ist der Sensorwiderstand R_s in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Einschalten dargestellt. Der Einschaltprozeß wurde durch eine Sprungfunktion der Heizspannung realisiert. Der Sensor befand sich in der Meßzelle unter einer Atmosphäre aus synthetischer Luft.

Man kann deutlich zwei Bereiche unterscheiden, die auf gegenläufige Prozesse bezüglich des Widerstandsverhalten hinweisen.

In den ersten Sekunden nach dem Einschalten wird das Substrat durch die Heizleistung P erwärmt. Diese Temperaturänderung führt zu einem Elektronentransfer in das Leitungsband, so daß sich der Sensorwiderstand drastisch abnimmt (Bereich A). Parallel zu diesem Prozeß lagert sich Sauerstoff unter Bildung eines O^- (ad.)-Komplexes (Gl.7) an die Sensoroberfläche an. Dieser Elektronen-

entzug führt zu einem Anstieg des Sensorwiderstandes, der in dem Bereich B dominant wird.

Der gleiche Versuch in einer Stickstoff-Atmosphäre zeigt nur eine permanente Abnahme des Sensorwiderstandes, ohne die charakteristische Umkehrung infolge der Chemisorption von Sauerstoff.

Dieser Gegenversuch kann als Beweis für die vorangegangene Annahme gelten. Der oben beschriebene Vorgang muß nach jeder Einschaltpause des Sensors von neuem durchlaufen werden, da der chemisorbierte Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen von der Sensor-Oberfläche desorbiert.

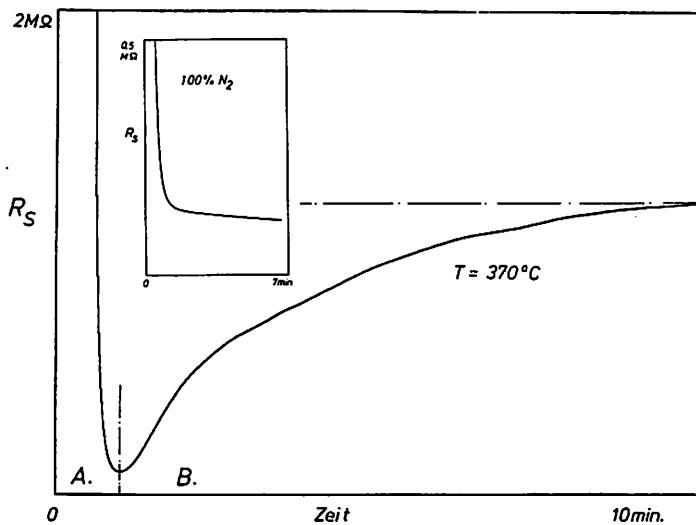


Abb. 33 : Änderung des Sensorwiderstandes nach einem Einschaltprung. Der Bereich A wird durch den Transfer von Elektronen aus den Donatorniveaus oder dem Valenzband in das Leitungsband charakterisiert. Durch unterschiedliche Aktivierungsenergien für die Chemisorption und dem Elektronentransfer ergibt sich der »Einschaltpeak« .

Die Einschaltphase, wie sie in Abb.33 dargestellt wurde, führt ebenfalls zu einer Änderung der Gasempfindlichkeit GE, da der Vorgang der Chemisorption über mehrere Minuten bis Stunden andauern kann. Während dieser Stabilisierungsphase ist ein permanentes Ansteigen der Gasempfindlichkeit zu verzeichnen. Dieser Vorgang ist nach ca. 50 - 100 Minuten abgeschlossen. Die Geschwindigkeit dieses Stabilisierungsvorganges ist von der Sensortemperatur und der katalytischen Aktivierung der SnO_2 - Schicht abhängig [26].

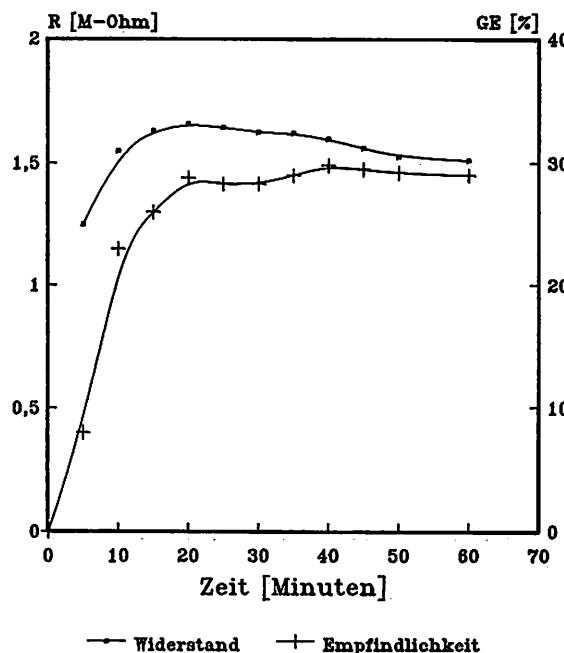


Abb. 34 : Änderung der Gasempfindlichkeit nach dem ersten Einschaltsprung.

Bei dieser Änderung handelt es sich um einen reversiblen Vorgang, der sich nach einer längeren Betriebspause des Sensors wiederholen kann.

3.6.2 Langzeitstabilität (24 h/14 Tage)

Nach der im Kap.3.6.1 beschriebenen Einschaltphase stabilisieren sich zunächst einmal die Sensoreigenschaften. Bei einem permanenten Betrieb des Sensors über einen größeren Zeitraum, kann es zu irreversiblen Änderungen der Sensoreigenschaften kommen. Die Ursachen für derartige Veränderungen können sehr vielschichtig sein. Einige Beispiele dafür sind:

- Veränderung der Korngrenzen-Struktur und der Übergangswiderstände
- Diffusion (Materialtransport) des Elektrodenmaterials in die Sensor-Schicht[37]
- Vergiftung des Katalysators auf der Sensor-Schicht

In Abb. 35 ist der Sensorwiderstand während eines 24-Stunden Tests aufgezeichnet worden.

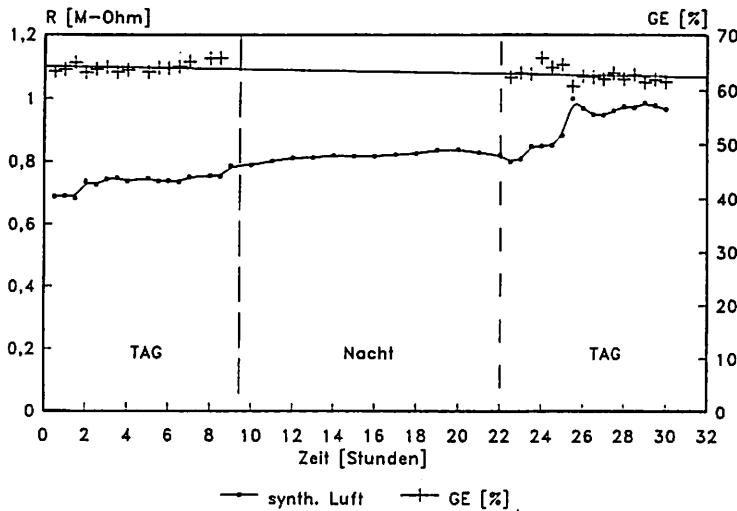


Abb. 35 : Veränderung des Sensorwiderstandes während 24 Stunden, bei einer Sensortemperatur von 450°C in synth. Luft (Beströmung $\sim 20 \text{ l/h}$). Die Fluktuationen während der Tag-Phase lassen sich auf Temperaturänderungen zurückführen.

Die Langzeitstabilität von gesinterten SnO_2 -Sensoren wurde über mehr als zehn Jahre eingehend untersucht [26]. Die Stabilität dieser Sensoren kann nach den vorliegenden Ergebnissen als gut bezeichnet werden, da über dem gesamten Beobachtungszeitraum keine Driften festgestellt wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten diese Zeiträume nicht abgedeckt werden, so daß dieser Punkt exemplarisch an einem Sensorelement über 350 Stunden getestet wurde. Das Ergebnis dieser Testreihe ist in Abb.36 für den Grundwiderstand und die Gasempfindlichkeit dargestellt.

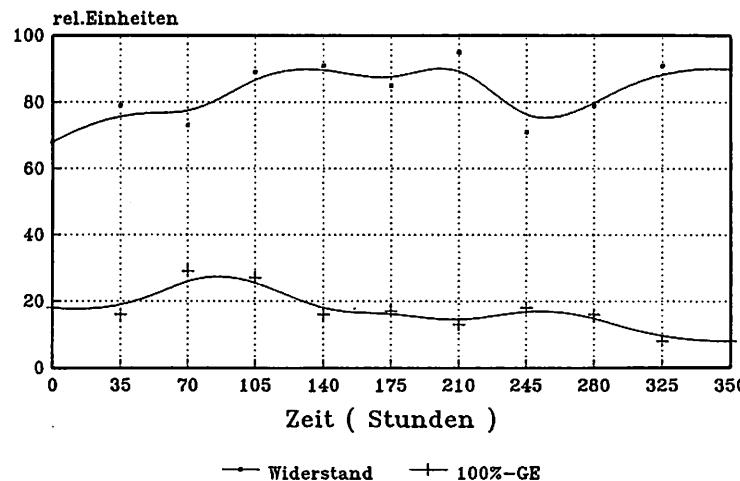


Abb. 36 : Langzeitverhalten des SnO_2 (ohne Katalysator) über 350 Stunden.

Das Sensorelement befand sich während der gesamten Meßphase in der Meßzelle und wurde permanent auf einer Temperatur von 450°C gehalten. Die Bestromung der Meßzelle erfolgte mit Umgebungsluft. Um definierte Testbedingungen zu garantieren, wurde während des Meßaufnahme mit synth. Luft gespült.

3.6.3 Ozon - Behandlung

Ein weiterer wichtiger Punkt, der für die Beschreibung der Sensorstabilität erforderlich wird, ist der Einfluß von bestimmten Gasen auf die Sensoreigenschaften.

Als Testgas wurde in diesem Fall Ozon (O_3) gewählt, da es ein starkes Oxydationsmittel ist und somit einen großen Einfluß auf den Sensorwiderstand ausüben muß.

Die Versuchsreihe wurde mit einem Ozongenerator durchgeführt, der nach dem Prinzip der »Stillen-Entladung« arbeitet. Der Ozongenerator wurde in dem Versuchsaufbau nach Abb.17 in der Zuleitung der Meßzelle eingebaut. Die in Abb.37 gezeigten Ergebnisse entstanden durch ein periodisches Ein- und Ausschalten des Ozongenerators, der mit syntetischer Luft bestömt wurde. Die Ozonkonzentration betrug ca. 1000 ppm.

Während der Ozonbeströmung zeigte sich ein deutlicher Anstieg des Sensorwiderstandes von $2,3\text{ M}\Omega$ auf $14,5\text{ M}\Omega$, der durch eine vermehrte Chemisorption von Ozon bzw. Sauerstoff an der Sensoroberfläche erklärbar ist. Nach der Ozonbeströmung geht der Sensorwiderstand auf seinen alten Wert zurück, so daß man hierbei von einem reversiblen Vorgang ausgehen kann.

Die Signaländerung infolge der Ozon-Beströmung ist stark temperaturabhängig. In Abb. 38 ist das Verhältnis der gemessenen Widerstände R_{O_3} und R_{Luft} im Temperaturbereich von 390°C und 510°C dargestellt.

Oberhalb von 430°C nimmt die Empfindlichkeit für Ozon drastisch ab. Dieses Verhalten kann durch den Zerfall des Ozons bei hohen Temperaturen erklärt werden.

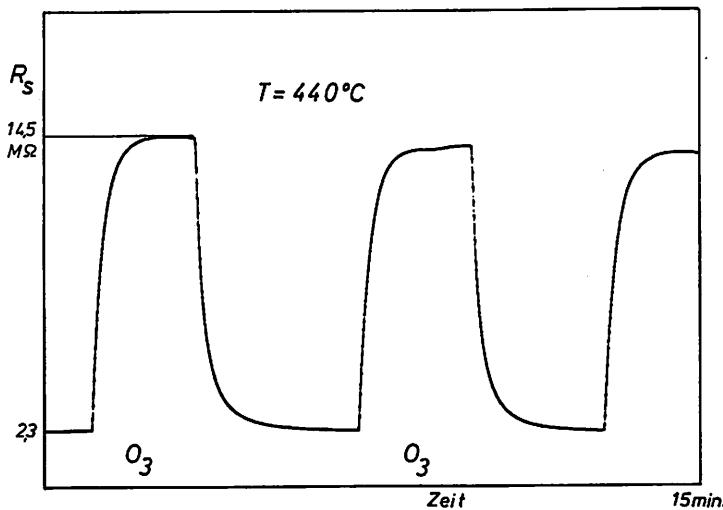


Abb. 37 : Reversible Änderung des Sensorwiderstandes durch Ozon (1000ppm).

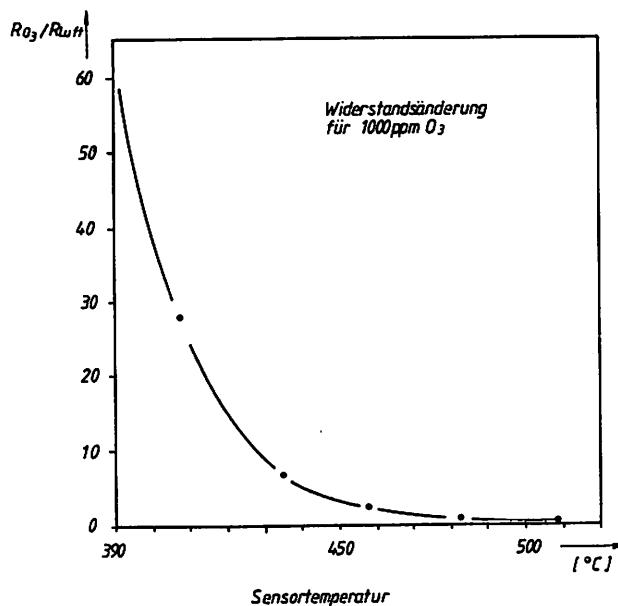


Abb. 38 : Temperaturabhängigkeit der Sensorempfindlichkeit für Ozon.

3.7 Einfluß des Wasserdampfes (H_2O)

Die Eigenschaften eines SnO_2 - Gassensors werden durch die Präsenz von Wasserdampf bzw. Luftfeuchtigkeit beeinflußt. Entsprechende Untersuchungen zu diesem Thema liegen schon seit längerer Zeit vor [29,30,31]. Unter bestimmten Voraussetzungen läßt sich dieser Störeinfluß sogar für eine Feuchtigkeitsmessung ausnutzen[32]. Die Beeinflussung der Sensoreigenschaften kann durch die Anlagerung von Hydroxyl - Gruppen an die SnO_2 - Schicht erklärt werden. Dieser Vorgang ist vergleichbar mit der Anlagerung von Sauerstoff durch Chemisorption an die Sensoroberfläche. In feuchter Raumluft laufen beide Prozesse konkurrierend zueinander ab. Die Adsorption bzw. Desorption von Wasserdampf und Sauerstoff aus der Oberfläche finden bei unterschiedlichen Temperaturen statt, so daß der Wasserdampfeinfluß auf die Sensoreigenschaften auch von der Temperatur abhängen muß. McAleer,Moseley,Norris und Williams [33] geben folgende Temperaturbereiche für die einzelnen Prozesse (SnO_2 - Oberfläche) an :

T [$^{\circ}C$]	Effekt
150	Desorption von O_2^-
160	Umwandlung von O_2^- in O^-
280	Beginn der Wasserdampfdesorption
400	Desorption von Wasser aus OH^-
450	Vollständige Desorption von Wasser
520	Desorption von O^-

Tabelle 1 : Reaktions - und Desorptionsprozeße an einer SnO_2 - Schicht [33].

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen dieser Effekte (Tab.1) auf die Gasempfindlichkeit in einem Temperaturbereich von $200^{\circ}C$ bis $580^{\circ}C$ untersucht.

Die Versuche wurden mit dem im Kap.3.2 beschriebenen Aufbau durchgeführt. In der Zuleitung zu der Meßzelle befand sich eine Waschflasche mit dest. Wasser, die mit Hilfe eines Thermostaten im Bereich von 1°C bis Raumtemperatur 20°C geregelt wurde. Durch diese Maßnahme konnte die Voraussetzung für eine variable Einstellung der Wasserdampfkonzentration erfüllt werden.

In Abb.39 ist die Änderung der Grundleitfähigkeit in Gegenwart von verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen für einen Pd-aktivierten Sensor dargestellt.

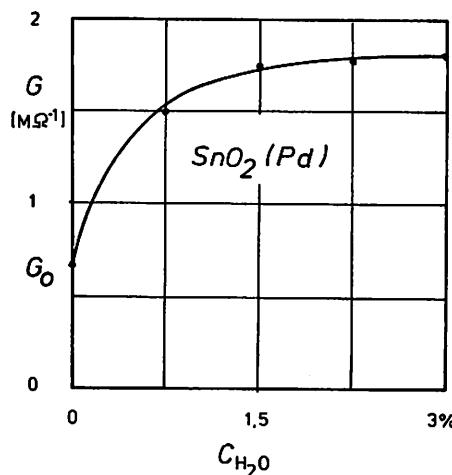


Abb. 39 : Abhängigkeit der Grundleitfähigkeit eines Pd-aktivierten Sensors.

Die Messung wurde mit einem Sensorelement (Struktur Nr.3) mit flächiger Bedruckung durchgeführt. Die Sensortemperatur betrug 450°C. Die einzelnen Meßpunkte repräsentieren die stationären Meßwerte, die durch die entsprechenden Wasserdampfkonzentrationen (C_{H_2O}) erzeugt wurden.

Die Beeinflussung des Grundwiderstandes durch Wasserdampf weist ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit auf, die mit den beschriebenen Adsorptions- und Desorptions-Prozessen zusammenhängt. In Abb. 40 ist die Widerstandsänderung (ΔR) eines SnO_2 -Sensor durch Wasserdampf, mit einem Taupunkt von 23°C , dargestellt.

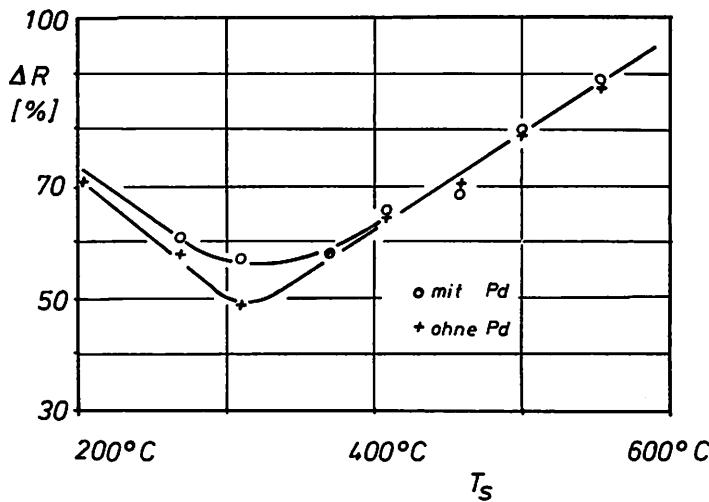


Abb. 40 : Ähnlichkeit des Sensor-Widerstandes von der Temperatur in Gegenwart von Wasserdampf (Tp. 23°C).

Im Temperaturbereich von 280°C bis 350°C ist der Einfluß des Wasserdampfes am größten. Die Widerstandsänderung beträgt hier ca. 50% des Grundwertes. Außerhalb des Maximums nimmt der Wasserdampfeinfluß nahezu linear ab. Der Unterschied zwischen dem Pd-aktivierten und dem reinen SnO_2 -Sensor ist nicht sehr stark ausgeprägt und führt nur zu unterschiedlichen Meßwerten im Maximum. Das beobachtete Maximum hängt temperaturmäßig genau mit dem Beginn der Wasserdampfdesorption zusammen, so daß hier ein ursächlicher Zu-

sammenhang vermutet werden kann. Im untersuchten Temperaturbereich von 200°C bis 300°C findet eine vermehrte Umwandlung von O_2^- in O^- statt, welches ebenfalls mit dem Wasserdampf eine Reaktion eingehen. Durch diese Reaktion wird die Anzahl der chemisorbierten Sauerstoffatome reduziert, so daß die dadurch freigesetzten Ladungsträger den Sensorwiderstand verringern.

Die Gasempfindlichkeit GE des Sensors wird aber durch den chemisorbierten Sauerstoff bestimmt. Die Präsenz von Wasserdampf muß daher zu einer Reduzierung der Gasempfindlichkeit führen.

Um diesen Einfluß untersuchen zu können, wurde die Meßzelle, in der sich der Sensor befand, mit einem definierten Gemisch aus synthetischer Luft, Kohlenmonoxid und Wasserdampf beströmt. Zuerst erfolgte die Messung der Gasempfindlichkeit mit einem Prüfgas (200 ppm CO in syn. Luft). Danach wurde synthetische Luft durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet, so daß sich das Gasgemisch mit Wasserdampf temperaturabhängig sättigen konnte.

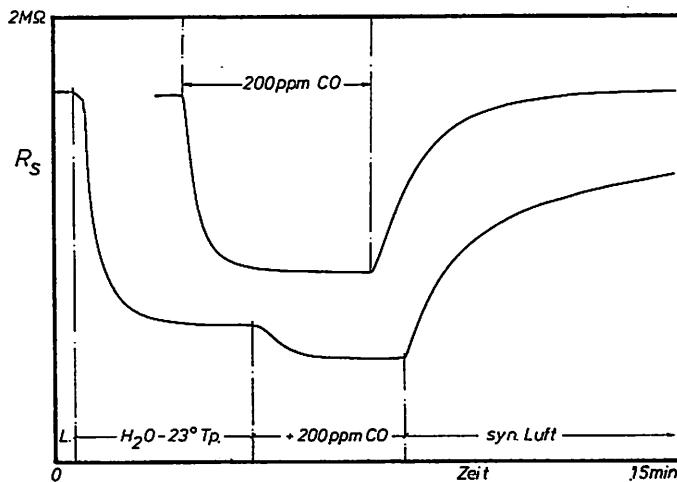


Abb. 41 : Aufzeichnung einer Messung zur Bestimmung der Änderung der Gasempfindlichkeit in Gegenwart von Wasserdampf.

Nachdem sich dieser neue Meßwert stabilisiert hatte, wurde anstelle der synthetischen Luft, das Prüfgas durch die Waschflasche geleitet. Aus diesen drei Messungen läßt sich die Änderung der Gasempfindlichkeit unter dem Einfluß des Wasserdampfes bestimmen. Um die konzentrationsabhängige Änderung zu erhalten, sind mehrere Messungen mit unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen erforderlich, die durch eine Temperaturvariation des Wassers in der Waschflasche erzielt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abb.41 und Abb.42 dargestellt.

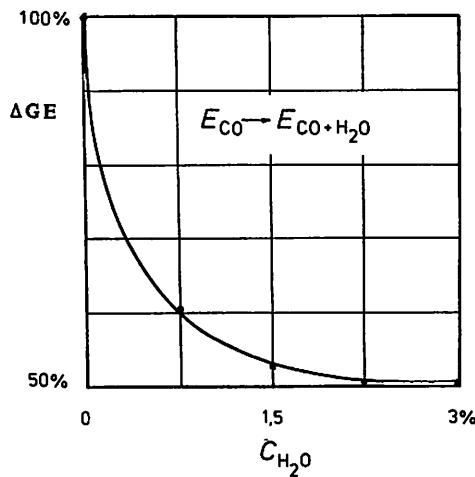
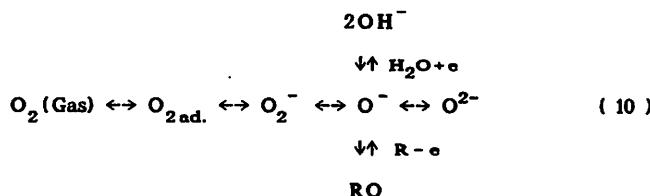


Abb. 42 : Änderung ΔGE der Gasempfindlichkeit für Kohlenmonoxid CO durch unterschiedliche Wasserdampfkonzentrationen (abs. Feuchtigkeit in %)

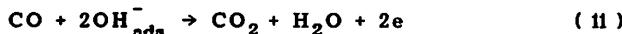
Der Einfluß des Wasserdampfes auf die Gasempfindlichkeit des Sensors, wie er in Abb.42 zu sehen ist, wurde bei einer SensorTemperatur von 450°C ermittelt.

McAleer [33] zeigte in seinen Untersuchungen zum Einfluß des Wasserdampfes auf die Sensoreigenschaften, daß die Empfindlichkeit für hohe CO-Konzentrationen in feuchter Luft (50% rel. Luftfeuchtigkeit) zunehmen kann. Diese Eigenschaften wurden im Bereich von 300°C festgestellt.

Geht man von folgenden Reaktionsmöglichkeiten aus,



so kann die Reaktion des Kohlenmonoxid sowohl mit dem O^- , als auch mit dem OH^- erfolgen, die dann folgendermaßen abläuft:



Die in Abb.42 dargestellte Abnahme der Gasempfindlichkeit führt zu dem Schluß, daß eine Reaktion gemäß Gl.11 diesen Vorgang nicht erklären kann, da bei diesem Reaktionsverlauf zwei Elektronen frei werden, die dann zu einer weiteren Abnahme des Widerstandes führen müßte.

Vielmehr scheint der Wasserdampf ein ähnliches Verhalten wie das CO zu haben, da beide Gase zu einer Reduzierung des Sensorwiderstandes führen. Der Wasserdampf ruft z.B. die gleiche Signaländerung hervor wie 200 ppm CO. Befinden sich beide Gase in einem Gemisch, so ist die Signaländerung nicht doppelt so groß, sondern wesentlich geringer. Diese Tatsache läßt sich dadurch erklären, daß ein Teil des chemisorbierten Sauerstoffs durch die Reaktion mit dem Wasserdampf "verbraucht" worden ist. Somit stehen dem CO weniger O^- -Komplexe zur Verfügung, wodurch sich eine geringere Empfindlichkeit einstellt.

Während der Lagerung der SnO_2 -Sensoren bei Raumtemperatur und entsprechender Luftfeuchtigkeit kommt es zu einer Anbindung von Wassermolekülen an die Sensor-Oberfläche. Diese Anbindung führt zu einer Reduzierung des Sensor-Widerstandes. Wird ein solcher Sensor aufgeheizt, so kommt es infolge von Desorptionsvorgängen zu ganz charakteristischen Widerstandsänderungen. In Abb. 43 ist ein solcher Aufheizvorgang dargestellt.

Der Sensor wurde vor der Messung bei Raumtemperatur mit gesättigter Luft beströmt, so daß sich die Sensor-Oberfläche mit Wassermolekülen belegen konnte. Danach erfolgte die stufenweise Aufheizung des Sensor von 100°C bis 600°C . Im Startpunkt A bei 100°C hat der Sensor-Widerstand bereits einen niedrigen Wert, der oberhalb von 280°C noch weiter absinkt.

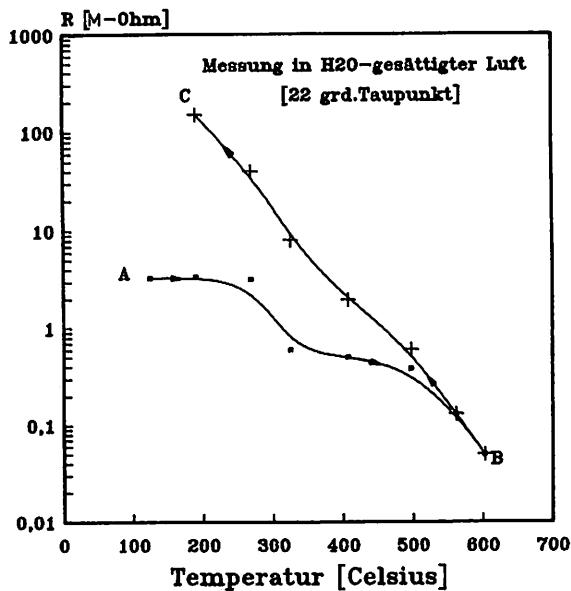


Abb. 43 : Widerstandsänderung eines SnO_2 -Sensor, der vor dem Einschalten mit Wasserdampf belegt wurde. Der Aufheizvorgang erfolgte von A → B und der Abkühlvorgang von B → C .

Die Widerstandswerte während des Abkühlvorganges von B → C liegen deutlich oberhalb der Aufheizwerte. Diese Tatsache kann durch die Desorption von Wasser aus der Sensor-Oberfläche erklärt werden, die bei Temperaturen > 450 °C nahezu vollständig verläuft.

Wird die gleiche Messung in trockener Luft, ohne vorherige Wasserdampf-Beströmung durchgeführt, so ist dieser »Hysterese-Effekt« deutlich geringer.

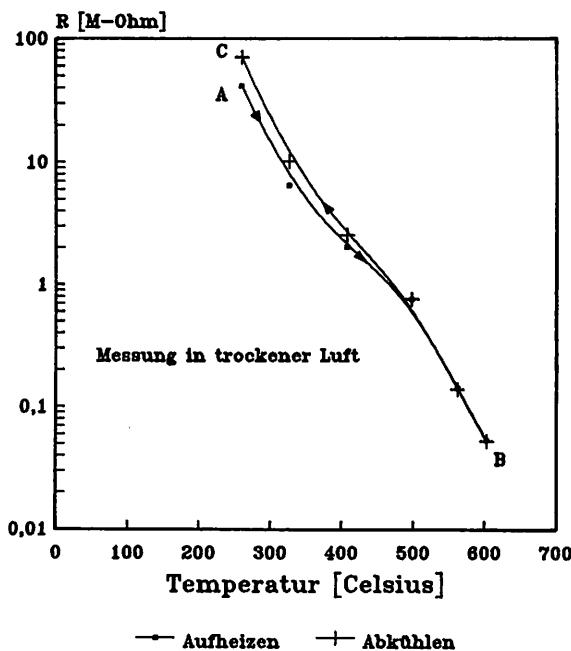


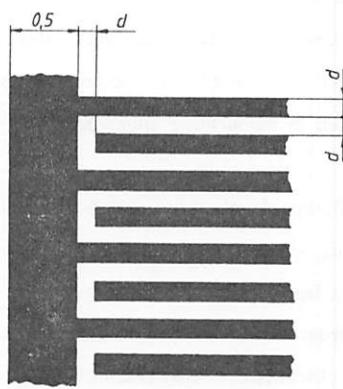
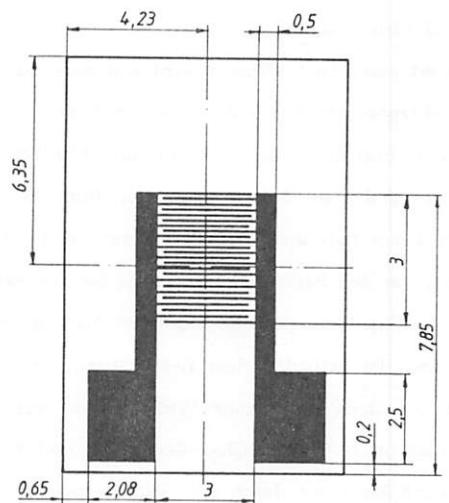
Abb. 44 : Aufheiz- und Abkühlvorgang [A → B → C] eines Sensor in trockener Luft. Der Sensor wurde vor der Messung mehrere Minuten bei 600°C "getrocknet".

3.8 Dünnsschicht - Elektrodenstruktur

Der Widerstandswert eines SnO_2 -Sensor wird von seiner Grundgröße her, durch die vorhandene Elektrodenstruktur und die Schichtdicke h bestimmt. Die in den Kap.3.3-3.7 gezeigten Ergebnisse bezogen sich ausschließlich auf Strukturen von $400\text{ }\mu\text{m}$ bzw. $200\text{ }\mu\text{m}$ und einer Schichtdicke von $10\text{ }\mu\text{m}$ - $15\text{ }\mu\text{m}$. Typische Widerstandswerte in trockener Luft und $T=450^\circ\text{C}$ liegen bei $1\text{--}2\text{ M}\Omega$. Die notwendige elektrische Leistung für den Betrieb der Sensoren bei der Arbeitstemperatur von 450°C ist $\sim 7,5\text{ Watt}$. Eine kleinere Chip-Geometrie des Sensors führt nach Abb.20 zu einer Reduzierung der erforderlichen Heizleistung, wobei damit gleichzeitig eine unerwünschte Zunahme des Sensor-Widerstandes verknüpft ist. Diese genläufige Forderung nach kleiner Chip-Geometrie und kleinem Sensorwiderstand im $\text{K}\Omega$ -Bereich kann nur durch eine Reduzierung der Elektrodenstruktur erreicht werden. Der Dickschichttechnik sind allerdings bei Strukturierungen von $100\text{ }\mu\text{m}$ - $200\text{ }\mu\text{m}$ technologische Grenzen gesetzt.

Eine weitere Miniaturisierung ist daher nur durch den Einsatz der Dünnsschichttechnik für die Herstellung der Elektrodenstruktur möglich, wobei die aktive Sensor-Schicht weiterhin in Form einer Dickschicht aufgebracht wird.

Um den Einfluß der Elektrodenstruktur auf den Sensorwiderstand systematisch untersuchen zu können, wurden vier verschiedene Strukturierungen von $10\text{ }\mu\text{m}$, $20\text{ }\mu\text{m}$, $30\text{ }\mu\text{m}$ und $40\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt. Um diese Sensoren in der gleichen Meßzelle testen zu können, wurden die Dünnsschicht-Strukturen auf dem gleichen Keramikträger wie für die Dickschicht-Strukturen aufgebaut. Die aktive Meßfläche lag bei 9 mm^2 , während die Dickschicht-Struktur eine Meßfläche von 36 mm^2 erforderte. Die rückseitige Bedruckung des Keramikträger wurde ebenfalls in Form eines Dickschicht-Heizelement ausgeführt, so daß eine identische Temperaturcharakteristik erhalten bleibt. In Abb.45 ist die Strukturierung der aufgesputterten und photolithographisch hergestellten Gold-Elektroden dargestellt.



$d = 10, 20, 30, 40 \mu\text{m}$

Abb. 45 : Elektroden-Struktur in Dünnschichttechnik

3.8.1 Widerstandscharakteristik

Aufgrund der verkleinerten Elektroden-Struktur wurde eine drastische Reduzierung des Sensor-Widerstandes erwartet. Im Abb.46 ist die Widerstandskennlinie für unterschiedliche Elektroden-Strukturen dargestellt. Die Strukturen von 10 μm bis 30 μm zeigten eine deutliche Abweichung von der theoretisch zu erwartenden Abhängigkeit, während die Strukturen von 40 μm bis 400 μm mit der theoretischen Kennlinie übereinstimmen, die in Kap. 4.4 berechnet wird.

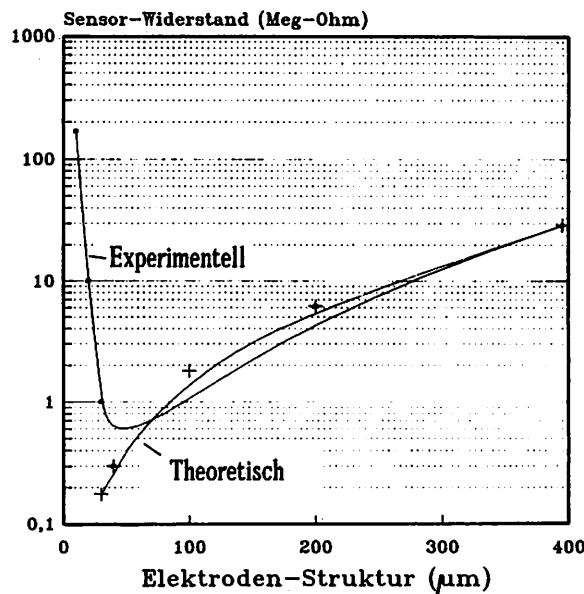


Abb. 46 : Theoretischer und experimenteller Zusammenhang zwischen dem Sensor-Widerstand und der Strukturbreite. Die Meßpunkte für die Dickschicht-Strukturen (200 μm /400 μm) wurden auf die aktive Fläche der Dünnenschicht - Sensoren normiert. Die Berechnung der theoretischen Kennlinie wird im Kap. 4 beschrieben.

Anhand von REM-Aufnahmen lässt sich diese Unstimmigkeit erklären. Die Dünnenschicht-Strukturen, wie sie in Abb.47/48 zu sehen sind, wurden auf einer "rauen" Dickschichtkeramik aufgebracht. Infolge dieser schlechten Oberflächenqualität ergeben sich undefinierte Elektrodenbreiten, die teilweise auch Unterbrechungen und somit einen größeren Sensor-Widerstand vortäuschen. Dieser Effekt wird bei kleiner werdender Struktur immer kritischer.

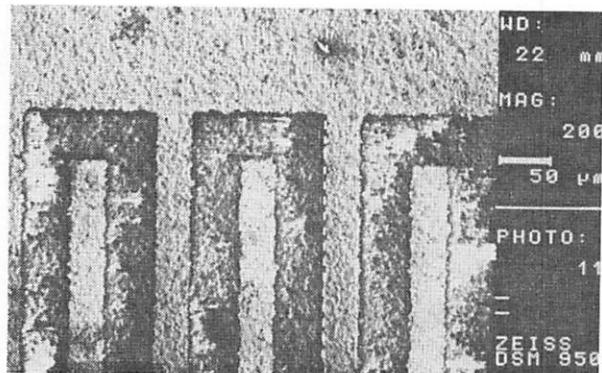


Abb. 47 : Elektroden-Struktur von 40 μ m

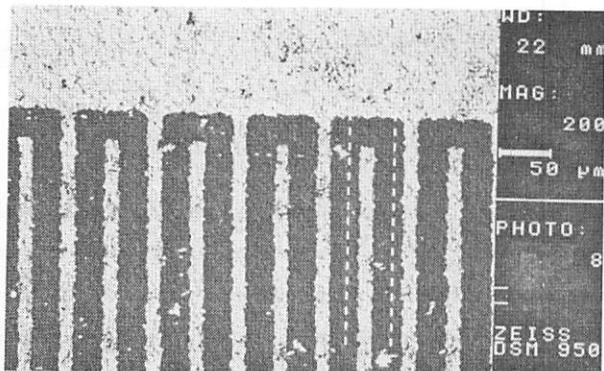


Abb. 48 : Elektroden-Struktur von 20 μ m

Die weiteren Versuche wurden ausschließlich mit der $40\text{ }\mu\text{m}$ -Elektroden-Struktur durchgeführt, da diese Strukturierung die theoretisch zu erwartenden Widerstandswerte liefert.

In Abb. 49 ist eine Vergleichsmessung zwischen der $40\text{ }\mu\text{m}$ - und $200\text{ }\mu\text{m}$ -Struktur dargestellt. Die Abhängigkeit des Sensorwiderstandes von der Chiptemperatur zeigte keine signifikanten Unterschiede. Lediglich der Grundwiderstand der Dünnschicht-Struktur ist um den Faktor ~ 10 niedriger als bei der Dickschicht-Struktur (vergl. Abb. 22).

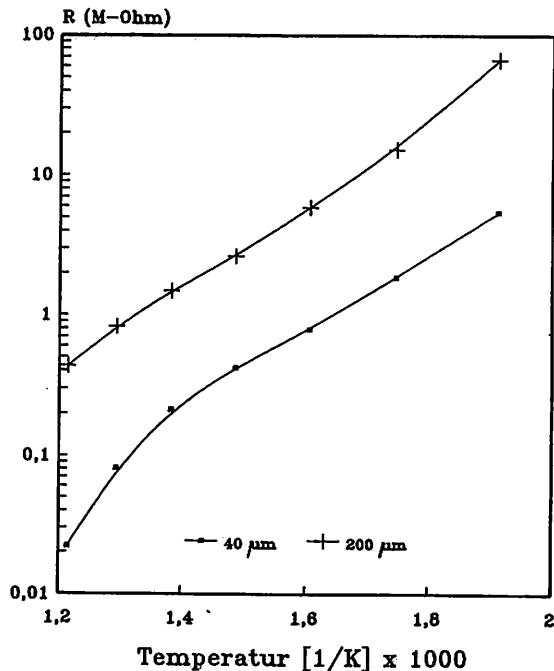


Abb. 49 : Temperaturabhängigkeit des Sensor-Widerstandes für unterschiedliche Elektroden-Strukturen in Dickschichttechnik - $200\text{ }\mu\text{m}$ und Dünnschichttechnik - $40\text{ }\mu\text{m}$.

3.8.2 Strom - Spannungs - Charakteristik

Die Beschreibung der Leitfähigkeits - bzw. Widerstandsänderung nach Gl.1 setzte voraus, daß der Spannungsabfall an den einzelnen Korngrenzen (Halbleiter → Halbleiter) kleiner als kT/e ist. Unter dieser Bedingung erhält man eine lineare Strom - Spannungs - Charakteristik, die dem Ohm'schen - Gesetz entspricht [20]. Die gleiche Voraussetzung gilt allerdings auch an dem Halbleiter → Metall - Übergang , zwischen den SnO_2 - Körnern und der Gold - Elektrode [54].

Bei einer Temperatur von $T = 723\text{K}$ beträgt dieser zulässige Spannungsabfall:

$$U_s = kT/e = 0,0623\text{V} \quad (12)$$

Geht man von einer Korngröße $\sim 1\mu\text{m}$ aus, so wird dieser Spannungswert U_s für die $200\mu\text{m}$ - Struktur bei einer Gesamtspannung von $U_G = 12,46\text{V}$ überschritten. Unter den gleichen Voraussetzungen wird der Spannungswert U_s für die $40\mu\text{m}$ - Struktur schon ab einer Gesamtspannung $U_G = 2,5\text{V}$ erreicht, so daß diese Elektroden - Struktur zu einer deutlichen Abweichung von dem Ohm'schen - Verhalten führen muß.

In Abb.50 ist die Strom - Spannungs - Kennlinie und die daraus abgeleitete Widerstands - Kennlinie einer $200\mu\text{m}$ - Struktur dargestellt. Wie erwartet, zeigt diese Struktur, bis zu einem Spannungswert von $12,5\text{V}$ ein ideales Ohm'sches - Verhalten. Oberhalb dieser Spannung verringert sich allerdings der Widerstand. Die $40\mu\text{m}$ - Struktur besitzt hingegen eine große Spannungsabhängigkeit für den Sensor - Widerstand, da die kritische Spannung U_s bereits bei $2,5\text{V}$ überschritten wird (Abb.51). Für den Spannungsbereich von 10V bis 40V , nimmt der Sensor - Widerstand $R(U)$ linear mit der angelegten Spannung U ab, so daß man folgenden Ansatz für den spannungsabhängigen Widerstand $R(U)$ geben kann :

$$R(U) = R_0 + \alpha U \quad (13)$$

Mit R_0 = Widerstand bei $U=0$ und α = Proportionalfaktor läßt sich dann der Strom - Spannungs - Verlauf berechnen :

$$I(U) = \frac{U}{R(U)} \quad , \text{daraus folgt} \quad I(U) = \frac{U}{R_0 + \alpha U} \quad (14)$$

setzt man $\beta = \frac{\alpha}{R_0}$, so läßt sich Gl. 14 wie folgt umformen:

$$I(U) = \frac{1}{R_0} \left(\frac{U}{1 + \beta U} \right) \quad (15)$$

In 1. Näherung läßt sich Gl. 15 dann folgendermaßen darstellen :

$$I(U) = \frac{1}{R_0} (U - \beta U^2) \quad (16)$$

bzw.

$$I(U) = \frac{U}{R_0} - \alpha \left(\frac{U}{R_0} \right)^2 \quad (17)$$

↑ ↑
linearer Bereich nichtlinearer Bereich
(Ohm'sch)

Die Gleichung 17 stellt eine empirische Formel dar, die in anschaulicher Form das Strom - Spannungs - Verhalten der untersuchten SnO_2 - Sensoren charakterisiert. Der Proportionalitätsfaktor α kann aus den Kurvenverläufen in Abb. S0 + S1 ermittelt werden und beträgt für die $40 \mu\text{m}$ - Struktur $\alpha = 1,78 \text{ k}\Omega/\text{V}$.

Der Einfluß der Feuchtigkeit beschränkt sich ausschließlich auf den Grundwiderstand R_0 , ohne daß der Proportionalitätsfaktor α geändert wird.

Die theoretische Beschreibung dieses Effektes erfolgt auf der Basis der Kontinuitätsgleichung und der Poisson - Gleichung, die im Kap. 4.3 näher diskutiert werden.

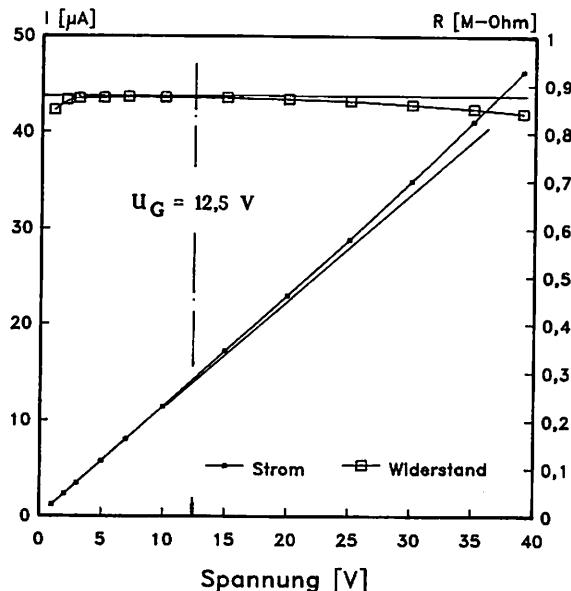


Abb. 50 : Strom-Spannungs-Charakteristik einer $200\mu\text{m}$ Dickschicht-Struktur

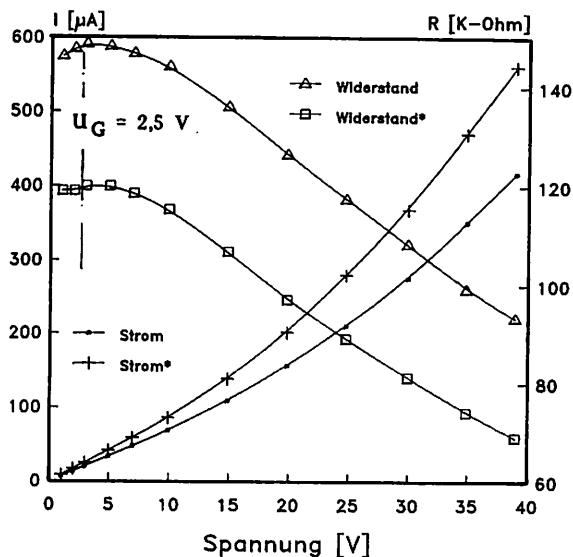


Abb. 51 : Strom-Spannungs-Charakteristik einer $40\mu\text{m}$ Dünnenschicht-Struktur
in feuchter (*) und trockener Luft.

3.8.3 Frequenzverhalten

An den Berührungsstellen zwischen den einzelnen Körnern (vergl. Abb.23) bilden sich Sperrsichtkapazitäten C_B und Sperrsichtwiderstände R_B aus, die man sich als eine RC-Parallelschaltung vorstellen kann, wobei der Volumenwiderstand R_K in Reihe dazu angeordnet ist.

Die gesamte Dickschichtstruktur besteht somit aus einem komplexen Netzwerk, dessen Ersatzschaltbild in Abb.52 mit der zusätzlichen Elektroden-Kapazität versehen ist.

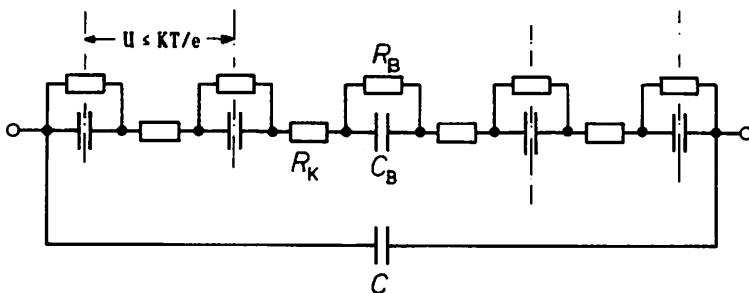


Abb. 52 : Ersatzschaltung eines SnO_2 -Sensor

Geht man von dem oben dargestellten Ersatzschaltbild (Abb.52) aus, so lässt sich die Frequenzabhängigkeit des komplexen Widerstandes $Z(\omega)$ durch Gl. 18 beschreiben [35]:

$$Z(\omega) = \frac{1}{\sqrt{(1/R_{\text{ges}})^2 + (\omega C)^2}} \quad (18)$$

In Abb. 53 ist die Frequenzabhängigkeit von $Z(f)$ bei unterschiedlichen Sensortemperaturen dargestellt. Für $f = 0$ (DC-Messung) erhält man den Gleichspannungswiderstand $Z(f_0) = R_{\text{ges}}$, der sich mit der Temperatur verringert. Mit zunehmender Frequenz f (AC-Messung) nimmt der komplexe Widerstand Z

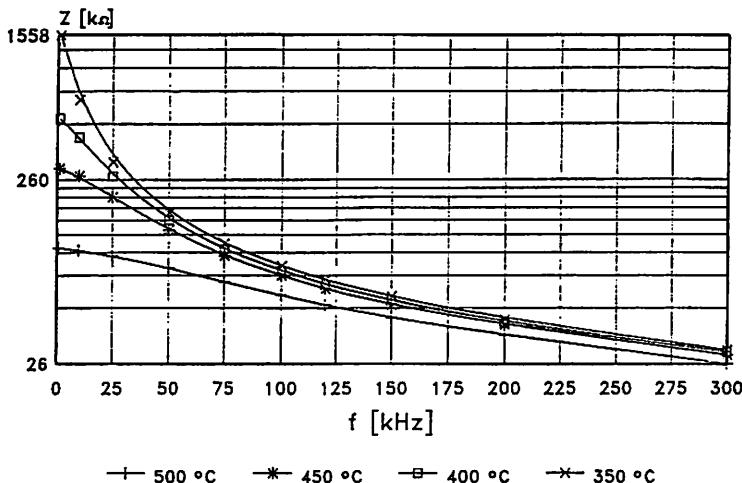


Abb. 53 : Frequenzabhängigkeit des komplexen Sensorwiderstandes Z bei unterschiedlichen Temperaturen.

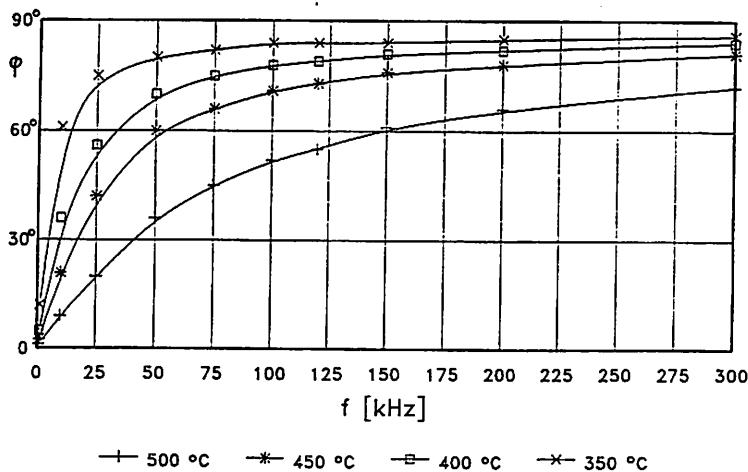


Abb. 54 : Frequenzabhängigkeit des Phasenwinkel ϕ bei unterschiedlichen Sensortemperaturen.

dann stark zu, da der Term ωC in Gl. 18 ebenfalls ansteigt.

Die entsprechenden Phasenwinkel φ , die sich aus der Gl. 19 ergeben, sind in Abb. 54 dargestellt.

$$\tan \varphi = - R_{\text{ges.}} \omega C \quad (19)$$

Die Sperrsichtkapazität C_B ist keine konstante Größe, da sowohl die Meßspannung, als auch die Meßfrequenz einen Einfluß auf C_B ausüben [61]. In Abb. 55 ist die Kapazität des Gassensors bei unterschiedlichen Meßfrequenzen f und Temperaturen dargestellt. Anhand der vorliegenden Meßergebnisse läßt sich die Frequenzabhängigkeit der Sensorkapazität folgendermaßen beschreiben:

$$C_B = C_0 \exp. -(af) \quad (20)$$

Mit C_0 = Kapazität für $f=0$ und a = Proportionalitätsfaktor.

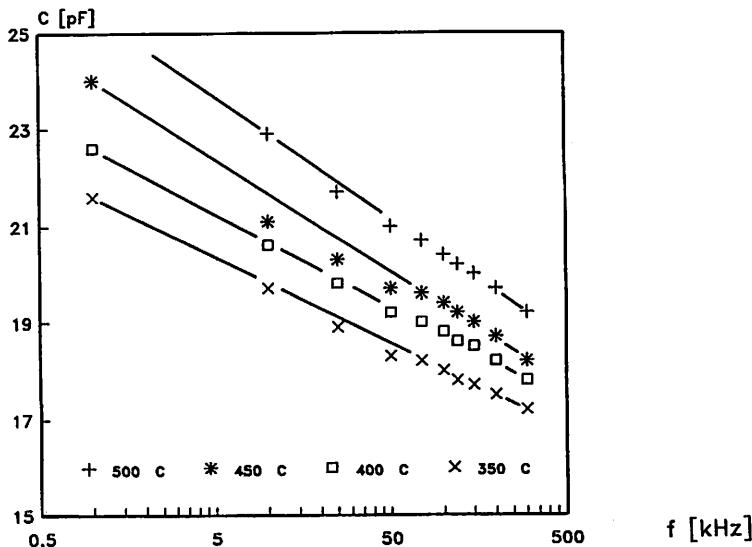


Abb.55 : Änderung der Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Meßfrequenz f .

3.9 Querempfindlichkeiten

Die Gasempfindlichkeit eines Sensors für unterschiedliche Gase wird als Querempfindlichkeit (QE) bezeichnet. Dieser Begriff ist sehr eng mit der Selektivität (SE) verknüpft, die das spezielle Ansprechverhalten auf ein bestimmtes Gas in Gegenwart von Störgasen beschreibt. Eine 100%-ige Selektivität bedeutet gleichzeitig eine Querempfindlichkeit von 0% und umgekehrt, so daß folgende Definition sinnvoll ist:

$$QE + SE = 100\%$$

SnO_2 -Sensoren reagieren bekanntlich auf alle oxydierende und reduzierende Gase, wobei oxydierende Gase zu einer Verringerung und reduzierende Gase zu einer Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit führen. In Abb.56 sind die Gasempfindlichkeiten GE für beide Gruppen dargestellt.

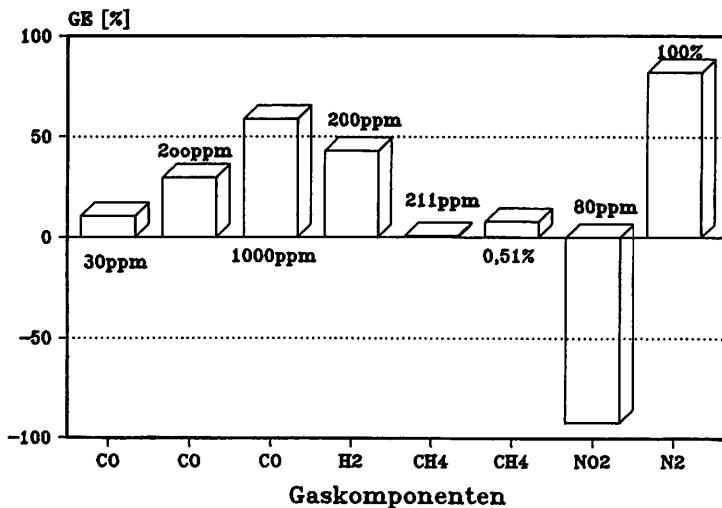


Abb. 56 : Gasempfindlichkeiten eines SnO_2 -Sensor ohne katalytische Aktivierung.

Die Messungen wurde bei einer Sensortemperatur von 450°C durchgeführt. Man erkennt deutlich den oxydierenden Charakter des NO_2 .

3.10 Indiumzinnoxid - Schichten

Neben den bisher beschriebenen Zinndioxid - Schichten besteht die Möglichkeit, eine mit Zinn dotierte Indiumoxid - Schicht für gasspezifische Messungen heranzuziehen. Als Grundmaterial kann für diese Schichten eine Dickschichtpaste auf metallorganischer Basis herangezogen werden [28].

Metallorganische Verbindungen zeichnen sich durch eine ausgeprägte Kovalenzbindung zwischen den Kohlenstoff- und den Metallatomen aus. Oberhalb einer definierten Temperatur zerfallen diese Verbindungen in ihre elementaren Bestandteile, so daß die metallischen Komponenten in einer oxidierenden Atmosphäre Metalloxide bilden können. Auf diese Weise lassen sich dünne Schichten von Indiumoxid (In_2O_3) und Zinnoxid (SnO_2) herstellen [46].

Indiumoxid ist ein Halbleiter mit einer Energielücke von $\sim 3,3\text{ eV}$ zwischen dem Valenz - und Leitungsband. Die Leitfähigkeit dieses Materials läßt sich durch eine Dotierung mit Zinn erheblich steigern. G. Sberveglieri [47] untersuchte die Sensor-eigenschaften einer gesputterten Indium-Zinn-Oxid (IZO) - Schicht bezüglich der NO_2 - Empfindlichkeit. Als Sputter - Target wurde eine Mischung aus 90% In_2O_3 und 10% SnO_2 eingesetzt.

Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf IZO - Schichten mit metallorganischem Basismaterial (Resinate). Diese Schichten wurden mit der Siebdrucktechnik auf die Keramiksubstrate (Struktur Nr.3) in $10\mu\text{m}$ - Dicke aufgetragen. Während des Einbrennvorganges bei 550°C werden die metallorganischen Indium - und Zinnverbindungen gecrackt, so daß sich eine 250 nm dünne Schicht $In_{2-x}Sn_xO_{3-y}$ bilden kann. Das Verhältnis In:Sn betrug 10:1.

Die katalytische Aktivierung dieser Schichten kann sowohl durch eine entsprechende Beimengung einer metallorganischen Platin - oder Palladiumverbindung, als auch mit einer nachträglichen Oberflächenbeschichtung (Kap. 3.5.2) erfolgen.

Die Widerstandswerte der IZO-Sensoren liegen um mehrere Größenordnungen niedriger als bei den reinen Zinndioxid-Sensoren, so daß der Sensorwiderstand bei Raumtemperatur unterhalb von $1\text{k}\Omega$ liegt.

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes eines IZO-Sensors ist in Abb.57 dargestellt. Der Sensor hat bei Raumtemperatur einen Widerstandswert von 450Ω . Wird der Sensor nun aufgeheizt, so gelangen zusätzliche Ladungsträger von den Donatorniveaus in das Leitungsband, wodurch sich der Sensorwiderstand verringert. Oberhalb von 160°C werden, durch die Chemisorption von Sauerstoff, diese Ladungsträger allerdings wieder "verbraucht". In der Abb.56 ist dieser Vorgang durch das Minimum bei 250°C erkennbar. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einer zusätzlichen Chemisorption, so daß der Widerstand ansteigt um dann bei 450°C ein Maximum zu erreichen. Ab 520°C wird der Sauerstoff dann zunehmend von der Oberfläche desorbiert [33], wodurch der Widerstand wiederum sinkt.

Dieser Vorgang der « Adsorption → Chemisorption → Desorption » sowie die Auswirkungen auf den Sensorwiderstand, infolge eines Ladungsträger-Transfers in das Leitungsband, läuft also genauso ab wie bei den reinen SnO_2 -Sensoren (s. Abb.33) Der wesentliche Unterschied liegt in der höheren Ladungsträgerkonzentration bei niedrigen Temperaturen durch die Zinn-Dotierung .

Im Gegensatz zu den mit Antimon dotierten Zinndioxid - Sensoren (s. Kap.3.5.1), zeigten die IZO-Sensoren eine sehr gute Gasempfindlichkeit für CO und NO_2 . In Abb.58 ist die Abhängigkeit der Gasempfindlichkeit für 80 ppm NO_2 in einem Temperaturbereich von 250°C bis 550°C dargestellt. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt bei 300°C und führt zu einem ~ 400 % igen Anstieg des Sensorwiderstandes. Aufgrund dieser enorm hohen Gasempfindlichkeit sind geringste Spuren von NO_2 im ppb - Bereich nachweisbar.

Die maximale Empfindlichkeit für CO liegt bei 450°C (Abb.59). Die GE beträgt ~35% für 1000 ppm CO und ist damit nur unwesentlich höher als bei einem SnO_2 -Sensors (GE~42%, s. Abb.26).

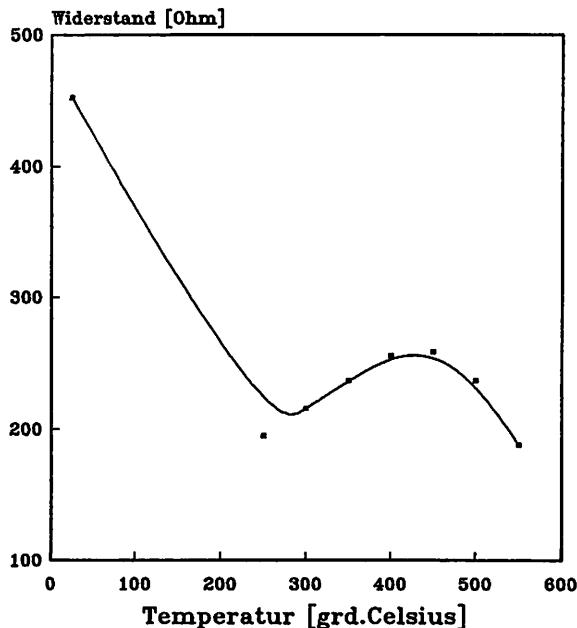


Abb. 57 : Temperaturabhängigkeit des Sensor-Widerstandes eines Indium-Zinn-Oxid (IZO) - Sensors, ohne katalytische Aktivierung, auf einer $200\text{ }\mu\text{m}$ - Gold - Elektrodenstruktur (Nr. 3). Die Messungen wurden in Luft durchgeführt. Der Sensor - Widerstand hat bei ca. 250°C ein Minimum und steigt dann wieder an, so daß er ein Maximum bei 450°C erreicht. Dieses Maximum läßt sich durch die Chemisorption von O_2 an der Sensor - Oberfläche erklären, die zu einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration in der Sensor - Schicht führt. Der Einfluß der Chemisorption liegt im Temperaturbereich von ca. 150°C bis 550°C [33].

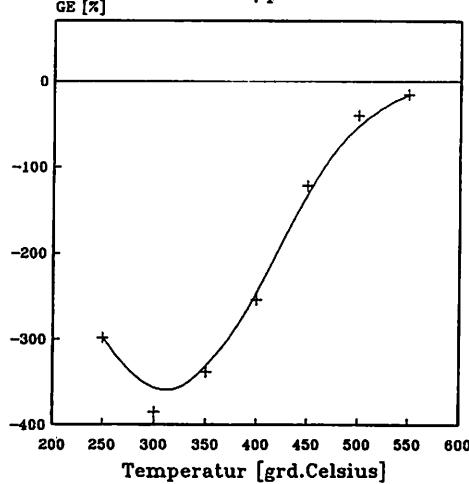


Abb. 58 : Temperaturabhängigkeit der Gasempfindlichkeit GE für 80 ppm NO₂ in synthetischer Luft.

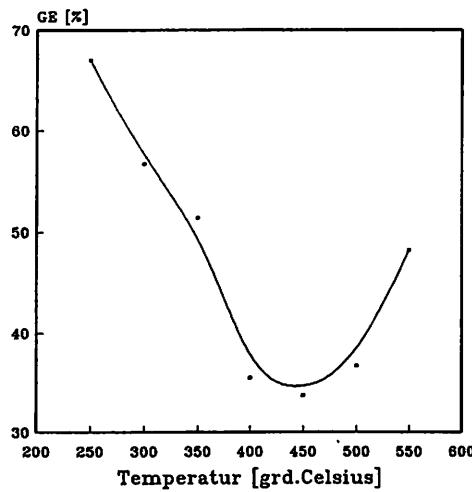


Abb. 59 : Temperaturabhängigkeit der Gasempfindlichkeit GE für 1000 ppm CO in synthetischer Luft.

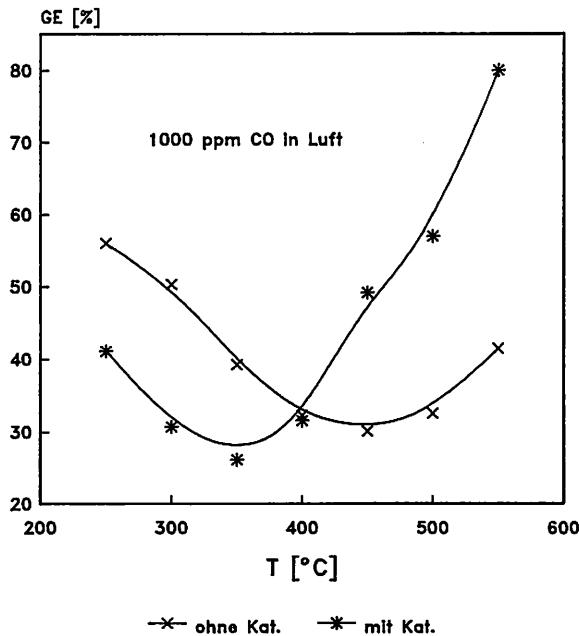


Abb. 60 : Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximum durch eine katalytische Platinbeschichtung

Sämtliche Versuche, die mit den IZO-Sensoren durchgeführt wurden, zeigten ein ähnliches Verhalten wie bei den reinen Zinndioxid-Sensoren.

Wesentliche Unterschiede sind der reduzierte Grundwiderstand der IZO-Sensoren und eine erhöhte Gasempfindlichkeit gegenüber Stickoxid (NO_2). Die katalytische Wirkung von Platin konnte bei diesem hochdotierten Material sehr eindrucksvoll demonstriert werden. In Abb. 60 ist der Temperaturverlauf der Gasempfindlichkeit eines IZO-Sensors mit und ohne katalytischer Beschichtung (Platin) dargestellt. Der Einfluß des Katalysators führt zu einer eindeutigen Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums zu niedrigen Temperaturen hin ($450^\circ\text{C} \rightarrow 350^\circ\text{C}$).

4. Modellvorstellungen und Theorien

Infolge der körnigen und porösen Struktur der aktiven Sensorschicht kommen verschiedene physikalische und chemische Reaktionen zum Tragen, die im Kap.3 anhand experimenteller Untersuchungen analysiert wurden. Die einzelnen Reaktionsmechanismen, die sich aus diesen Ergebnissen ableiten lassen, werden nun durch modellmäßige Beschreibungen zusammengefasst und eingehend diskutiert.

In Abb.61 ist der Querschnitt eines Teilbereiches der SnO_2 -Sensorschicht zwischen zwei Elektroden dargestellt. Der Ladungstransport durch die aktive Sensorschicht wird durch folgende Effekte beeinflußt:

- Diffusion der Reaktionsgase in die poröse Sensorschicht. Einflußgrößen sind hier die Korngröße, die Sensortemperatur und die katalytische Beschichtung.
- Oberflächen - Prozesse (Chemisorption, Physisorption, Desorption und chem. Reaktionen), die durch die Sensortemperatur und heterogene Katalyse manipulierbar sind.
- Kontaktübergänge (Kontakt I) zwischen den SnO_2 -Körnern (Halbleiter) und den Elektroden (Leiter), die sich als SCHOTTKY - Barriere verhalten.
- Kontaktübergänge (Kontakt II) zwischen den einzelnen SnO_2 -Körnern. Der Übergangswiderstand wird durch die Sensortemperatur und den Sauerstoffpartialdruck verändert.

Ausgehend von den Halbleitereigenschaften der Metalloxide (Kap.4.1) werden diese Effekte als Basis für die weitere theoretische Betrachtung herangezogen.

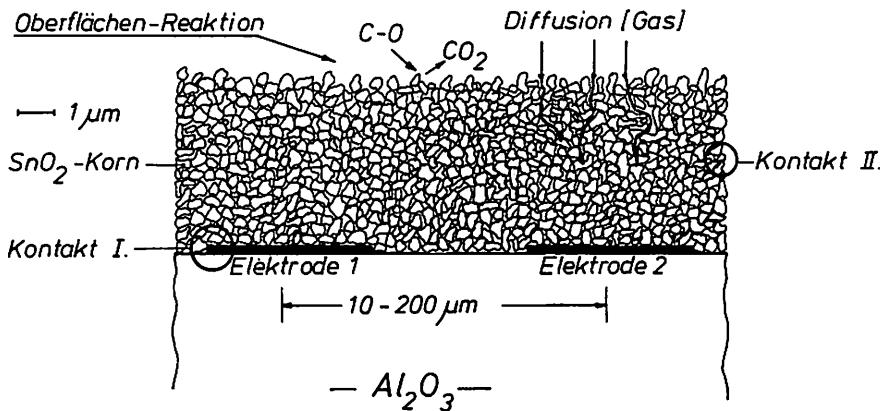


Abb. 61 : Querschnitt durch einen Teilbereich der Sensorstruktur zwischen zwei Elektroden. Die aufgezeigten physikalischen und chemischen Effekte laufen simultan ab.
Durch die Möglichkeit der Gasdiffusion in die Sensorschicht erhält man eine extrem große aktive Sensorfläche, da die gesamte Kornoberfläche wirksam wird.

4.1 Halbleitereigenschaften im Oberflächenbereich

Wichtige Kenngrößen, die für das Leitfähigkeitsverhalten eines Halbleiters von Bedeutung sind, werden durch die Energielücke (verbogene Zone) E_G und den Donatorniveaus E_D charakterisiert [38].

$$E_G = E_C - E_V \quad : \quad \begin{aligned} & 3,596 \text{ eV für } E \perp C\text{-Achse} \\ & 3,900 \text{ eV für } E \parallel C\text{-Achse} \end{aligned}$$

$$E_D \quad \begin{aligned} & \sim 35 \text{ meV für Sb-Dotierung} \\ & 140 \text{ meV Sauerstofffehlstellen} \end{aligned} \quad \left. \right\} n\text{-Halbleiter } SnO_2$$

Die Donatorniveaus in Form der Sauerstofflücken (Bulk) tragen wesentlich zu der Leitfähigkeit des Zinndioxids bei [13] und führen zu einem n-leitenden Halbleiter.

Die Oberfläche des Halbleitermaterials verhält sich nun ganz anders als das homogene Halbleiterinnere (Bulk), da die Nachbaratome (Gasphase) an der Oberfläche andere Eigenschaften aufweisen als im Inneren und somit wie eine Störstelle im idealen Gitteraufbau auftreten [40].

Die Oberfläche eines Halbleiters wird zusätzlich auch noch durch Anlagerung (Adsorption) von Atomen und Molekülen aus der Gasphase verändert. Eine vollständig saubere Oberfläche, die frei von Adsorbaten ist, erhält man nur nach Zerbrechen eines Stabes im Ultrahochvakuum. Selbst unter diesen extremen Bedingungen (10^{-8} mbar) bildet sich innerhalb von 10^2 sec. eine monoatomare Schicht auf der Oberfläche aus [55]. Da diese Anlagerung druckabhängig ist, findet unter atmosphärischen Bedingungen (1000 mbar) eine verstärkte Adsorption von Gasen an der Halbleiteroberfläche statt. Bei höheren Temperaturen können diese Adsorptions-Komplexe dann zu einer festen Bindung, in Form einer Chemisorption, führen.

Im Gegensatz zum Halbleiterinneren (Bulk), kommt es an der Oberfläche zu einer ortsabhängigen Verteilung der Ladungsträger, so daß der Potentialverlauf nicht konstant ist (→ Bandenverbiegung) , wodurch zusätzliche elektrische Felder auftreten [55].

Aus diesem Verhalten, an der Phasengrenze « Halbleiter → Gasraum » , resultieren energetische Niveaus [40, 43] in der verbotenen Zone, die zu einer Oberflächenladung führen. Befinden sich im Gasraum z.B. oxidierende Gase (O_2, NO_2), die sich durch Chemisorption an der Halbleiteroberfläche binden können, so werden dem Halbleiter Elektronen aus dem Leitungsband entzogen, wodurch sich der Widerstand des Halbleiters erhöht.

Reduzierende Gase ($H_2, CO, C_n H_m$) führen dagegen zu einer Verringerung des Widerstandes, infolge einer Elektronenanreicherung an der Halbleiteroberfläche. Der Bereich dieser Raumladungsschicht (h^*) erstreckt sich nach Heiland [41] größtenordnungsmäßig über eine Debye - Länge [40, 54]. Die Berechnung der Raumladungsschicht h^* erfolgt durch Integration der Poisson - Gleichung [55]:

$$-\varphi''(x) = \sigma(x)/\epsilon\epsilon_0 \quad (21)$$

Mit $\varphi(x)$ = Potentialverlauf und $\sigma(x)$ = Raumladungsdichte (N). Die Debye - Länge ist dann:

$$h^* = x = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 kT}{e_0^2 N}} \quad (22)$$

Nach Gl.22 wird der Bereich der Raumladungsschicht, die wesentlich das Leitfähigkeitsverhalten der Halbleiteroberfläche beeinflußt, ausschließlich durch die Temperatur T und die Raumladungsdichte N bestimmt. Da die Temperaturen bei allen Versuchen (Kap.3) im Bereich von 500 K bis 800 K lagen, ergeben sich mit diesem Parameter keine großen Änderungen der Raumladungsschicht. Die Dotierung der Halbleiterschichten führte hingegen zu einer großen Variation der Raumladungsdichte, so daß hierdurch ein großer Einfluß auf h^* vorhanden ist.

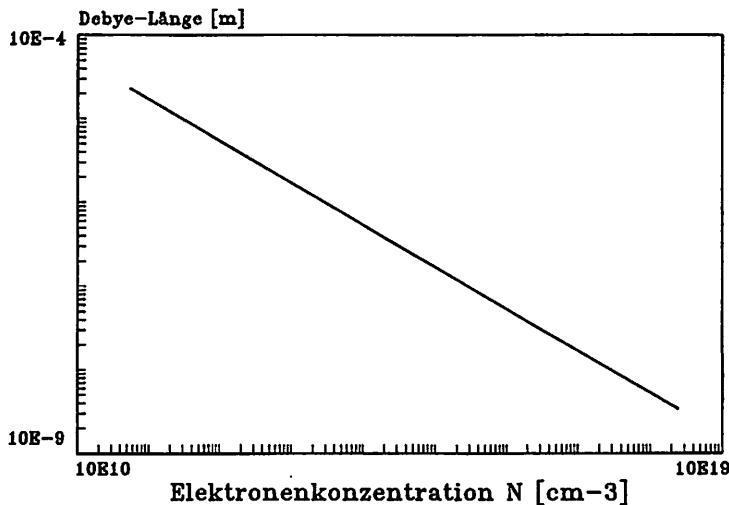


Abb. 62 : Abhängigkeit der Raumladungsschicht (Debye - Länge) von der Elektronendichte N nach Gl.22

Die Elektronendichte von undotiertem SnO_2 - Material liegt in der Größenordnung von $N \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [13]. Mit dieser Elektronendichte erhält man nach Gl.22 eine Debye - Länge von $\sim 10^{-8} \text{ m}$. Eine grobe Abschätzung der Elektronendichte für einen dotierten Halbleiter, läßt sich über die vorhandenen Widerstandsmessungen durchführen. Die Widerstandswerte für einen undotierten SnO_2 - Sensor lagen bei $\sim 1 \text{ M } \Omega$. Die dotierten IZO - Schichten haben Widerstandswerte von $\sim 1 \text{ k } \Omega$, woraus eine Elektronendichte von $N \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ resultiert. Die Debye - Länge ist unter diesen Bedingungen dann $< 10^{-19} \text{ m}$.

Bei einer maximalen Korngröße von $\sim 1 \mu\text{m}$, ist die Raumladungszone daher kleiner als die Körner selbst, so daß sich die Leitfähigkeit eines Kornes aus zwei Teilen, der Raumladungszone und dem Bulk - Widerstand, zusammensetzt.

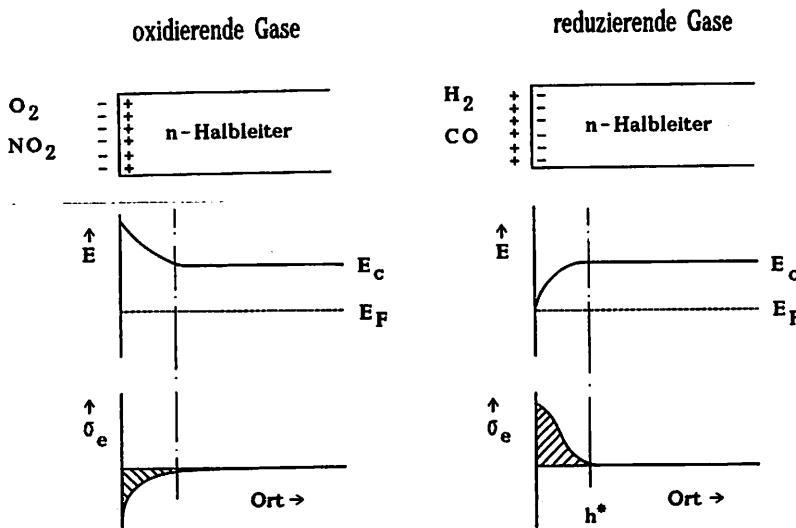


Abb. 63 : Raumladungsschichten an einer Halbleiteroberfläche (ZnO, SnO_2), infolge Adsorption von Sauerstoff oder atomarem Wasserstoff nach Heiland und Kunstmann [49].

- Ladungsverteilung im Halbleiter - Kristall
- Bändermodell mit der charakteristischen Verblegung des Leitungsbandes E_C und der Fermi - Energie E_F .
- Elektronenverteilung σ_e in Abhängigkeit vom Ort. Schraffiert dargestellt ist die Differenz zur Volumenleitfähigkeit .

Diese Betrachtungen (Abb.63) gelten streng genommen nur für Einkristalle. Bei einem polykristallinen Sensoraufbau läßt sich jedes einzelne Korn wie ein Einkristall beschreiben, so daß man auch für die untersuchten Schichtstrukturen diese Betrachtungsweise heranziehen kann. Im Kap. 4.4 werden die Auswirkungen einer polykristallinen Schicht auf das Leitfähigkeitsverhalten diskutiert.

4.2 Gasdiffusion in die Sensorschicht

Im Kap. 3.1 wurden zwei unterschiedliche Schichtstrukturen (partielle und flächige Bedruckung) beschrieben. Die partielle Bedruckung sollte dabei, aufgrund der direkten Ankopplung der Grenzschicht h^* an die Elektrodenstruktur, zu günstigeren Sensoreigenschaften, wie höhere Empfindlichkeit und geringere Zeitkonstante, führen. Die experimentellen Ergebnisse (s.z.B. Abb.29) zeigen allerdings keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Sensorstrukturen. Durch dieses Ergebnis und durch die vorangegangenen theoretischen Überlegungen zur Raumladungsschicht h^* im Kap. 4.1 , kommt man zu dem Schluß, daß jedes Korn für sich betrachtet werden muß. Weiterhin kann das Korn mit dem umgebenden Gas in Wechselwirkung treten, so daß von jedem Korn ein infinitesimaler Beitrag zum Gesamtverhalten des Sensors geliefert wird. Die örtliche Lage des Kernes innerhalb der Sensorschicht spielt für das zeitliche Ansprechverhalten allerdings eine wichtige Rolle, da die gasförmigen Reaktionspartner vor der Wechselwirkung in die Schicht eindringen müssen. Die Körner, die sich im äußeren Rand der Sensorschicht befinden, werden naturgemäß eher mit dem Reaktionsgas in Berührung kommen als ein Korn, das auf dem Substrat lokalisiert ist.

Das zeitliche Verhalten dieser Gasdiffusion in die Sensorschicht wird durch die Diffusions - Gleichung, dem 2. Fick'schen - Gesetz, beschrieben [25] :

$$\nabla^2 C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (23)$$

mit C = Gaskonzentration

t = Zeit

∇ = Nabla - Operator

D = Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient D , der von der Porösität der Sensorschicht abhängt, läßt sich durch folgenden Ausdruck (Arrhenius-Darstellung) beschreiben:

$$D = D_0 \exp(-E_A/kT) \quad (24)$$

Gardner [25] gibt für einen SnO_2 -Dickschichtsensor eine Aktivierungsenergie von $E_A \sim 0,5\text{eV}$ bis 5eV an.

Die Zeitkonstante τ für einen Gaswechsel von Luft \rightarrow Prüfgas und umgekehrt, nimmt also gemäß Gl. 24 mit der Temperatur ab, da $\tau \sim D$ ist. Im Kap. 3.4.3 sind die experimentellen Ergebnisse für $\tau(T)$ dargestellt. Diese Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante wird allerdings nicht ausschließlich durch Gl. 24 beschrieben, da die τ -Meßergebnisse auch in einem sehr großen Umfang durch die simultan ablaufenden Oberflächenreaktionen bestimmt werden, die ebenfalls temperaturabhängig sind.

Obwohl die Schichtstruktur der nur $0,25\text{ }\mu\text{m}$ dicken Indium-Zinn-Oxid-Sensoren vollkommen unterschiedlich zu den $10\text{ }\mu\text{m}$ dicken SnO_2 -Sensoren ist, wurden bezüglich der Zeitkonstanten τ gleiche Meßergebnisse erzielt. Da die Porösität der SnO_2 -Schicht, aufgrund der körnigen Struktur, viel größer ist als bei den IZO-Sensoren [63], müßten auch die Zeitkonstanten τ unterschiedlich sein. Dieses Ergebnis läßt also den Schluß zu, daß die Diffusion nicht als zeitbegrenzender Faktor angesehen werden kann.

Um eine weitere Diskussion dieser Ergebnisse durchführen zu können, sind zunächst einmal einige grundsätzliche Aspekte, bezüglich der Oberflächenreaktionen, zu berücksichtigen.

4.3 Oberflächenreaktionen und heterogene Katalyse

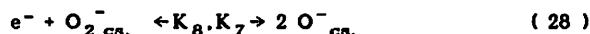
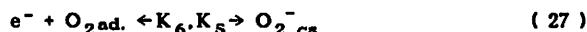
An der aktiven Sensoroberfläche laufen unterschiedliche Reaktionen ab, die zu einem Transfer von Elektronen zwischen den Adsorptions-Komplexen und dem Halbleiter führen. Durch diesen Elektronenaustausch wird der Sensorwiderstand verändert, so daß diese Reaktionen indirekt über eine Widerstandsmessung untersucht werden können. Es zeigte sich, daß alle beobachteten Reaktionen eine starke Temperaturabhängigkeit im untersuchten Temperaturbereich von 250°C bis 600°C aufwiesen.

Folgende Reaktionsabläufe lassen sich an einer Metalloxid-Oberfläche (z.B. SnO₂) für Sauerstoff [O₂(Gas)] und andere Reaktionsgase [R(Gas)] beobachten [15, 42]:

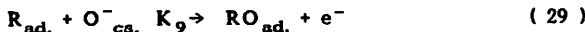
1. Physisorption : Schwach gebundener Zustand der Moleküle an der Halbleiter-Oberfläche durch van der Waals-Kräfte.
(geringe Bindungsenergie, exotherme Reaktionsenthalpie > kT)



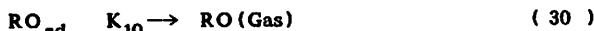
2. Chemisorption: Große Bindungsenergie, die mit einer chemischen Bindung vergleichbar ist. Mit dieser Reaktion ist ein Elektronentransfer aus dem Leitungsband in den chemisorbierten Komplex (cs.) verbunden (Reduzierung der Leitfähigkeit).



3. Reaktionen : Chemische Reaktion der neutralen physisorbierten Moleküle (Gl. 25), mit dem an der Oberfläche chemisorbierten O^-_{cs} .



4. Desorption : Die für die Desorption der neutralen Reaktionsprodukte RO erforderliche Reaktionsenthalpie muß kleiner kT sein, um eine vollständige Belegung der aktiven Sensoroberfläche zu verhindern.



Die nach Gl.29 von der Oberfläche entfernten Sauerstoffmoleküle werden nach der Reaktion durch Sauerstoff aus der Umgebungsluft ersetzt. Bis ein neuer O^- -Komplex vorliegt, müssen allerdings erst die Gleichungen 26 bis 28 durchlaufen werden. Die einzelnen Reaktionen sind allerdings mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten (K_1 bis K_{10}) behaftet, so daß sich die verschiedenen Reaktionen auch von der Geschwindigkeit her unterscheiden. Damit überhaupt eine meßbare Widerstandsänderung erfolgen kann, muß der Prozeß nach Gleichung 29 wesentlich schneller ablaufen als die Reaktionen von Gleichung 26 bis 28. Dadurch wird sichergestellt, daß im stationären Zustand, durch die Reaktion nach Gl.29 (z.B. mit CO), immer ein Defizit an chemisorbierten Sauerstoff vorhanden ist. Diese Voraussetzung kann durch Messung der Zeitkonstante τ (Abb. 27+28) bestätigt werden.

Betrachtet man z.B. den zeitlichen Verlauf des Sensorwiderstandes für einen Gaswechsel von Luft auf Prüfgas [R(Gas)], so erfolgt die Stabilisierung der Widerstandswerte wesentlich schneller als im umgekehrten Fall [Prüfgas \rightarrow Luft].

Im ersten Fall [Luft \rightarrow Prüfgas] findet das Prüfgas eine mit $O_{\text{cs.}}^-$ gesättigte SnO_2 -Oberfläche vor. Durch die Reaktion nach Gl. 29 wird das $O_{\text{cs.}}^-$, in Abhängigkeit von der Prüfgaskonzentration, entfernt. Das Reaktionsprodukt $\text{RO}_{\text{ad.}}$ desorbiert dann von der Oberfläche gemäß Gl. 30. Die SnO_2 -Oberfläche hat nun das Bestreben, die verlorenen $O_{\text{cs.}}^-$ -Plätze durch die Reaktion [Gl. 26 \rightarrow 27 \rightarrow 28] wieder zu besetzen, um den Gleichgewichtszustand, wie er vor der Gasreaktion (Gl. 29) vorlag, herzustellen.

Befindet sich an der Sensor-Oberfläche nur noch reine Luft [Umschaltung von Prüfgas \rightarrow Luft], so werden alle vormals vorhandenen $O_{\text{cs.}}^-$ -Plätze wieder besetzt. Die Erklärung, daß die Rückreaktion (Fall 2) wesentlich langsamer abläuft als die Hinreaktion (Fall 1), ergibt sich eindeutig aus den unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten K.

Da die Geschwindigkeitskonstante K nach Arrhenius [27] von der Temperatur T abhängt (Gl. 31), ist die Zeitkonstante für den Gaswechsel ebenfalls temperaturabhängig.

$$K = A \exp. -[E_A / kT] \quad (31)$$

mit k = Boltzmann-Konstante

T = absolute Temperatur in Kelvin

A = Proportionalitätsfaktor

E_A = Aktivierungsenergie

Je größer die Aktivierungsenergie E_A ist, um so kleiner wird K und damit die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion abläuft. Mit Gl. 31 lässt sich die Aktivierungsenergie durch Messung der Zeitkonstanten $\tau \sim K$ bei unterschiedlichen Temperaturen ($T_1 < T_2$) ermitteln [62]:

$$E_A = K \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \right) \quad (32)$$

Es zeigte sich, daß die Zeitkonstante τ (s. Abb. 28) im Temperaturbereich von 350°C bis 450°C drastisch abnimmt. Verbindet man die einzelnen τ - Meßpunkte mit einer Geraden (s. Abb. 64), so lassen sich zwei Temperaturbereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien ermitteln. Der Schnittpunkt beider Geraden liegt bei ~400°C.

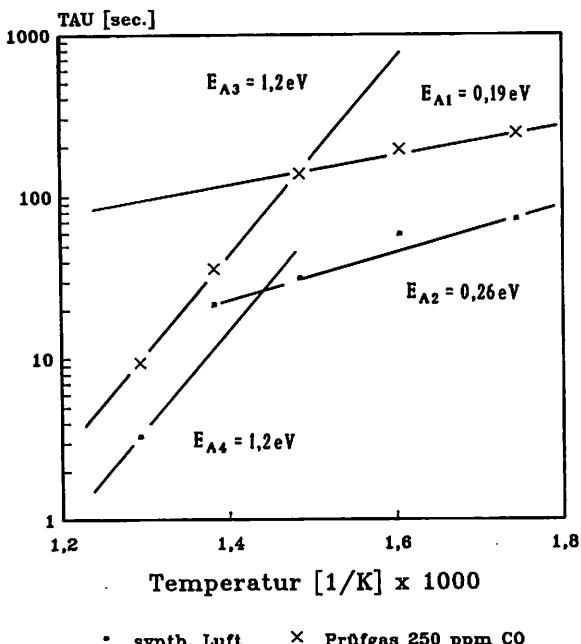


Abb. 64 : Änderung der Aktivierungsenergien, bei unterschiedlichen Temperaturen, für eine reine SnO₂-Oberfläche.

Unterschiedliche Aktivierungsenergien deuten daraufhin, daß es sich hier um zwei verschiedene Reaktionen handelt, die in getrennten Bereichen dominant sind.

Betrachtet man nun die Kurvenverläufe für eine katalytisch aktivierte Oberfläche, die unter den gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen wurden, so erhält man ein vollkommen anderes Bild (s. Abb. 65). Die Zeitkonstanten τ sind deutlich niedriger und führen nach Gl. 32 zu nur einer Aktivierungsenergie E_A .

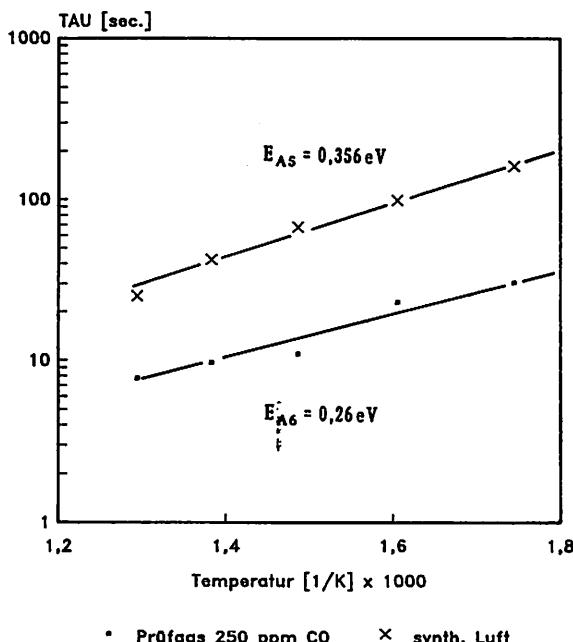


Abb. 65 : Aktivierungsenergie einer SnO_2 -Oberfläche mit zusätzlicher katalytischer Beschichtung (Platin).

Die Aktivierungsenergie einer reinen SnO_2 -Oberfläche liegt nach Abb. 64 bei 0,2 bis 0,3 eV. Oberhalb von 400°C steigt diese dann plötzlich auf 1,2 eV an. Dieser Knickpunkt fehlt bei den mit Platin beschichteten Sensoren vollkommen, so daß oberhalb von 400°C eine geringere Aktivierungsenergie durch die Platin-Beschichtung gegenüber einer unbeschichteten Probe zu verzeichnen ist.

Durch einen Katalysator läßt sich die Aktivierungsenergie reduzieren [27], so daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur ansteigen muß (Abb.66). Anhand der experimentellen Ergebnisse (Abb.28 a bis c) konnte diese Eigenschaft bestätigt werden, da in allen Fällen die mit Platin aktivierte Sensoren eine kleinere Zeitkonstante und damit größere Reaktionsgeschwindigkeit aufwiesen.

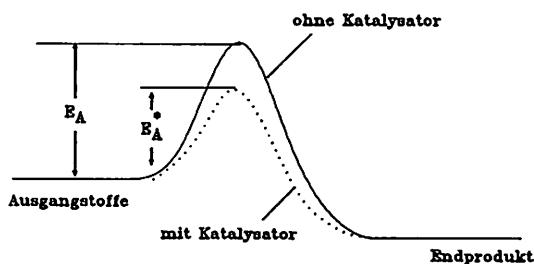


Abb. 66 : Energiediagramm einer Reaktion mit und ohne Katalysator

Eine genaue Differenzierung der möglichen Reaktionen, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig vorgenommen werden, da die für sämtliche Experimente genutzte Widerstandsmessung $R(T)$ nur die Summe aller Reaktionsverläufe darstellt.

Ein möglicher Ansatz zur Erklärung (Hypothese) der Kurvenverläufe in Abb.28 könnte z.B. darin bestehen, daß die Physisorption (Gl.25/26) durch den Katalysator erhöht wird, so daß für die Reaktion n.Gl.29 eine größere Anzahl von Reaktionspartnern zur Verfügung steht. Durch diese Voraussetzung wird der Zeitverlauf t verringert, ohne das sich die Aktivierungsenergie, bezogen auf K_9 , ändert.

Ein interessantes Verhalten, das bei katalytisch aktivierten Sensoren auftrat, war die Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums zu tieferen Temperaturen. In Abb.32 ist die Verbreiterung der Empfindlichkeitskurve durch eine Platin - Beschichtung bei einem SnO_2 - Sensor ($10\mu\text{m}$ - Schichtdicke) dargestellt. Bei einem IZO - Sensor (Schichtdicke $\leq 1\mu\text{m}$) ist in Abb.60 eine deutliche Verschiebung des Maximums von 450°C nach 350°C durch eine katalytische Aktivierung des Sensorelementes erkennbar.

Um dieses Phänomen erklären zu können, muß zuerst die Frage beantwortet werden, warum es überhaupt zu der Ausbildung eines Empfindlichkeitsmaximums bei 450°C für Kohlenmonoxid in trockener Luft kommt. Die Wirkungsweise dieser Sensoren ist nach den bisherigen Untersuchungen aufs engste mit der Chemisorption von Sauerstoff an der Sensoroberfläche und den daraus resultierenden Reaktionen verknüpft. In Abb.57 ist der Widerstandsverlauf [$R(T)_{\text{Luft}}$] eines IZO - Sensors dargestellt, für den ein Widerstandsmaximum bei 450°C gefunden wurde. Nimmt man diesen Kurvenverlauf allerdings anstelle von Luft in Stickstoff auf, so erhält man den Widerstandsverlauf [$R(T)_{\text{N}_2}$] des Sensors ohne den Einfluß der Chemisorption. In Abb.67 ist das relative Verhältnis beider Kurven in normierter Form dargestellt. Dieser Verlauf gibt somit die Temperaturabhängigkeit, des an der Sensoroberfläche durch Chemisorption gebundenen Sauerstoff [$n_{\text{O}^-}(T)$], wieder.

Da die Reaktion nach Gleichung 29, die ihrerseits zur Bildung eines Leitungselektrons führt und damit meßtechnisch erfassbar ist, sich proportional zu der chemisorbierten Sauerstoffkonzentration verhält, wird der Empfindlichkeitsverlauf in erster Näherung durch den chemisorbierten Sauerstoff (O_{ca}^-) nach Abb.67 charakterisiert.

Ein weiterer Faktor für diese Reaktionen stellt die katalytische Aktivierung dar. Die Gl.29 ist mit der Geschwindigkeitskonstanten K_9 , behaftet, die nach Gl.31 sowohl von der Temperatur T , als auch von der Aktivierungsenergie E_A abhängt.

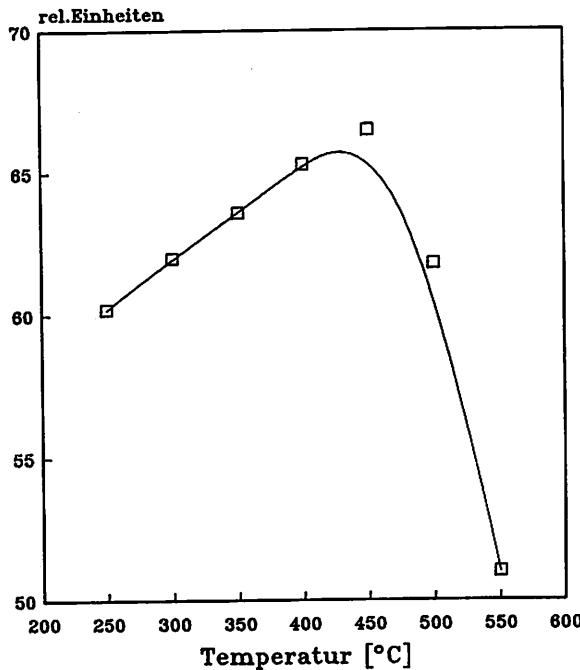


Abb. 67 : Der Kurvenverlauf wurde aus den unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten des Sensorwiderstandes in Stickstoff und synthetischer Luft ermittelt. Auf der y-Achse ist das relative Verhältnis durch $n_{O_2}(T) \sim [1 - R(T)_{N_2} / R(T)_{Luft}] \times 100\%$ gegeben. Dieser Kurvenverlauf charakterisiert das Konzentrationsprofil $[n_{O_2}(T)]$ von chemisorbierten Sauerstoff an der Sensoroberfläche.

Durch den Einfluß eines Katalysators wird diese Aktivierungsenergie herabgesetzt, so daß $E_A > E_A^*$ als neue Randbedingung für Gl. 31 herangezogen werden kann. Mit der Gl. 31 erhält man dann die neue Geschwindigkeitskonstante K^* .

Konkret führt dieser Ansatz dazu, daß die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit schon bei niedrigeren Temperaturen erreicht wird. Da sowohl die Konzentration $n_{O_2}(T)$ von chemisorbiertem Sauerstoff als auch die Konstante K^* in die Reaktionssequenz (Gl.23>30) eingehen, kommt es zu einer Verschiebung bzw. Verbreiterung des Empfindlichkeitsmaximums. In Abb.68 sind diese unterschiedlichen Kurvenverläufe der Geschwindigkeitskonstanten $K(T)$ und der Verteilung $n_{O_2}(T)$ dargestellt. Aus der Überlagerung der beiden Kurven erhält man den entsprechenden Empfindlichkeitsverlauf mit und ohne Katalysator.

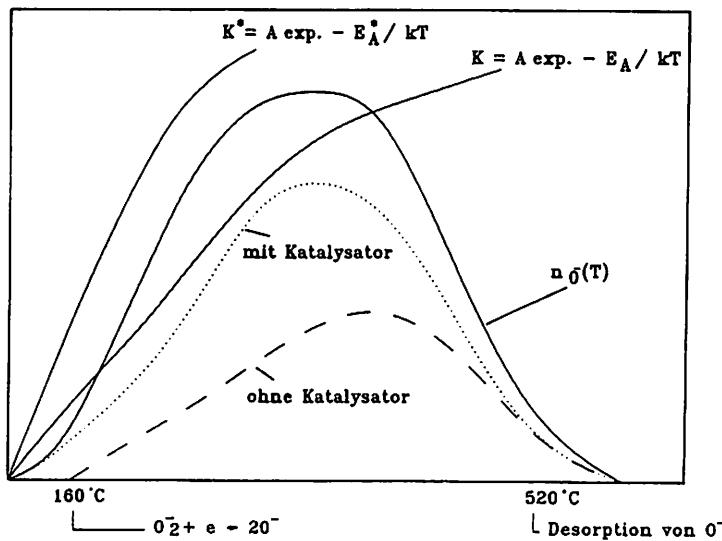


Abb. 68 : Schematische Darstellung zur Erklärung des Empfindlichkeitsmaximums $GE(T)$, das sich aus dem Produkt der Geschwindigkeitskonstanten K und der Konzentrationsverteilung des chemisorbierten Sauerstoff $n_{O_2}(T)$ ergibt.

..... Empfindlichkeitskurve mit Katalysator
- - - Empfindlichkeitskurve ohne Katalysator

4.4 Kontaktübergänge und Korngrenzen

Im Gegensatz zu elektrischen Messungen an Einkristallen [50] oder auch an dünnen Schichten [6], stellt sich bei Untersuchungen an Dickschichtstrukturen ein etwas anderes Bild dar.

Der Grund dafür liegt im Aufbau der Sensorschicht, die aus einer Verkettung von einzelnen, mikroskopisch kleinen ($< 1 \mu\text{m}$) Zinndioxidkörnern besteht.

An den Berührungs punkten der einzelnen Körnern oder auch der Elektroden bilden sich Potential - Barrieren [51,20,33,52] als Schottky - Kontakte aus, die den Leitungsmechanismus in der Sensorschicht wesentlich mitbestimmen.

Für eine theoretische Betrachtung dieser Potential - Barrieren wird die Schottky-Gleichung herangezogen [20]:

$$e V_s = \frac{e^2 N_t}{2 \epsilon \epsilon_0 N_d} \quad (33)$$

mit N_t = Oberflächendichte von chemisorbierten Sauerstoff

$\epsilon \epsilon_0$ = Dielektrizitätskonstante

N_d = Volumendichte der Sauerstoffflücken

Mit der Fermi - Dirac - Statistik läßt sich unter der Voraussetzung, daß das Energieniveau für den chemisorbierten Sauerstoff oberhalb des Fermi - Niveaus liegt, für N_t folgender Ausdruck angeben [20]:

$$N_t = N_s (p_{O_2}, T) \exp\{(\Delta E - e\eta)/kT\} \exp(-eV_s/kT) \quad (34)$$

mit $\Delta E = E_{cs} - E_t$

$e\eta = E_c - E_F$

N_s = Oberflächendichte von $O_{2\text{ad}}$.

Durch Umformung der Gleichung 34 erhält man dann folgenden, quadratischen Zusammenhang [20] zwischen eV_s und der Temperatur T:

$$eV_s = \Delta E - e\eta + kT \ln(N_o/N_t) + \frac{(kT)^2}{E_o} \ln(aP_{O_2}) \quad (35)$$

mit N_o = gesamte Anzahl von Energiezuständen für sorbierten Sauerstoff nach Clifford [21].

ΔE = Barrieren-Energie

$e\eta = E_C - E_F$

E_o = Energiekonstante für die Sensoroberfläche ($\sim 0,2\text{ eV}$), [20]

P_{O_2} = Sauerstoff-Partialdruck im Bereich der Sensoroberfläche

a $\sim 3 \times 10^{-5} (\text{bar})^{-1}$ bei 600 K

Die Gl.35 beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Potential-Barriere, die sich durch experimentelle Ergebnisse, die im Temperaturbereich von 650 K bis 850 K durchgeführt worden sind, bestätigen lässt. Die Barrienenenergie ändert sich in diesem Temperaturintervall (s.Abb.24) von 0,7 eV (650 K) bis 1,3 eV (850 K).

Lantto [20] untersuchte die Barrienenenergie im Temperaturbereich von 300 K bis 900 K und ermittelte Werte von 1 eV bis 1,4 eV für einen SnO_2 -Dickschichtsensor sowie 0,5 eV bis 0,6 eV für einen gesinterten Sensor (Figaro, TGS 812).

Die Zunahme der Potential-Barriere oberhalb von 200 °C kann mit der verstärkten Umwandlung von O_2^- in O^- erklärt werden, die von Göpel auch an ZnO -Oberflächen festgestellt wurden [52]. Diese Umwandlung erreicht bei ca. 450 °C ein Maximum, da oberhalb dieser Temperatur die Desorption von O^- merklich zunimmt (Desorptionsspektren → Göpel [52]). Anhand von Widerstandsmessungen (Abb.67) konnte dieses Verhalten ebenfalls bestätigt werden.

Ein wesentlicher Punkt, hinsichtlich der Gasempfindlichkeit (G_E), wird durch die Abhängigkeit der Potential-Barriere (eV_s) von der Oberflächendichte des chemisorbierten Sauerstoffs (N_t) charakterisiert. Durch die im Kap.4.3 beschriebenen Oberflächenreaktionen wird die Oberflächendichte (N_t) nach Gl.29 reduziert, wodurch sich die Potential-Barriere (eV_s) ebenfalls verkleinert. Eine niedrigere Potential-Barriere führt dann gemäß Gl.1 zu einem kleineren Sensorwiderstand.

Einfluß der Elektrodenstruktur

Der Widerstandswert einer interdigitalen Elektrodenstruktur läßt sich aufgrund einfacher geometrischer Ansätze berechnen. Geht man von einem definierten Flächenwiderstand R_{\square} aus, so erhält man für einen bandförmigen Widerstand folgenden Wert [44, 45] :

$$R = R_{\square} L / B \quad (36)$$

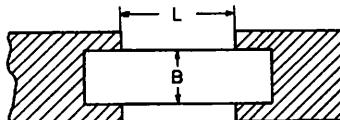
$$R_{\square} = \rho / D \quad (37)$$

mit L = Länge

B = Breite

D = Dicke

ρ = spez. Widerstand



Bei einer interdigitalen Elektrodenstruktur kann nach Gl. 36, unter der Voraussetzung, daß der Elektrodenabstand gleich der Elektrodenbreite ist, folgender Zusammenhang angegeben werden:

$$R(d) = R_{\square} \frac{2 d^2}{a b} \quad (38)$$

mit $L = d$

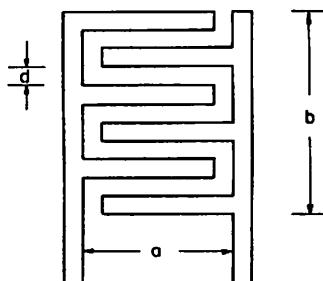
$B = n a$

$n = b/2d$

a = Breite (Sensorfläche)

b = Länge (Sensorfläche)

d = Strukturbreite



Der Sensorwiderstand hängt demnach also von dem Quadrat der Strukturbreite d ab.

In Abb.46 ist der Sensorwiderstand $R(d)$ als theoretischer und experimenteller Kurvenverlauf dargestellt. Die Strukturen von $400\mu\text{m}$ bis $40\mu\text{m}$ weisen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten nach Gl.38 auf. Aufgrund der schlechten Oberflächenqualität der Dickschichtsubstrate, sind bei Strukturen unterhalb von $40\mu\text{m}$ allerdings größere Abweichungen zu verzeichnen.

Die $40\mu\text{m}$ - Struktur zeigte außerdem eine ausgeprägte Spannungsabhängigkeit des Sensorwiderstandes (siehe Kap.3.8.2), deren Ursache durch Kontaktübergänge zwischen den einzelnen Körnern und den Goldelektroden (Metall - Halbleiter - Übergang) erklärt werden kann.

Der Strom - Spannungs - Verlauf lässt sich anhand der experimentellen Daten in 1. Näherung durch einen quadratischen Zusammenhang nach Gl.17 beschreiben. Die Ursache für dieses nichtlineare Verhalten des Sensorwiderstandes liegt in dem Halbleiter - Metallübergang begründet, der an der Grenzfläche zwischen den SnO_2 - Körnern und der Goldelektrode zu einem Schottky - Kontakt führt [55]. Stöckmann [54] beschreibt in einer grundlegenden Arbeit diese Art von Kontakten und gibt als Erklärung für dieses nichtlineare Verhalten die Injektion von zusätzlichen Ladungsträgern an, die durch das äußere elektrische Feld (Spannung) erfolgt. Er zeigte , daß als Randbedingung die Spannung $U \geq kT/e$ sein muß , um eine Injektion zu ermöglichen. Der Strom ist unter dieser Voraussetzung wie folgt von der Spannung abhängig :

$$I(U) = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu_p \frac{U^2}{L^2} \quad (39)$$

mit U = Spannung

μ_p = Beweglichkeit der Ladungsträger

L = Länge der Raumladungsschicht

Der Ladungstransport erfolgt bei einem SnO_2 -Sensor über die Berührungsstellen der einzelnen Korngrenzen. In Abb. 66 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt. Elektronen, die von der Elektrode 1 nach der Elektrode 2 gelangen wollen, müssen unterschiedliche Potential - Barrieren (Elektrode \rightarrow Korn, Korn \rightarrow Korn, Korn \rightarrow Elektrode) überwinden. Da die Potentialhöhen von der Oberflächendichte des chemisorbierten Sauerstoff abhängt, ist dieser Ladungstransport direkt von den Oberflächenreaktionen (z.B. Gl. 29) abhängig.

Bei einer mittleren Korngröße Φ und einem Elektrodenabstand d , befinden $n = d/\Phi$ Körner zwischen den Elektroden. Übersteigt die angelegte Meßspannung den Wert,

$$U_M \geq n \frac{k T}{e} \quad (40)$$

so wird durch die Injektion von Ladungsträgern eine nichtlineare Strom-Spannungs - Kennlinie entstehen [55].

Bei hinreichend kleinen Meßspannungen erhält man dann folgenden Gleichspannungswiderstand:

$$R_s = n R_K + (n-1) R_B + 2 R_{\text{Sch.}} \quad (41)$$

mit R_K = Widerstand des einzelnen Kornes

$R_{\text{Sch.}}$ = Widerstand des Halbleiter - Metallüberganges

R_B = Widerstand der Potential - Barriere (Halbleiter - Halbleiterübergang)

Aus Gl. 41 ist ersichtlich, daß mit zunehmenden Elektrodenabstand d der Anteil des spannungsabhängigen Widerstandes $R_{\text{Sch.}}$, bezogen auf den Gesamtwiderstand, an Bedeutung verliert, da n mit d ansteigt. Bei großen Elektrodenabständen wird daher der Einfluß von $R_{\text{Sch.}}$ auf die Strom-Spannungs - Kennlinie gering sein, auch wenn die Voraussetzung nach Gl. 40 erfüllt ist.

4.5 Modellbildung und Diskussion

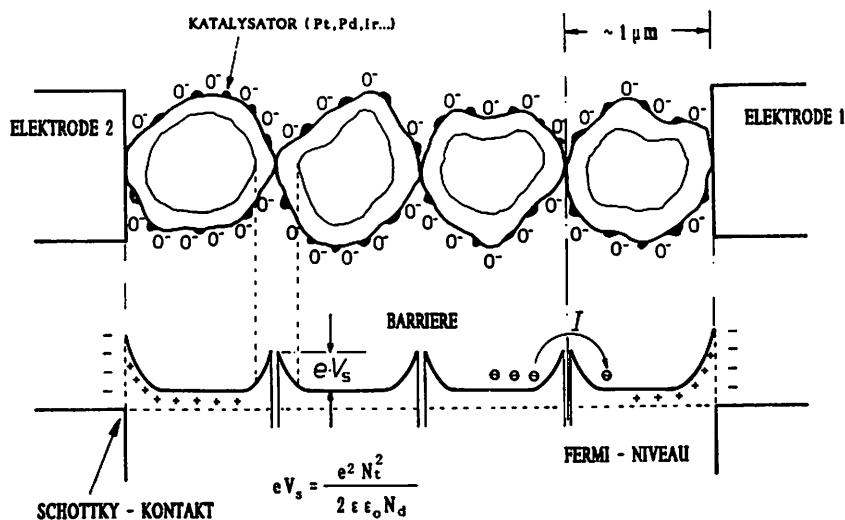
In Abb. 69 wird der Leitungsmechanismus eines SnO_2 -Dickschichtsensors dargestellt. Der Stromtransport erfolgt dabei ausschließlich über die Kontaktstellen zwischen den einzelnen Körnern. Da sich an der Oberfläche der SnO_2 -Körner Adsorbate anlagern, kommt es zu einer räumlich begrenzten Verarmungszone h^* , die nach Gl. 22 kleiner als der Korndurchmesser Φ ist. Bei einem Ladungstransport zwischen den Körnern, ist daher eine Potentialbarriere eV_s zu überwinden. Die Höhe dieser Potentialbarriere ist, bei konstanter Temperatur T und konstantem Sauerstoffpartialdruck, nur von der Anzahl der chemisorbierten O^- -Komplexe abhängig. Die Anzahl dieser Komplexe wird aber durch die Reaktionen Gl. 25 → 30 mit dem Prüfgas (RO) verringert. Aus dieser Änderung resultiert dann eine entsprechende Widerstandsänderung, die als Meßgröße in einem direkten Zusammenhang zu der Konzentration des Prüfgases (RO) steht.

Es zeigte sich, daß die Oberflächenreaktionen durch eine katalytische Beschichtung positiv zu beeinflussen sind, wobei eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Teilreaktionen der Reaktionssequenz Gl. 25 → 30, nicht möglich war.

Da alle Reaktionen simultan ablaufen, kann auch eine Aussage über die Energie E_A nicht als Basis für eine Theorie der Reaktionsabläufe dienen.

In Abb. 64+65 ist eine solche Überlagerung von Teilreaktionen, mit den daraus resultierenden Aktivierungsenergien E_A , dargestellt.

Das Leitfähigkeitsverhalten des Halbleitermaterials lässt sich dagegen, bei konstantem Chemismus (z.B. in synthetischer Luft ohne zusätzliche Reaktionen), sehr gut theoretisch beschreiben, da aus der Halbleiterelektronik Modelle zur Verfügung stehen, die auf die vorliegende Anwendung übertragbar sind.



$$I = U G_0 \exp(-eV_s/kt)$$

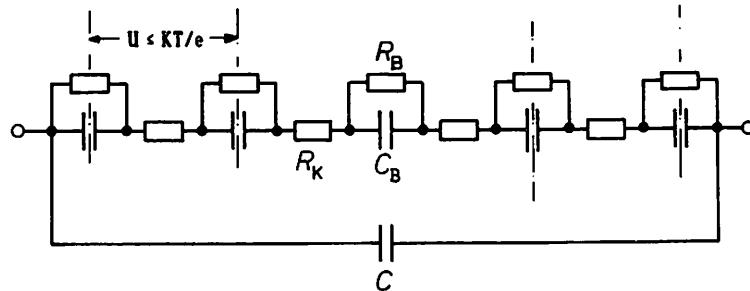


Abb. 69 : Leitungsmechanismus bei einem Zinndioxid - Gassensor in Dickschicht-technik. Zwischen den planaren Elektroden befinden sich einzelne Körner, die den Ladungstransport übernehmen. Der Elektronentransport erfolgt über die Potential - Barrieren (eV_s).

Mit den vorliegenden Ergebnissen soll nun der Versuch unternommen werden, eine modellmäßige Beschreibung der Sensoreigenschaften durchzuführen. Da sich das Verhalten des gesamten Sensors aus vielen Einzelreaktionen zusammensetzt, die gleichzeitig ablaufen können, ist es sinnvoll, diese Einzelreaktionen in drei Bereiche zu unterteilen und wie folgt zu gliedern :

1. Diffusionsvorgänge in der Sensorsschicht
2. Reaktionsabläufe nach Gl. 25 → 30
3. Widerstandsänderungen / Meßgröße

In Abb. 67 sind die einzelnen Reaktionsverläufe in einem Modell dargestellt. Dieses Modell zeigt die verschiedenen Zwischenschritte, die zu durchlaufen sind, bis durch die Eingangsgröße (Meßgas) eine Ausgangsgröße (Widerstandsänderung) erzeugt wird. Das Zeitverhalten dieses komplexen Netzwerkes wird durch eine Sprungfunktion der Eingangsgröße und der Messung der Ausgangsgröße ermittelt, die zu der gesamten Zeitkonstanten $\Sigma \tau$ führt.

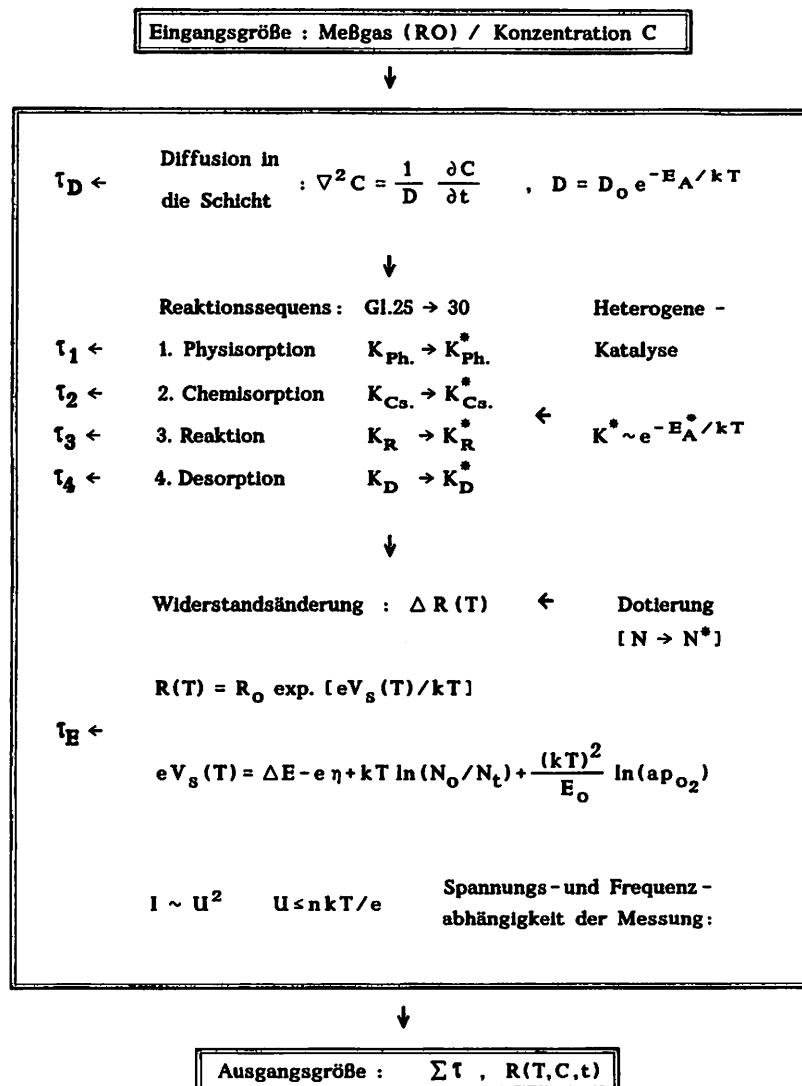


Abb. 70 : Reaktionsmodell für einen SnO₂ - Dickschichtsensor

Folgende Reaktionen lassen sich in zeitlicher Abfolge angeben :

1. Vor der Inbetriebnahme hat der Sensor bei Raumtemperatur einen sehr hohen Widerstand, der je nach Dotierungsgrad des Grundmaterials zwischen $100\text{ k}\Omega$ und $\sim 1\text{ G}\Omega$ liegt. An der Oberfläche befinden sich verschiedene Adsorbate ($\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$), die durch Physisorption gebunden sind.
2. Wird der Sensor nun aufgeheizt, so gelangen zusätzliche Ladungsträger in das Leitungsband, wodurch sich der Sensorwiderstand drastisch verringert.
3. Ab 160°C wird Sauerstoff durch Chemisorption an die SnO_2 -Oberfläche gebunden. Für diese Bindung werden Elektronen aus dem Leitungsband in den $[\text{O}_{\text{CS}}^-]$ -Komplex transferiert, so daß der Widerstand ansteigt. Durch diese gegenläufigen Prozesse (2+3) erhält man den charakteristischen Einschaltsprung (s Abb. 33).
4. Oberhalb von 280°C beginnt die Desorption von Wasserdampf, die bei $\sim 600^\circ\text{C}$ abgeschlossen ist.
5. Die Zinndioxid-Oberfläche ist nach ca. 20 min. mit $[\text{O}_{\text{CS}}^-]$ -Komplexen gesättigt, so daß sich der Sensorwiderstand stabilisiert (s. Abb. 34).
6. Wird der Sensor nun mit einem reduzierendem Gas (z.B. CO) beströmt, so kann das Gas in die Sensorschicht eindiffundieren und über die Reaktionssequenz Gl. 25 → 29, die durch den Katalysator beeinflußbar ist, einen Elektronentransfer in das Leitungsband (\rightarrow Widerstandsreduzierung) herbeiführen.
7. Desorption der Reaktionsprodukte (CO_2) von der Sensoroberfläche n. Gl. 30.

8. Das nach Pkt.7 desorbierte CO_2 muß nun durch Diffusion die Sensorschicht wieder verlassen, um den nachfolgenden CO bzw. O_2 - Molekülen die Möglichkeit zu eröffnen, in die Schicht einzudiffundieren (s. Abb. 71)

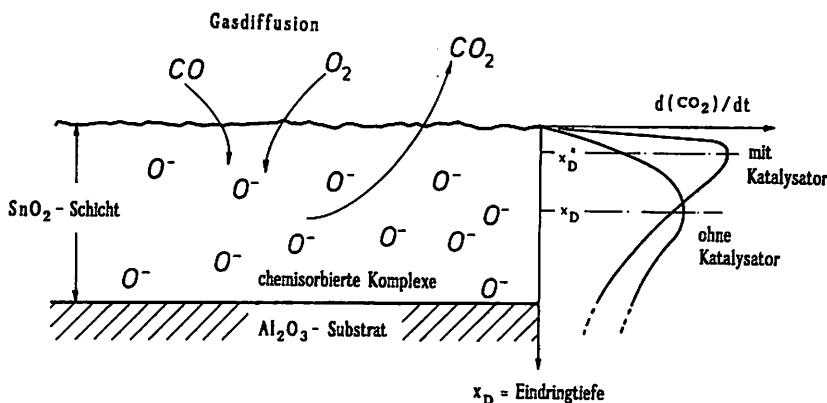


Abb. 71 : Diffusionsvorgänge in die Sensorschicht, die zu einer ortsabhängigen Verteilung der Reaktionsprodukte und einer Eindringtiefe x_D führen.

Welchen Einfluß diese Diffusionsvorgänge auf das Zeitverhalten [$\Sigma \tau$] des Sensors haben, läßt sich nicht eindeutig sagen, da der gesamte Diffusionsablauf sehr kompliziert ist. Zunächst muß das Reaktionsgas in die Schicht eindiffundieren, um ein $[\text{O}_{\text{cs}}^-]$ -Komplex als Reaktionspartner zu finden. Zahlenmäßig werden die meisten Reaktionen sicherlich im Randbereich der Schicht ablaufen, da die entsprechenden Reaktionspartner in der Randzone viel schneller zu erreichen sind, als die Reaktionspartner in der Substratnähe. Da das Reaktionsgas außerhalb der SnO_2 -Schicht nur Umgebungstemperatur $< 100^\circ\text{C}$ hat, wird es an den äußeren Körnern zu keinen Reaktionen kommen, da die Gastemperatur dort zu niedrig ist.

Sobald das Gas jedoch in die Schicht eindiffundiert, wird es sich erwärmen und somit die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion mit dem $[O_{CS}^-]$ -Komplex steigern. Auf dem Weg von der Randzone zum Substrat reduziert sich die Konzentration von CO-Molekülen, durch die nun stattfindenden Reaktionen n.Gl 29, so daß dann die Reaktionsrate $[d(CO_2)/dt]$ wieder abnimmt. Durch dieses Verhalten der räumlichen Verteilung der Reaktionsraten, kommt es zu einem Maximum. Die Lage des Maximums kann dann als Eindringtiefe x_D definiert werden. Der Katalysator ermöglicht nun eine Reaktion n.Gl.29 schon bei niedrigeren Temperaturen, wodurch sich das ortsabhängige Maximum zur Randzone hin verschiebt. Die CO-Moleküle brauchen jetzt, statistisch betrachtet, nicht mehr so weit in die Schicht einzudiffundieren, bevor es zu einer Reaktion kommt. Durch diesen Umstand wird sich dann auch die Zeitkonstante τ_D reduzieren.

Dieses Modell zeigt die Komplexität der Vorgänge, die in der porösen Zinndioxid-Schicht ablaufen können. Durch diese gekoppelte Modellvorstellung zwischen den Diffusionsprozessen und der heterogenen Katalyse, könnte die Temperatur-abhängigkeit der Zeitkonstanten τ erklärt werden, die sich offensichtlich aus mehreren Teilprozessen, mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien, zusammensetzt.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Ansatzpunkte untersucht, die für das Verständnis und die Arbeitsweise von Metallocid-Gassensoren wichtig sind und die zu neuen Erkenntnissen, bezüglich des Leitfähigkeitsverhaltens, geführt haben. Aus diesen Ergebnissen lassen sich Rückschlüsse auf eine gezielte Sensorentwicklung ziehen.

Der gesamte Komplex der Metallocid-Gassensoren stellt eine ausgesprochen interdisziplinäre Thematik aus *Physik*, *Chemie*, *Halbleitertechnik* und der entsprechenden *Fertigungstechnologie* dar, so daß alle diese Fachgebiete in der vorliegenden Arbeit einen entsprechenden Niederschlag gefunden haben.

Ausgehend von den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen, erfolgte die Festlegung der Herstellungstechnologie für die Sensorelemente. Da die Dickschichttechnik entscheidende Vorteile gegenüber den anderen Verfahren hat, wurde sie als Basistechnologie für die Sensorentwicklung gewählt.

Die Untersuchungsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die **Strukturierung** der SnO_2 -Schicht (partiell / flächig) zeigte keinen wesentlichen Einfluß auf die Sensoreigenschaften. Der Grund dafür liegt in dem porösen und körnigen Charakter der Sensorschicht, so daß die theoretische Dicke der Verarmungszone von $h^* \sim 10^{-5} \text{ cm}$ nur bei Einkristallen bzw. einzelnen Körnern zum Tragen kommt. Die untersuchten SnO_2 -Schichten bestanden aus einem Konglomerat von Kristalliten, zwischen denen das Gas durch Diffusion gelangen konnte. Da die Korngröße $\leq 1 \mu\text{m}$ war, spielte die makroskopische Strukturierung keine Rolle. Eine gleichmäßige Bedruckung der Elektrodenstruktur ist daher für Dickschichtsensoren sinnvoll.

Eine Veränderung der Kristallstruktur der Körner durch den Einbrennprozeß der Sensorschicht konnte nicht festgestellt werden.

Die **Temperaturabhängigkeiten** der Reaktionen führt zu einem Empfindlichkeitsmaximum bei 450°C (Kohlenmonoxid). Für eine Sensorfläche von $\geq 110 \text{ mm}^2$ sind mehr als 7,5 Watt erforderlich, um den Sensor auf seine Betriebstemperatur zu halten. Damit die Heizleistung deutlich unter 2 Watt liegt, darf die Sensorfläche maximal 15 mm^2 betragen. Diese Voraussetzung erfordert eine Miniaturisierung der Sensorstrukturen.

Die **Miniatrurisierung** des Sensoraufbaus wurde anhand einer Dünnschicht-Elektrodenstruktur analysiert. Es zeigte sich, daß die theoretischen Vorgaben bei einer Dickschichtkeramik ($\sim 96\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) als Substratmaterial bis zu Elektrodenstrukturen von 40 μm erfüllt werden. Durch den Einsatz einer Dünnschichtkeramik ($\geq 98\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) lassen sich, aufgrund der besseren Oberflächenqualität, Strukturen bis 10 μm realisieren [64].

Die **Strom-Spannungs-Charakteristik** der Sensorelemente mit miniaturisierten Dünnschicht-Elektroden (40 μm) zeigte eine ausgeprägte Nichtlinearität. Dieses Verhalten konnte durch Injektion von Ladungsträgern an dem Übergang zwischen den SnO_2 -Körner (Halbleiter) und den Goldelektroden (Metall) erklärt werden. Die Tatsache, daß dieser Effekt, der bisher noch nicht bei Gassensoren beobachtet wurde, nur bei Sensorelementen mit miniaturisierten Elektroden auftrat, führt zu der Randbedingung, das $U \leq kT/e$ sein muß. Diese Randbedingung wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt.

Die **Dotierung** des Grundmaterials (Zinndioxid/Indiumoxid) führte zu einer drastischen Reduzierung des Sensorwiderstandes um mehrere Größenordnungen. Insbesondere die Kombination von In und Sn in Form von Indium-Zinn-Oxid ($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$), ergab einen kleinen Sensorwiderstand ($R \leq 1\text{k}\Omega$) und eine hohe Gasempfindlichkeit für Stickstoffdioxid (NO_2) im Temperaturbereich um 300°C.

Die **heterogene Katalyse** durch Platin- und Palladiumbeschichtungen wurde ebenfalls ausführlich untersucht. Es zeigte sich, daß die katalytische Beschichtung zu einer Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums führt. Eine eindeutige Aussage, welche Teilreaktion durch den Katalysator beeinflußt wird, konnte nicht vorgenommen werden.

Bei einem IZO-Sensor wurde eine Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums für Kohlenmonoxid von 450°C nach 350°C durch eine Platinbeschichtung festgestellt.

Die **Stabilität** der Sensorelemente wurde in unterschiedlichen Zeitbereichen getestet : 1. Einschaltverhalten ≤ 10 min. , 2. Stabilisierungsphase ≤ 1 h , 3. Kurzzeitstabilität ≤ 1 Tag, 4. Langzeitstabilität ≥ 2 Wochen.

Die untersuchten Sensoren zeigten in den einzelnen Zeitbereichen ein gutes Stabilitätsverhalten, das mit den am Markt befindlichen Sensoren zu vergleichen ist. Für eine gesicherte Aussage sind allerdings Langzeitmessungen über mehrere Jahre erforderlich.

Die **Selektivität** für eine simultane Messung von CO und NO_2 in einem Gasgemisch, wird durch den Einsatz von unterschiedlichen Sensorelementen gesteigert. Die CO - Messung kann z.B. mit einem SnO_2 - Sensor bei 400°C erfolgen, während die NO_2 - Messung mit einem IZO - Sensor ($T=300^{\circ}\text{C}$) durchgeführt wird.

Der **chemisorbierte Sauerstoff** auf der aktiven Sensoroberfläche konnte durch Vergleichsmessungen des Sensorwiderstandes in Stickstoff, als Funktion der Temperatur [$n_{\text{O}_2}(T)$], bestimmt werden. Diese Ergebnisse lassen sich mit Desorptionsspektren von Sauerstoff vergleichen, die bereits aus der Literatur [24] bekannt sind. Mit diesen Resultaten kann man auf die Umwandlung von $\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}^-$ bei $T \geq 160^{\circ}\text{C}$ und auf die O_2^- -Desorption bei $T \geq 500^{\circ}\text{C}$ schließen [33], die auch eine Erklärung des Empfindlichkeitsmaximum GE(T) erlauben.

Die **Querempfindlichkeiten** der Sensoren auf unterschiedliche, in der Atmosphäre vorkommender Gase, wurde anhand einiger Beispiele untersucht. Insbesondere der Einfluß der Luftfeuchtigkeit (Wasserdampfeinfluß) stand dabei im Vordergrund, der zu einer Reduzierung der Gasempfindlichkeit für Kohlenmonoxid CO, bei einer Sensor temperatur von 450°C , führte.

Die Querempfindlichkeit (H_2O) zeigte bei 300°C ein Maximum, das durch Adsorptions - und Desorptionsvorgänge erklärbar ist. Eine Zunahme der CO-Empfindlichkeit, wie sie von Reis[29] beobachtet wurde, konnte nicht festgestellt werden.

Die Reaktionsfolgen, die in der Sensorschicht ablaufen, wurden in einem Modell durch drei unterschiedliche Teilsequenzen gegliedert. Diese Gliederung erfolgte aufgrund der zeitlichen Reihenfolge der einzelnen Verläufe. Zunächst diffundiert das Gas in die Schicht, löst dann verschiedene Teilreaktionen (Gl.25-30) aus, die in einem weiteren Schritt zu einer Widerstandsänderung führen.

Für die Diffusionsvorgänge wurde ein Modell gebildet, mit dem die temperatur-abhängigen Zeitverläufe $\tau(T)$ erklärbar sind. Dieses Modell führt zu einer definierten Eindringtiefe der Reaktionsgase in die Schicht. Diese Eindringtiefe wird mit zunehmender Temperatur und unter dem Einfluß Katalysator kleiner, so daß die Zeitkonstante τ ebenfalls kleiner wird.

Die Reaktionsabläufe nach Gl.25-30 wurden teilweise aus Literaturangaben übernommen und hinsichtlich der Bildung von chemisorbierten Sauerstoff, auch durch eine indirekte Widerstandsmessung, auf sehr einfache Weise, experimentell bestätigt.

Die Wirkungsweise des Elektronenaustausches von den Adsorbaten in das Leitungsband und umgekehrt, kann durch das Bändermodell [15] gut erklärt werden. Die Änderung der Ladungsträgerkonzentration durch die Oberflächenreaktionen, führt an den Korn-Grenzen zu einer Variation der Potentialbarriere eV_s , die gem. Gl.1 eine Widerstandsänderung zur Folge hat.

Insgesamt zeigte sich, daß eine exakte Differenzierung der einzelnen Teilreaktionen, mit den vorhandenen Untersuchungsmethoden, nicht möglich war. Die Beobachtung der Teilreaktionen kann nur durch eine simultane Analyse der Reaktionsprodukte- und Edukte erfolgen, die allerdings mit einem enormen Aufwand an analytischen Meßgeräten verknüpft ist. Göpel [15] und Kohl [30] zeigten bereits entsprechende Wege auf, um Teilreaktionen an der Sensoroberfläche unter extrem sauberen Bedingungen im Ultrahochvakuum, auf wissenschaftlicher Basis, untersuchen zu können.

Da in dieser Arbeit der anwendungsorientierte Aspekt (Messungen in der Umgebungsluft) im Vordergrund stand, wurde ein entsprechendes Untersuchungsverfahren gewählt.

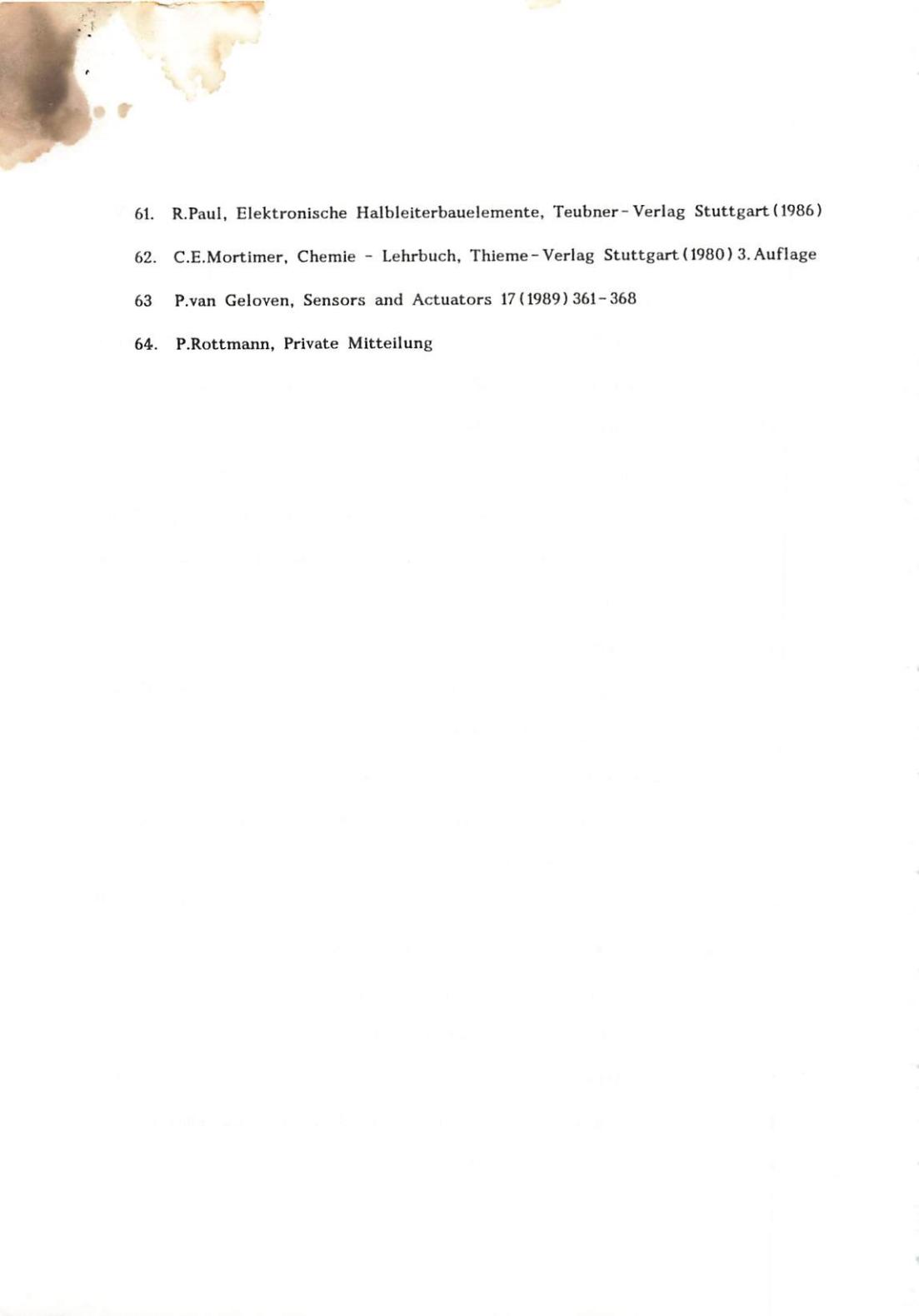
Mit der vorgestellten Methode der Widerstandsmessung bei unterschiedlichen Temperaturen und Gasatmosphären, konnten bereits verschiedene Adsorptions- und Desorptionsvorgänge für Wasser (s. Abb. 43/44) und Sauerstoff (s. Abb. 67), nachgewiesen werden. Da diese Untersuchungsmethode unter praxisnahen Bedingungen arbeitet, ist sie ein ideales Instrument für technische Optimierungsaufgaben.

LITERATUR

1. G.Heiland, Zeitschrift für Physik 138 (1954) 459
2. T.Seiyama, A.Kato, K.Fukiishi, M.Nagatini, Anal.Chem. 34 (1962) 1502
3. N.Taguchi, UK-Patentspecification 1280809 (1970)
4. H.Windischmann, P.Mark, J.Electrochem.Soc. 126 (1979) 627
5. H.P.Hübner, E.Obermeier, Sensors and Actuators 17 (1989) 351
6. H.Pink, P.Tischer, Siemens Forsch.-und Entwickl.-Ber. Bd.10 (1981) 78
7. W.Thoren, J.Lagois, W.Kauschke, BMFT-Forschungsbericht T (1988)
8. T.Oyabu, T.Osawa, T.Kurobe, J.Appl.Phys. 53 (11) 7125, 1982
9. H.P.Hübner, E.Obermeier, Technisches Messen 52 (1985) 59
10. V.Demarne, A.Griesel, Sensors and Actuators 14 (1988) 109
11. T.Takeuchi, Sensors and Actuators 14 (1988) 109
12. P.T.Moseley, Solid State Gas Sensors, Adam Hilger Bristol (1987)
13. F.J.Schmitte, Dissertation Aachen (1982)
14. C.Kittel, Einführung in die Festkörperphysik 6.Aufl. München (1983)
15. W.Göpel, Technisches Messen 52 (1985) 47, J097-4
16. W.Göpel, Sensors and Actuators 16 (1989) 167
17. S.R.Morrison, Sensors and Actuators 2 (1982) 329
18. C.Pijolat, Sensors and Actuators 14 (1988) 27
19. R.Lalauze, Sensors and Actuators 5 (1984) 55
20. V.Lantto,P.Romppainen,L.Leppävori, Sensors and Actuators 14 (1988) 149
21. P.K.Clifford, Proc.Int.Meet. on Chemical Sensors,Fukuoka (1983) 135-146

- 22. H.Chon, J.Pajares, J.Catal. 14 (1969) 257-260
- 23. S.C.Chang, Proc.Int.Meet. on Chemical Sensors, Fukuoka (1983) 78-83
- 24. W.Göpel, Surface Scien. 62 (1977) 165-182
- 25. J.U.Gardner, Sensors and Actuators 18 (1989) 373-387
- 26. K.Ihokura, NTG-Fachbericht Bd.79 VDI/VDE (1982) 312-317
- 27. H.R.Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie
Verlag Sauerländer-Salle (1969)
- 28. B.S.Hoffheins, R.J.Lauf, M.W.Siegel, Hybrid-Circuits 14 (1987) 8-12
- 29. A.Reis, NTG-Fachbericht Bd.79 VDI/VDE (1982) 318-323
- 30. D.Kohl, Sensors and Actuators 18 (1989) 71-113
- 31. Y.Matsuura, K.Takahata, K.Ikohura, Sensors and Actuators 16 (1988) 223-232
- 32. S.Mukode, H.Futata, Sensors and Actuators 16 (1989) 1-11
- 33. J.F.McAleer, P.T.Moseley, J.O.W.Norris, D.E.Williams,
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1978, 83, 1323-1346
- 34. O.Feustel, W.Schmidt, Sensorhalbleiter ,Vogel-Verlag Würzburg (1982)
- 35. D.Nührmann, T.Meyer-Voit, Berechnungen von Elektronikschatungen,
Franzis-Verlag, München (1986)
- 36. G.Kessler, Dissertation Clausthal - Zellerfeld (1967)
- 37. G.N.Adrani, Y.Komen, J.Hasenkopf, A.G.Jordan, Sensors and Actuators
2 (1981/1982) 139 - 147
- 38. Landolt Börnstein, B17f Kap. 9.10.2.4 (Schmitte)
- 39. VDI - Richtlinie Nr.2083 / Blatt 1 , Dez.1976

40. Bergmann - Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik Bd.IV, Teil1, Kap.V
Walter de Gruyter - Verlag, Berlin, 1975
41. M.Schulz, E.Bohn, G.Heiland, Technisches Messen (1979) 405 - 414
42. W.Göpel, AMA - Seminar Chemische und Biochemische Sensoren (1987) 43-62
43. H.D.Wiemhöfer, Chemische und Biochemische Sensoren (1987) 23 - 42
44. H.Reichel, Hybridintegration, Hüthig - Verlag, Heidelberg (1986)
45. G.Ripka, J.Hajdu , Hybridschaltungen, Franzis - Verlag München (1987)
46. V.Diuta, S.J.Stein, 28th Electronics Components Conf. Anaheim/Calif.(1978)
47. G.Sberveglieri, S.Groppelli, G.Coccoli, Sensors and Actuators IS (1988) 235-242
48. R.L.Weicher, J. Appl. Phys. 33 (1963) 9
49. G.Heiland, P.Kunstmann, Surface Sci. 13 (1969) 72 - 84
50. M.Egashira,T.Matsumoto,Y.Shimizu, Sensors and Actuators 14 (1988) 205 - 213
51. G.E.Pike, C.H.Saeger, J. Appl. Phys. 48 (1977) 5152 - 5168
52. S.R.Morrison, Sensors and Actuators 12 (1987) 425 - 440
53. Philips - Spannungsabhängige Widerstände Varistoren , Datenbuch 4663
Verlag Dr.Alfred Hüthig, Heidelberg 1989
54. F.Stöckmann, Halbleiterprobleme VI (1961) 279 , Vieweg - Verlag Braunschweig
55. D.Geist, Halbleiterphysik II (1970), Vieweg - Verlag Braunschweig
56. G.Wieglob, Versuchs-und Forchungsingenieur 3(1987) 57 - 60
57. J.Heitbaum, AMA - Seminar Chemische und Biochemische Sensoren (1987)
58. M.Josowicz, AMA-Seminar Chemische und Biochemische Sensoren (1987) 145
59. G.Wieglob, AMA-Seminar Chemische und Biochemische Sensoren (1987) 157
60. H.P.Hübner, Dissertation München (1989)

- 
61. R.Paul, Elektronische Halbleiterbauelemente, Teubner - Verlag Stuttgart (1986)
62. C.E.Mortimer, Chemie - Lehrbuch, Thieme - Verlag Stuttgart (1980) 3. Auflage
- 63 P.van Geloven, Sensors and Actuators 17 (1989) 361 - 368
64. P.Rottmann, Private Mitteilung

LEBENSLAUF

28.3.1956	Geboren in Recklinghausen Eltern : Montageinspektor Gerhard Wieglob und Ehefrau Margarete geb. Barkmann
1962 - 1970	Grund - und Hauptschule in Recklinghausen
1970 - 1972	Berufsfachschule (Elektro/Metall) in Recklinghausen
1972 - 1975	Laborantenausbildung , Fa.Conti-Lack in Oberhausen
1975 - 1976	Fachoberschule (Chemie) in Mülheim a.d. Ruhr
1976 - 1980	Physikstudium an der Universität Essen, Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe -Angewandte Optik- mit dem Thema: Aktive Ramanstreuung in organ.Flüssigkeiten und Gasen.
1980 - 1984	Entwicklungsingenieur im Unternehmensbereich Meß- und Analysentechnik der Fa. Leybold-Heraeus/Hanau.
1984 - 1988	Leiter der Entwicklungsgruppe -Gasanalysengeräte- bei der Fa.Leybold -AG/Hanau
1985	CIAME -Forschungspreis für die Entwicklung eines Wärmeleitfähigkeits - Sensor / Gasanalyse
1988 - 1990	Leiter Entwicklung und Konstruktion (Sensorik / Aktorik) der Fa. Kostal / Lüdenscheid
seit 1990	Leiter der Hauptabteilung Geräte - und Systementwicklung Analysentechnik bei Mannesmann - Hartmann & Braun AG in Frankfurt am Main.
seit 1988	Doktorand am Institut für Physikalische Chemie der Universität Witten/ Herdecke unter der Leitung von Prof. Dr. J. Heitbaum