

Präparation und Optimierung von SnO₂-Schichten und deren Reaktivität

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

der

Justus-Liebig-Universität Gießen

Fachbereich 07

vorgelegt von

Norman Patrick Benner

aus Herbornseelbach

Institut für Angewandte Physik
Justus-Liebig-Universität Gießen

April 2004

Meiner Mutter

† 2000-03-20

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Motivation	3
3	Grundlagen	5
3.1	Leitfähigkeit von Metalloxidsensoren	6
3.2	Adsorptionsprozesse	12
3.2.1	Adsorptionsisotherme	12
3.2.2	Bindungsmechanismen	13
3.3	Präparationsverfahren für Metalloxidsensoren	16
3.3.1	Physikalische Gasphasenabscheidung	17
3.3.2	Chemical Vapor Deposition	18
3.3.3	Sol-Gel-Verfahren	18
3.4	Temperprozesse	20
3.5	Zinndioxid	21
3.6	Betriebsweise von Metalloxidsensoren	21
3.6.1	Betriebstemperatur	21
3.6.2	Externe elektrische Felder	22
3.7	Reaktionen auf Testgase	22
3.7.1	Kohlenmonoxid	22
3.7.2	Stickoxide	24
3.7.3	Feuchte	27
4	Experimentelles	29
4.1	Substrate	29
	Aluminiumsubstrat mit großen Elektrodenabständen, Heraeus	29
	Aluminiumsubstrat mit Interdigitalstruktur, Steinel	30
	Aluminiumsubstrat mit Interdigitalstruktur, UST	31
	Membransubstrate	33
4.2	Solpräparation	33
4.3	Sensorpräparation	35
4.3.1	Suspensionsverfahren	35
4.3.2	Druckverfahren	35
4.3.3	Temperprozess	38

4.4	Apparatur zur Präparation	39
4.4.1	Perlmühle und Zubehör	39
4.4.2	Druckanlage und Zubehör	41
4.5	Apparatur zur gastechnischen Untersuchung	44
4.5.1	Betriebstemperatur	44
4.5.2	Messwertaufnahme	44
4.5.3	Gasmischanlage	45
4.5.4	Grundwiderstand.....	45
4.6	Apparatur zur Charakterisierung	46
4.6.1	Laserbeugungsgerät	46
4.6.2	47	47
4.6.3	Elektronenmikroskop.....	47
4.6.4	Energiedispersive Röntgenanalytik	48
4.6.5	Korngrößen	48
5	Ergebnisse	49
5.1	Substrate	49
	Heraeus	49
	Steinel Substrate	51
	UST-Substrate mit variierender Messspannung	53
5.2	Solpräparation	56
5.2.1	Morphologie der Oberfläche.....	59
5.2.2	Korngrößen	68
5.2.3	EDX-Untersuchungen.....	72
5.3	Sensorpräparation	73
5.3.1	Suspensionsverfahren	73
5.3.2	Druckverfahren	74
5.3.3	Temperprozess	78
5.4	Sensitive Eigenschaften	78
5.4.1	Grundwiderstand.....	78
5.4.2	CO-Sensitivität.....	83
5.4.3	NO ₂ -Sensitivität	90
5.4.4	H ₂ Sensitivität	93
5.4.5	Feuchte.....	94
5.4.6	Reaktionszeiten.....	98
5.4.7	NO ₂ -Konzentrationen	99
6	Diskussion.....	101
6.1	Solpräparation	101
6.2	Morphologie	101
6.3	Sensitivität in Abhängigkeit der Morphologie	102

6.4	Modelle.....	104
6.4.1	Variation der Korngröße.....	104
6.4.2	Diffusion in die Wirkschicht.....	113
7	Schluss und Ausblick	121
8	Anhang	141
9	Literaturverzeichnis.....	123
10	Abbildungsverzeichnis.....	133
	Danksagung.....	141

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur Präparation und Optimierung druckfähiger Metalloxidsole für die Herstellung von Halbleitergassensoren entwickelt. Im Mittelpunkt stehen die Entwicklung eines Sols und der Einfluss der Präparation auf die Morphologie der Wirkschichten und deren Selektivität.

Die Detektion von Gasen erfolgt bei Metalloxidsensoren durch die Adsorption von Molekülen an der Oberfläche und dadurch verursachten Widerstandsänderungen des Sensors. In Kapitel 3 werden die Grundlagen der Leitfähigkeitsmechanismen dargestellt. Es folgt eine zusammenfassende Darlegung der Adsorptionsvorgänge an der Sensoroberfläche; eine Erläuterung der Präparationsverfahren zur Herstellung von Metalloxidsensoren schließt sich an. Als Sensormaterial dient Zinndioxid (SnO_2). Die zum Betrieb der Sensoren notwendigen Voraussetzungen werden vorgestellt und die Reaktionen auf Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoffdioxid (NO_2) sowie der Feuchteinfluss theoretisch behandelt.

Eine Vorstellung der verwendeten Apparaturen und Materialien erfolgt in Kapitel 4. Zur Präparation der Sensoren werden unterschiedliche Substrate verwendet. Als Sensormaterial dient hierbei SnO_2 . Dieses wird mit verschiedenen Dispersionsmitteln versetzt, um ein druckfähiges Sol herzustellen. Das Sol wird in einer Perlmühle gemahlen, um die Körner der polykristallinen Schichten zu verkleinern und daraus resultierend eine erhöhte Sensitivität zu erzielen. Anschließend werden die so präparierten Sole zunächst durch das Suspensionsverfahren auf die Substrate aufgebracht und deren gassensitive Eigenschaften an Hand der Widerstandsänderungen auf die ausgewählten Testgase untersucht. Parallel dazu wird die Druckbarkeit der Sole auf Testsubstrate überprüft. Optische Überprüfungen und REM-Aufnahmen geben Aufschluss über die morphologischen Eigenschaften der Wirkschichten.

Die Untersuchungsergebnisse werden in Kapitel 5 dargelegt. Der Einfluss der Solpräparation auf die morphologischen und gassensitiven Eigenschaften der Sensoren wird erläutert, wobei der Schwerpunkt auf der Änderung der Sensitivität in Abhängigkeit von der Mahldauer des Sols in einer Perlmühle liegt. Das Mahlen des Sols bewirkt eine Verkleinerung der Korngrößen der präparierten Sensoren. Durch die Verwendung organischer Dispersionsmittel können SnO_2 -Sensoren mit homogenen

Wirkschichten hergestellt werden. Bezogen auf die angebotenen Gase wird eine Sensitivitätssteigerung der so präparierten Gase beobachtet. Das Verfahren ermöglicht eine reproduzierbare Herstellung von SnO₂-Schichten auf unterschiedlichen Substraten.

Der Einfluss der Solpräparation auf die Morphologie der Wirkschichten und die damit verbundenen Änderungen der Sensitivität werden ausgewertet und in Kapitel 6 zusammengefasst. Des Weiteren werden zwei Modelle zur Beschreibung der sensitiven Eigenschaften von Sensoren vorgestellt.

Das Modell von Wang et. al. beschreibt die Sensitivität der Sensoren in Abhängigkeit der Kornübergänge. Bereiche mit hoher Ladungsträgerdichte zwischen den Körnern bilden Kanäle, die in Abhängigkeit anwesender Gase verarmen können und so nur noch bedingt zum Ladungstransport beitragen. Durch eine Verkleinerung des Kanaldurchmessers ergibt sich eine Sensitivitätssteigerung von SnO₂-Sensoren.

Diese Modellberechnungen stützen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Die erreichte Sensitivitätsverbesserung der eigens präparierten Sensoren kann auf veränderte Kanalübergänge zwischen den Körnern zurückgeführt werden. Die Sensoren weisen eine Sensitivitätssteigerung mit zunehmendem Anteil von Körnern zwischen 20 nm und 40 nm gegenüber Körnern größer als 50 nm auf.

Ein weiteres Modell von Sakai et. al. zur Veranschaulichung der sensitiven Eigenschaften stellt das von Sakai et. al. dar. Es setzt die Sensitivität von SnO₂-Sensoren in Abhängigkeit zur Porosität der Schichten. Diese beeinflusst die Diffusion und somit die Gaskonzentration in der Schicht. Die Herstellung hochporöser Schichten mit einer Vielzahl von Mesoporen resultiert somit in einer Sensitivitätssteigerung der Sensoren.

Durch das Mahlen in der Perlmühle wird die Agglomeratbildung in den hier dargestellten Untersuchungen verhindert und so bei gleich bleibender Korngröße eine Sensitivitätssteigerung erreicht. Die Porosität der Schichten wird vergrößert, was die Sensitivität verbessert.

Als Abschluss der Arbeit gibt Kapitel 7 einen Ausblick auf weitere mögliche Untersuchungen, die sich durch die hier entwickelte Präparationstechnik eröffnen und Fortschritte in der Sensitivität und Selektivität von SnO₂-Sensoren erwarten lassen.

2 Motivation

In Fertigungsprozessen, Komfort- und Sicherheitsanwendungen gewinnen Gase und flüchtige Substanzen zur Regelung vermehrt an Bedeutung. Es besteht ein großer Bedarf an Systemen zur Detektion toxischer Gase, zur Feststellung unangenehmer Gerüche und zum Einsatz in der Fertigungs- und Prozesstechnik. Der Markt der komfortorientierten Anwendungen, wie zum Beispiel die automatische Steuerung von Belüftungssystemen in Automobilen, hat sich in den letzten Jahren zum größten Absatzmarkt für kostengünstige Sensoren entwickelt.

Zur Detektion unterschiedlicher Zielgase werden verschiedene Sensorprinzipien eingesetzt. Zu nennen sind resistive Sensoren, optische Sensoren, thermische Sensoren, massensensitive Sensoren wie Schwingquarze oder SAW-Sensoren (Surface Acoustic Wave), kalorimetrische Sensoren, dielektrische Sensoren und elektrochemische Zellen. Die Auswahl des geeigneten Sensorprinzips erfolgt vorwiegend nach den Kriterien der Sensitivität, Selektivität und Stabilität unter Berücksichtigung der Kosten.

Ein weit verbreiteter resistiver Sensor ist der Metalloxidsensor, der sich durch seine hohe Sensitivität, Robustheit, durch seine geringen Abmessungen und sein niedriges Gewicht sowie die kostengünstige Produktion auszeichnet. Der Widerstand der beheizten polykristallinen Metalloxidschichten kann als Signal für adsorbierte Gase ausgelesen werden. Diese Sensoren werden zunehmend zur Überwachung, Steuerung und Regelung von Produktionsabläufen genutzt. Bei der Steuerung der Lüftungsklappe in Automobilen sowie zur Erkennung von Undichtigkeiten bei Haushaltsgasanlagen hat sich der Metalloxidsensor bereits etabliert. Der Einsatz von Halbleitersensoren in Brandschutzsystemen stellt eine zukünftige Massenapplication dar.

Die zunehmende Verwendung dieser Sensoren erfordert weitere Verbesserungen in ihrer Selektivität, Sensitivität und Stabilität. Untersuchungen zur Funktion von Metalloxidsensoren haben gezeigt, dass die Art der Präparation die Morphologie der Wirkschichten beeinflusst und sich dadurch die sensitiven Eigenschaften der Sensoren verändern (unter anderen [Yamazoe1990], [Wang1995], [Rantala1998], [Ulrich2003]). Es bedarf daher eines Verfahrens, das die gleich bleibende Morphologie der Wirkschichten sicherstellt und so festlegt, dass sich verbesserte sensitive Eigenschaften

ergeben. Die Verkleinerung der Korngröße und die Herstellung einer porösen Schicht lassen eine hohe Sensitivitätssteigerung erwarten.

Viele der bisher im Labor verwendete Präparationsverfahren¹ zur Aufbringung der sensitiven Schichten auf das Substrat, wie etwa das Suspensionsverfahren, stellen die Reproduzierbarkeit bei der Übertragung auf Großserien mit einfachen Mitteln nicht ausreichend sicher. Bei anderen Herstellungsprozessen, zum Beispiel bei verschiedenen Sputterverfahren, ist eine schnelle Umsetzung von neuen Erkenntnissen in die Produktion schwierig.

Die *Drucktechnik* hingegen bietet das Potenzial zu einer schnellen Umsetzung von präparativen Erkenntnissen für Dickschichtsensoren (vergleiche Kapitel 3.3) in die Serienproduktion. Zur Realisierung müssen die verwendeten Metalloxide und Dotierungen mit einem geeigneten Dispersionsmittel versetzt werden, um ein druckfähiges Sol zu erhalten. Dies ermöglicht die einfache Variation in der Zusammensetzung und Präparation des Druckgutes. Aufbauend auf neuen Forschungsergebnissen können verschiedene Sensormaterialien und Dotierungen in kleinem Maßstab variiert werden und anschließend in die Großserie einfließen. So können Metalloxidsensoren in beliebiger Stückzahl von einigen wenigen bis zur Großserie in gleich bleibender Qualität kostengünstig angefertigt werden.

Die Herstellung von Sensoren durch die Drucktechnik erlaubt eine einfache Implementierung in bestehende Produktionsprozesse der Elektronikindustrie. Eine Einbettung der Wirkschicht in das Layout der Platinen von integrierten Schaltungen wird ermöglicht. Dies gestattet eine Miniaturisierung des Sensorsystems verbunden mit erheblichen Kosteneinsparungen, was den Einsatz von Metalloxidsensoren in Massenanwendungen weiter begünstigt.

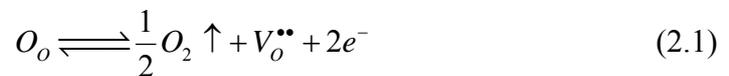
Die aufgezeigten Entwicklungen erfordern Untersuchungen zur Herstellung druckfähiger Sole, um eine reproduzierbare und kostengünstige Herstellung der Sensoren zu gewährleisten. Zur Verbesserung der sensitiven Eigenschaften der Sensoren sind zuverlässige Verfahren zur Beeinflussung der Morphologie der Wirkschichten notwendig. In der vorliegenden Arbeit werden entsprechende Untersuchungsreihen durchgeführt und deren Ergebnisse diskutiert.

¹ Eine Übersicht der Verfahren zur Herstellung von Metalloxidsensoren findet sich in Kapitel 3.3

3 Grundlagen

Brattain und Bardeen dokumentieren 1952 [Brattain1952] erstmals eine Änderung des Widerstandes von Metalloxiden bei Adsorption von Gasen auf der Oberfläche. Die ersten Veröffentlichungen mit halbleitenden Materialien zur Detektion von Gasen findet man bei Seiyama [Seiyama1952]. Taguchi entwickelt 1968 den ersten kommerziellen Gassensor, der in seiner Form auch heute noch erhältlich ist [Figaro].

Zur Herstellung von Metalloxidsensoren werden Materialien wie In_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , ZnO , WO_3 und SnO_2 in polykristallinem Zustand verwendet. Durch Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter sind Metalloxide wie z. B. SnO_2 n-leitend.



Die Leitfähigkeit des Kornvolumens ist somit proportional zur Anzahl der Sauerstoffleerstellen im Kristall.

$$\sigma \sim \mu_e e^- c[V_o^{\bullet\bullet}] \quad (2.2)$$

Durch ionisierbare Adsorbate wird der Leitwert von polykristallinen Metalloxidsensoren deutlich beeinflusst. Beim Betrieb der Sensoren in Luft adsorbiert Sauerstoff in verschiedenen Zuständen an der Oberfläche. Diese Sauerstoffatome wirken als Oberflächenakzeptoren, die Elektronen aus dem Kristall binden und so den Widerstand des Sensors verringern.

Es bildet sich eine Oberflächenladung, die durch eine Raumladungszone im Kristall kompensiert wird. In Folge dessen bildet sich eine Barriere für den Elektronentransport zwischen den Kristallen, was zu einer thermisch aktivierten Leitfähigkeit führt. Der Widerstand der Wirkschichten ist somit eine Kombination des Widerstandes des Kristallinneren (Bulk) und der so genannten Korngrenzübergänge bzw. Korngrenzeffekte (Grain Boundary).

$$R_{\text{Sensor}} = f(\rho_b, \rho_{gb}) \quad (2.3)$$

Der Nachweis von Gasen beruht auf Reaktionen zwischen der Festkörperoberfläche und den Gasmolekülen. Reduzierende Gase reagieren bei sauerstoffhaltiger Atmosphäre an der Oberfläche der Sensorschicht mit dort chemisorbiertem Sauerstoff. Vom Sauerstoff

gebundene Elektronen werden hierdurch wieder in das Kristallvolumen freigegeben, die Weite der Raumladungszone und die Oberflächenbarriere werden reduziert. Dies bewirkt eine Verringerung des Widerstands. Bei oxidierenden Gasen ergibt sich analog eine Erhöhung der Barriere, der Widerstand der Wirkschicht steigt an.

So kann über den Widerstand bzw. durch die Widerstandsänderung der Sensoren ein Signal ausgelesen werden, welches auf die Vorgänge an der Sensoroberfläche und somit auf anwesende Gase schließen lässt. Die Widerstandsänderung der Wirkschichten ist eine Kombination der spezifischen Änderungen im Volumen und der Barrierenhöhe zwischen den Kristallen.

$$G = \mu_e e^- c [V_o^{**}] \exp\left(-\frac{qV_B}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

3.1 Leitfähigkeit von Metalloxidsensoren

Die sensitiven Eigenschaften der Sensormaterialien beruhen auf der Reaktion von Gasen mit den Wirkschichten und den daran adsorbierten Molekülen. Die Reaktionen sind abhängig von der Zusammensetzung und der Morphologie der Wirkschicht (Korngröße, Schichtdicke, Porengröße), den Messbedingungen (Temperatur, Messspannung bzw. elektrisches Messfeld, umgebende Atmosphäre) sowie eventuell eingebrachten Dotierungen.

Metalloxidsensoren bestehen aus einer polykristallinen Schicht, deren Kristalle im Folgenden als Korn bezeichnet werden. An der Oberfläche des Korns ist die Kristallstruktur unterbrochen, was zu zusätzlichen energetischen Oberflächenniveaus führt, die besetzt werden können und somit Oberflächenladungen bilden [Tamm1932], [Shockley1939].

Bei der Adsorption von Akzeptoren (z.B. O₂) binden diese freie Elektronen an der Oberfläche. Es entsteht eine Doppel-Ladungsschicht mit positiv geladenen Donatoren innerhalb der Raumladungszone, die wegen der Verarmung an Elektronen auch Verarmungsschicht genannt wird, und negativ geladenen Oberflächenzuständen. Innerhalb der Verarmungsschicht kommt es durch die gebundenen Elektronen zu einer Bandverbiegung. Im Gleichgewicht kann man die hierdurch entstehende Potenzialbarriere V_B durch Lösen der Poissongleichung berechnen.

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s} \quad (2.5)$$

Φ : Elektrisches Potenzial

ρ : Raumladungsdichte

x : Abstand von der Oberfläche

ϵ_s : Produkt aus der relativen Dielektrizitätskonstanten des Materials ϵ und der elektrischen Feldkonstanten ϵ_0

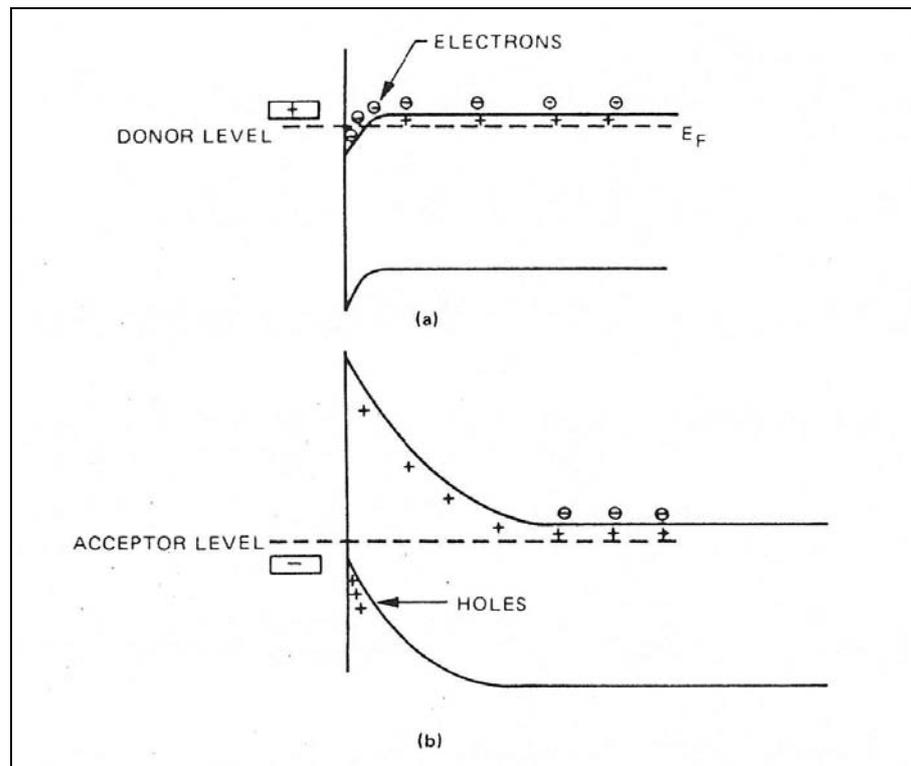


Abbildung 3-1: Bandverbiegung an der Oberfläche durch (a) Donator- und (b) Akzeptorzustände [Madou1989]

Die Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche wird im Wesentlichen durch die Bandverbiegung begrenzt. Sauerstoff kann daher nur so lange an der Oberfläche adsorbiert werden, bis die Fermienergie auf das Niveau der Oberflächenzustände abgesunken ist.

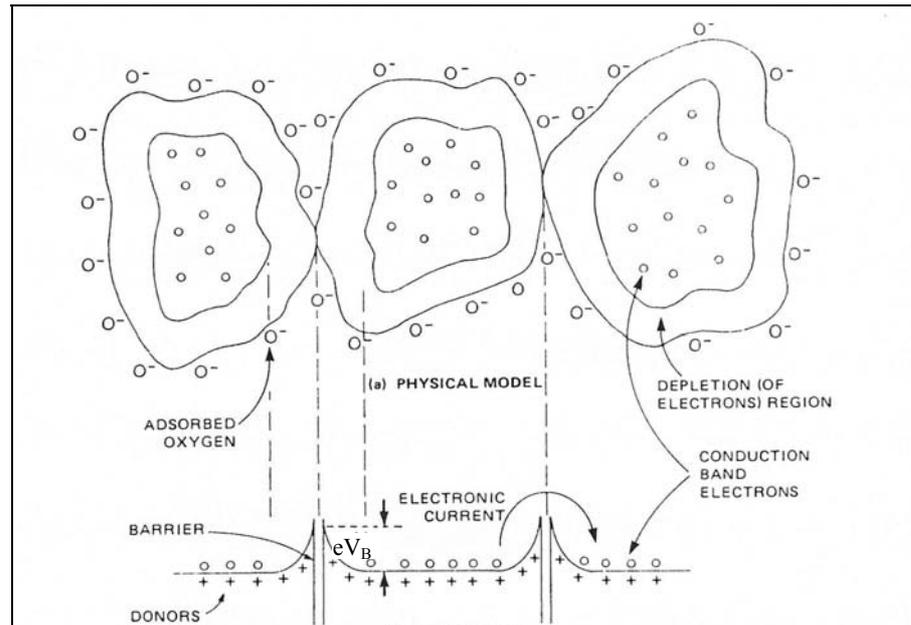


Abbildung 3-2: Verarmungsrandschicht und Bandverbiegung an den Korngrenzen von polykristallinem SnO_2 unter Luftatmosphäre [Madou1989]

Zur Beschreibung des Potentials wird die *Schottky-Näherung* benutzt. Dabei geht man von einer Raumladungszone im Korn aus, die von Elektronen verarmt ist. Bei einem konstanten Austausch von Donatoren N_d kann das Potential folgendermaßen beschrieben werden:

$$\rho(x) = eN_d(x) \quad (2.6)$$

Es ergibt sich eine Lösung dieser Gleichung durch:

$$\Phi(x) = -\frac{k_B T}{e} \left[\frac{w-x}{l_D} \right]^2 \quad (2.7)$$

k_B : Boltzmannkonstante

T : Temperatur

l_D : Debyelänge

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon_s k_B T}{e^2 N_d}} \quad (2.8)$$

w : Tiefe der Raumladungszone

$$w = l_D \sqrt{\frac{2eV_B}{k_B T}} \quad (2.9)$$

Hier ist V_B das Potenzial an der Oberfläche, gegeben durch:

$$V_B = \frac{en_t^2}{2\varepsilon_s n_d} \quad (2.10)$$

n_t : Dichte der gebundenen Elektronen an der Oberfläche

n_d : Dichte der Donatoren im Korninneren

$$n_t = [O_2^-] + [O^-] \quad (2.11)$$

In polykristallinen Materialien müssen bei schwach kontaktierten Körnern die Elektronen die Potenzialbarriere überwinden, um von einem Korn zum nächsten zu gelangen. Der Widerstand einer polykristallinen Schicht hängt somit im Wesentlichen von der Potenzialbarrierrhöhe eV_B ab.

$$R = \frac{ge}{\mu_s n_d} \exp\left(\frac{eV_B}{k_B T}\right) = R_0 \exp\left(\frac{eV_B}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

g : Konstante in Abhängigkeit der Geometrie des Sensors

e : Elementarladung

μ_s : Beweglichkeit der Elektronen

n_d : Dichte der Ladungsträger

R_0 hängt auf Grund der einbezogenen Beweglichkeit μ_s von der Temperatur mit $T^{\frac{3}{2}}$ ab.

Der Gesamtwiderstand R wird jedoch vom Term $\exp\left(\frac{eV_B}{k_B T}\right)$ bestimmt. R_0 kann daher annähernd als temperaturunabhängig angesehen werden. Die Höhe der Potenzialbarriere eV_B ist eine Funktion der besetzten Oberflächenzustände. Wie oben gezeigt, bewirkt eine Variation der Dichte der besetzten Oberflächenzustände eine Änderung der Höhe der Potenzialbarriere. Dadurch ergibt sich aus (2.12) und (2.10):

$$R = R_0 \exp\left(\frac{e^2 n_t^2}{2\varepsilon_s n_d k_B T}\right) \quad (2.13)$$

Somit ist die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur in polykristallinen Materialien überwiegend auf Oberflächeneffekte zurückzuführen. Arbeiten von Scott [Scott2001] belegen diesen Zusammenhang.

Die Morphologie der Wirkschichten spielt eine wesentliche Rolle bei der Betrachtung der gassensitiven Eigenschaften von Metalloxidsensoren. Entscheidend sind die Korn-Korn-Übergänge. Yamazoe [Yamazoe1990], Xu [Xu1991], und Wang [Wang1995] haben ein Modell zum Einfluss der Kornübergänge auf den Ladungstransport und deren Mechanismen vorgestellt und erweitert.

Bei einer Kontaktierung der Körner führt die Bandverbiegung an den Kornrändern zur Ausbildung eines *Schottky-Kontaktes*, Elektronen müssen die Potenzialbarriere durch thermische Emission überwinden (Abbildung 3-2) (s.o.).

Bei stark versinterten Schichten kann sich ein so genannter *offener Kanal* zwischen den Körnern bilden; die Körner sind durch Regionen mit hoher Ladungsträgerdichte verbunden.

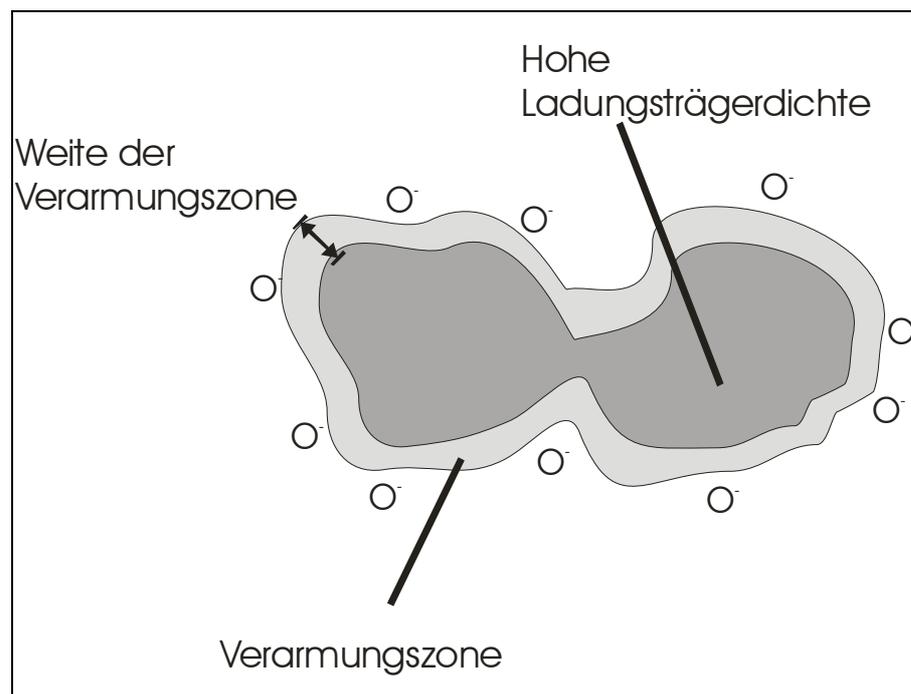


Abbildung 3-3: Offener Kanal – Bereiche hoher Ladungsträgerdichte sind verbunden.

Prozesse an der Sensoroberfläche können die Verarmungsschicht durch Änderung des Potentials vergrößern und so den Kanal von Ladungsträgern verarmen. Wenn die Dicke w der Verarmungsschicht größer ist als der halbe Durchmesser des Kanals

$w < \frac{1}{2} d_G$, so tritt eine komplette Verarmung des Kanals auf. Auf Grund der geringeren Ladungsträgerdichte steht der Kanal dann nur noch bedingt zum Ladungstransport zur Verfügung. Man spricht von einem *geschlossenen Kanal*. Hier liegen die Verarmungszonen der Körner aneinander.

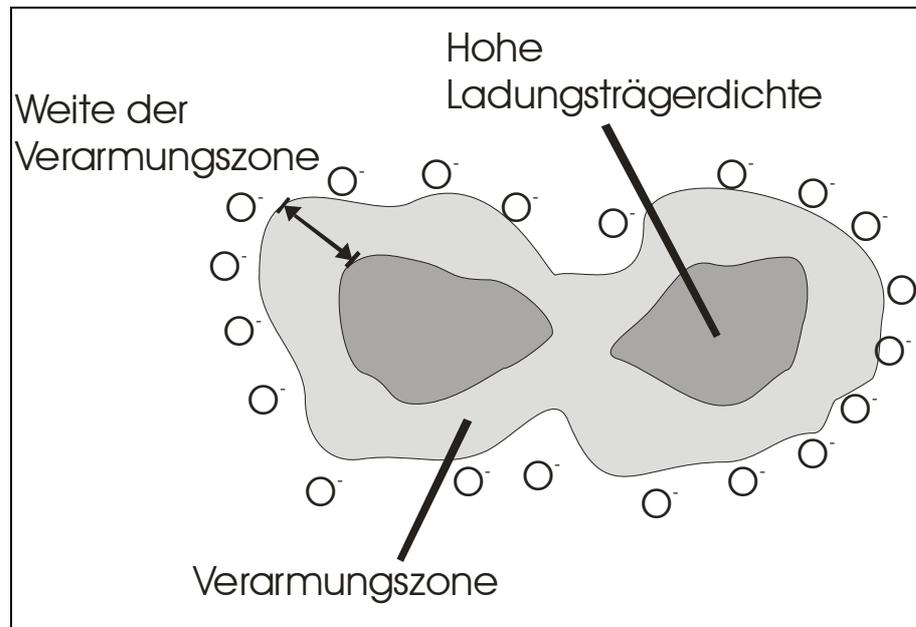


Abbildung 3-4: Geschlossener Kanal – Durch vermehrte Adsorption von Sauerstoff hat sich die Weite der Verarmungszone erhöht, die Bereiche hoher Ladungsträgerdichte sind nicht verbunden.

Ulrich [Ulrich2003] stellt ein Modell vor, bei der er von einer Mittelung der Versinterungsrealisierungen bzw. der Leitfähigkeit eines typischen Kornübergangs ausgeht. Unterschiedliche Korngrößen und Kanalquerschnitte führen zu einer sukzessiven Sperrung von immer mehr Kanälen. Ab einer Perkolationsschwelle sind alle Kanäle in den geschlossenen Zustand übergegangen. Es ergibt sich eine deutliche Steigerung der Sensitivität für eine mittlere Korngröße kleiner als 30 nm. Zur weiteren Erhöhung der Sensitivität schlägt Ulrich die Beimischung von nicht leitenden Materialien zur Wirkschicht vor. Dadurch wird die Zahl der möglichen Strompfade verringert, die Perkolationsschwelle kann herabgesetzt werden [Ulrich2003].

3.2 Adsorptionsprozesse

Atome und Moleküle aus der Gasphase stehen mit der Sensoroberfläche in Wechselwirkung. Dabei kann es zu einer Bindung zwischen den Molekülen und der Oberfläche kommen. Dieser Vorgang wird Adsorption genannt, wobei das angelagerte Molekül als Adsorbat oder Adsorptiv und die Oberfläche als Adsorbens bezeichnet wird. Die Desorption ist demnach die Ablösung der Moleküle von der Oberfläche.

3.2.1 Adsorptionsisotherme

Zur Betrachtung der Zustände an der Sensoroberfläche wird von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen, der für $t \rightarrow \infty$ erreicht wird. Die Anzahl der adsorbierten Moleküle ist somit abhängig von der Anzahl der Moleküle in der umgebenden Atmosphäre, welche sich aus dem Partialdruck P_{gas} und der Temperatur ergibt.

$$N = N(P_{\text{gas}}, T) \quad (2.14)$$

Für kleine Konzentrationen kann zur Beschreibung der Bedeckung θ , dem Quotienten aus der Anzahl der adsorbierten Moleküle N und der Anzahl aller möglichen Adsorptionsplätze der Oberfläche, die *Henry-Isotherme* benutzt werden. Hier geht man von einem linearen Zusammenhang zwischen der Bedeckung und dem Partialdruck P_{gas} aus.

$$\theta = aP_{\text{gas}} \quad (2.15)$$

a: Adsorptionskonstante

Die Beschränkung auf kleine Konzentrationen ergibt sich aus der endlichen Anzahl von Adsorptionsplätzen an der Oberfläche.

Demgegenüber berücksichtigt die *Langmuir-Isotherme* die Anzahl der freien Oberflächenplätze. Sie stellt einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Adsorptionsgeschwindigkeit $d\theta/dt$ und dem Partialdruck eines Gases her.

$$\frac{d\theta}{dt} = a(1 - \theta)P_{\text{Gas}} \quad (2.16)$$

Die Desorptionsgeschwindigkeit hängt dagegen von der Zahl der adsorbierten Moleküle ab und wird beschrieben durch:

$$-\frac{d\theta}{dt} = a'\theta \quad (2.17)$$

a' : Desorptionskonstante

Mit der Gleichgewichtskonstanten $A = \frac{a}{a'}$ erhält man die *Langmuir-Isotherme*

$$\theta = \frac{AP_{gas}}{1 + AP_{gas}} \quad (2.18)$$

Die Langmuir-Isotherme vernachlässigt einen möglichen Einfluss der Adsorbate auf den Festkörper bzw. die damit verbundenen Änderungen der Adsorptions- und Desorptionskonstanten.

3.2.2 Bindungsmechanismen

Man unterscheidet grundsätzlich zwei Arten von Bindungsmechanismen bei der Adsorption von Molekülen, zum einen die Physisorption und zum anderen die Chemisorption. Bei der *Physisorption* werden die Moleküle durch *Van-der-Waals-Kräfte* gebunden. Es existiert eine schwache elektromagnetische Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen und der Sensoroberfläche (bis 0,5eV pro Teilchen). Diese Art der Bindung ändert die Struktur und die elektronischen Eigenschaften der beteiligten Partner nur wenig. Die Bindung zwischen Adsorbat und Oberfläche kann durch ein Zwei-Teilchen-Modell wie etwa dem *Lennard-Jones-Potenzial* dargestellt werden, bei dem ein Anziehungs- und ein Abstoßungspotenzial die Wechselwirkung mit dem Festkörper beschreiben.

$$E_{Pot} \propto E_{Pot,0} \left[-\left(\frac{z}{r}\right)^6 + \left(\frac{z}{r}\right)^{12} \right] \quad (2.19)$$

r : Abstand der Teilchen

z : Abstand der Teilchen bei $E_{pot} = 0$

$E_{Pot,0}$: Höhe des Minimums des Potenzials

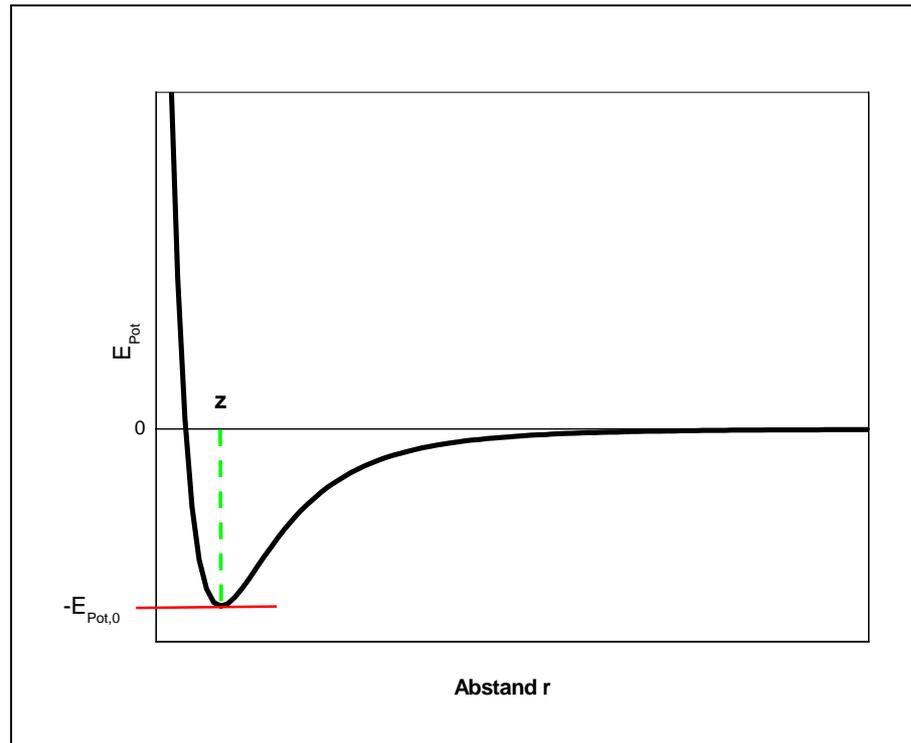


Abbildung 3-5: Potenzielle Energie E_{Pot} eines Zwei-Teilchen-Modells in Abhängigkeit vom Abstand r der beiden Atome – Die minimale potentielle Energie ist $-E_{\text{Pot},0}$, wobei $E_{\text{Pot},0}$ näherungsweise einer Energie entspricht, die zur Trennung der beiden Atome benötigt wird.

Die *Chemisorption* eine stärkere Bindungsart zwischen Adsorbat und Oberfläche mit Bindungsenergien über 0,5eV [Storm2001]. Es kommt zu einer chemischen Bindung zwischen den Adsorbaten und der Oberfläche.

Wenn Moleküle an der Oberfläche dissoziieren spricht man von *dissoziativer Chemisorption*. Bei Metalloxiden ist die *Ionosorption*, auch bekannt als *starke Chemisorption* oder *geladene Chemisorption*, entscheidend für die Sensorreaktionen. Dabei wird das Adsorbat ionisiert, indem Ladung aus dem Halbleitervolumen an der Oberfläche des Kristalls gebunden wird.

Zur Beschreibung der Vorgänge bei der Chemisorption werden das Charge-Transfer-Modell und das Wolkensteinmodell verwendet.

Im *Charge-Transfer-Modell (CTM)* wird eine chemische Wechselwirkung der Gasteilchen mit der Oberfläche von einem Ladungsaustausch begleitet [Storm2001]. Notwendig ist als einleitender Prozess die Physisorption. Im weiteren Verlauf überwindet das Molekül die Energiebarriere $\Delta E_a + \Delta H_{\text{phys}}$, wobei ein Elektron aus dem Leitungsband des Metalloxids eingefangen wird. Es kommt zu einer chemischen

Bindung zwischen Oxidoberfläche und dem Molekül. Der oben beschriebene Ladungsaustausch führt zu einer Erhöhung der Oberflächenladung und somit zu einer Verbreiterung der Verarmungsrandschicht. Abbildung 3-6 zeigt die Energie für die Physisorption bzw. Chemisorption eines Gasteilchens in Abhängigkeit seines Abstandes zur Oberfläche.

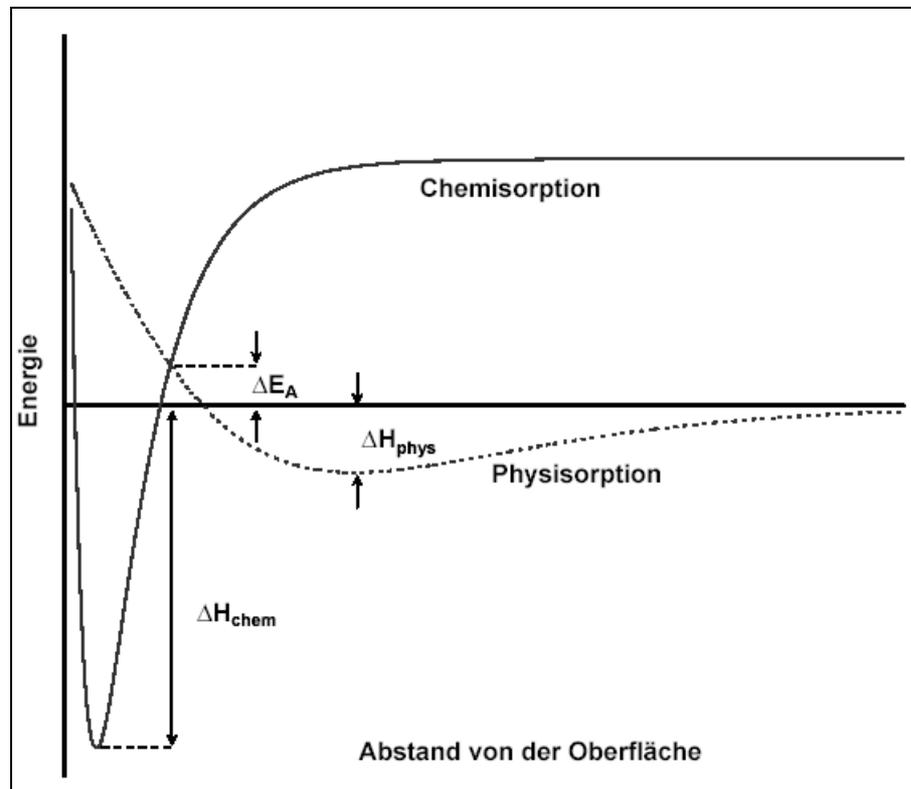


Abbildung 3-6 : Lennard-Jones Modell der Physisorption und Chemisorption [Storm2001]

Das *Wolkensteinmodell* erklärt die Gas- / Festkörperwechselwirkung über das Bändermodell des Festkörpers [Wolkenstein1964], [Storm2001]. Man unterscheidet zwischen einer neutralen und einer geladenen Chemisorption. Van-der-Waals-Kräfte sind zunächst für die Heranführung des Adsorbaten an den Halbleiter verantwortlich. Ist eine chemische Bindung durch Überlappung der Wellenfunktion möglich, geht das Teilchen direkt in einen chemisorbierten Zustand über. Es existiert kein Gleichgewichtszustand der Physisorption. Vielmehr kommt es zu einer Hybridisierung der Wellenfunktionen, wodurch ein Energiezustand E_a^0 entsteht, der unterhalb des Leitungsbandes des Halbleiters liegt. Ladungsverschiebungen zwischen Adsorbens und Adsorbat finden nicht statt, weshalb dieser Zustand auch neutrale oder schwache Chemisorption genannt wird. Kommt es zu einer Ionisation des Adsorbats, indem ein

Elektron aus dem Festkörper gebunden wird, spricht man von einer starken Chemisorption oder auch Ionosorption. Dieser Zustand ist ein Quantenzustand des gesamten Systems, bestehend aus Adsorbat und Adsorbens. Es bildet sich ein Energieniveau E_a^- unterhalb des Leitungsbandes und des Niveaus der schwachen oder neutralen Bindung aus.

Das Charge-Transfer-Modell und das Wolkensteinmodell unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihre Vorstufe zur starken Chemisorption. Während beim Charge-Transfer-Modell die Physisorption als Vorstufe zur starken Chemisorption notwendig ist, schließt die Physisorption eines Adsorbaten beim Wolkensteinmodell eine weitergehende Bindung am Adsorbens aus. Hier geht man von einer schwachen Chemisorption als Vorstufe aus, die so beim Charge-Transfer-Modell nicht beschrieben wird.

3.3 Präparationsverfahren für Metalloxidsensoren

Für Untersuchungen an Sensoren benötigt man wohldefinierte, reproduzierbare Präparationsmethoden. Sensoren müssen sowohl innerhalb einer Produktionscharge als auch zwischen verschiedenen Chargen reproduzierbare sensitive Eigenschaften aufweisen. Bei Gassensoren liegt der Schwerpunkt der gewünschten Eigenschaften auf einer hohen Sensitivität bei gleichzeitig guter Selektivität.

Man unterscheidet prinzipiell die Präparation von Dick- und Dünnschichtsensoren, wobei die Namensgebung nicht notwendigerweise Rückschlüsse auf die Dicke der aufgetragenen Schicht zulässt, sondern historisch gewachsen ist und ursprünglich auf die Art der Präparation hinweist. Mechanisch aufgetragene Schichten werden üblicherweise den Dickschichtsensoren zugeordnet, während epitaktisch hergestellte Sensoren als Dünnschichtsensoren bezeichnet werden.

Im Folgenden werden die bekannten Präparationsverfahren im Überblick betrachtet und exemplarisch Veröffentlichungen genannt, bei denen Metalloxidsensoren mittels der jeweiligen Präparationsart hergestellt wurden.

3.3.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Die Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) ist ein klassisches Verfahren zur Herstellung von Dünnschichten. Ein solches Verfahren ist die Kathodenzerstäubung (Sputtern), mit der sich Schichtdicken von wenigen Nanometern realisieren lassen. Dabei kann eine Vielzahl von Verbindungen auf das Substrat übertragen werden. Die Kathodenzerstäubung im Hochvakuum ermöglicht die Herstellung besonders reiner Schichten.

Gasionen werden im elektrischen Feld zwischen Kathode und Substrat beschleunigt und treffen mit einigen keV auf das Target, wobei Atome und Molekülfragmente abgelöst werden. Die Zerstäubung des Targets kann auch durch einen Laserstrahl erfolgen. Das zerstäubte Material scheidet sich in der Randzone der Gasentladung auf dem Substrat in dünnen Schichten ab. Die Abscheidung von Oxiden zur Herstellung von Metalloxidsensoren findet in inerter Atmosphäre wie z.B. Argon oder auch in sauerstoffhaltiger Atmosphäre mit einem Druck von 10^{-3} bis 10^{-2} mbar statt. Während beim Sputtern in inerter Atmosphäre das Target in oxidierte Form vorliegen muss, ereignet sich die Oxidation der Wirkschicht beim reaktiven Sputtern unter Sauerstoffatmosphäre während der Auftragung auf das Substrat. Durch die Brennzeit kann die mittlere Korngröße der Schicht eingestellt werden [Schweizer-Berberich1996].

Die Physikalische Gasphasenabscheidung ermöglicht die Herstellung besonders reiner Schichten. Für die Herstellung dünner Schichten ist dieses Verfahren im Labor weit verbreitet. Die Nachteile dieser Technik liegen in der relativ aufwendigen Technik (Vakuum, Verdampfer).

Das Sputterverfahren wird von Williams et. al. zur Untersuchung der Diffusion von Sauerstoff in das Kornvolumen eingesetzt [Williams1995]. Michel, Weimar und Santos nutzen dieses Verfahren für Grundlagenuntersuchungen an SnO_2 -Sensoren [Michel1995], [Weimar1995], [Santos1999]. Machbarkeitsstudien zur Verwendung von Metalloxidsensoren in Applikationen, die mit diesen Verfahren hergestellt wurden, finden sich unter anderem in den Veröffentlichungen von Endres [Endres1996], Ruhland [Ruhland1998] und Starke [Starke2002].

3.3.2 Chemical Vapor Deposition

Die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD = Chemical Vapor Deposition) ist eine gängige Methode zur Herstellung dünner Schichten, z. B. in der Halbleitertechnik. Bei diesem Verfahren werden eine oder mehrere flüchtige Substanzen (Vorläufersubstanz oder Precursor) verdampft und in der Gasphase auf ein Substrat transportiert. Dort bilden sie durch eine chemische Reaktion, im einfachsten Fall durch thermischen Abbau (Pyrolyse), eine feste Schicht.

Diese Methode ist flexibel und erlaubt die einfache Variation von Schichtzusammensetzung und Morphologie. Die Schicht kann sukzessiv aus Moleküllagen aufgebaut werden. Die ursprünglichen CVD-Verfahren der Halbleitertechnik zur Herstellung von Aluminiumoxid-Isolatorschichten laufen bei Temperaturen über 850°C ab. Durch die hohen Temperaturen kommt es zu großen Beanspruchungen des Substrats. Daher ist dieses Verfahren zur Herstellung von Metalloxidsensoren nicht sehr verbreitet.

Durch Modifikationen in der Precursorherstellung konnte Jiminez mit dieser Technik ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Sensoren erreichen [Jiminez2001].

3.3.3 Sol-Gel-Verfahren

Sol-Gel-Verfahren werden für die Herstellung von Dickschichtsensoren eingesetzt. Dabei werden kolloid-disperse Systeme verwendet, um die Sensorschicht auf das Substrat aufzubringen. Disperse Systeme bestehen aus mindestens zwei Phasen, wobei die eine Phase (disperse Phase) in der anderen (Dispersionsmittel) fein verteilt ist. Je nach Zerteilungsgrad (Dispersitätsgrad) der dispersen Phase unterteilt man *grob-*, *kolloid-* und *molekulardisperse* Systeme [Holleman1995].

System	Teilchendurchmesser der dispersen Phase
Molekulardispers	< 10 Å
Kolloiddispers	100 – 1000 Å
Grobdispers	> 10000 Å

Tabelle 3-1: Einteilung disperser Systeme [Holleman1995]

SnO₂-Partikel liegen in dem Größenbereich von 100 Å – 1000 Å vor. Systeme mit SnO₂-Körnern sind demnach kolloide Lösungen, so genannte Sole. Bei kleinen Partikeln, die in geringen Konzentrationen im Dispersionsmittel vorliegen, spricht man von einer Lösung. Bei größeren Partikeln spricht man von einer Suspension. Die Einteilung in Lösungen und Sole erfolgt fließend.

Oberflächenreiches Material ist bestrebt, in einen oberflächenärmeren Zustand überzugehen, was zu einer Instabilität kolloider Lösungen führt. In wässrigen Lösungen kann die mangelnde Stabilität durch eine Umhüllung der Oberfläche mit Wassermolekülen bei hydrophilen Kolloiden oder durch elektrische Aufladung bei hydrophoben Kolloiden verhindert werden. Durch entsprechende Zusätze zur Dispersion lässt sich dieser Effekt beeinflussen.

Ein Gel ist ein weitmaschiges unregelmäßiges Gerüst aus kolloiden Teilchen, das mit Lösungsmittel angefüllt ist. Infolge der geringen Zahl der Verbindungsstellen des Gitters und der geringen Bindungskräfte kann bei Gelen durch einfaches Schütteln die Ordnung der Teilchen aufgelöst und somit eine Verflüssigung erreicht werden (Thixotropie). Die verknüpfenden Bindungen stellen sich aber nach einiger Zeit wieder ein, sodass das Gel erneut erstarrt.



Sol-Gel-Verfahren erlauben die Bearbeitung des Sols unabhängig von der Schichtauftragung. So kann das Sol zur Verkleinerung der Korngröße in einer Mühle nass gemahlen werden. Der Impuls einer Drehbewegung wird durch sich im Sol befindliche Kugeln auf die Körner übertragen. Zum einen werden Exzentermühlen eingesetzt, bei denen sich der mit dem Sol und den Kugeln gefüllte Behälter exzentrisch auf einer Scheibe dreht. Das Sol wird dann von den Kugeln gemahlen. Ein anderes Prinzip ist der Impulsübertrag auf die Körner und somit auf das Sol mittels einer auf einer Welle aufgebrachten Mahlscheibe. Die eingebrachten Kugeln werden in Abhängigkeit von der Größe auch als Perlen bezeichnet, wodurch sich der Begriff Perlmühle ergibt.

Bei der Herstellung der Sensoren mit Sol-Gel-Verfahren werden die Sole mittels unterschiedlicher Dispenseverfahren auf die Substrate aufgebracht und dann eingetrocknet. Gleichmäßige Oberflächen werden unter anderem durch das Spin-

Coating realisiert, bei dem die Substrate rotieren, sodass das Sol gleichmäßig verteilt. Dieses Verfahren wird z. B. von Galatis [Galatis2001] verwendet.

Präparationen mit stark verdünnten Solen, auch bezeichnet als Suspensionsverfahren, führen Xu [Xu1991], Wada [Wada2000], Felde [Felde2000], Diehl [Diehl2000] und Ionescu [Ionescu1999] durch. Shimizu [Shimizu2000] und Lim [Lim1996] präparieren SnO₂-Sensoren mittels Sol-Gel-Painting, bei dem das Sol mit einem Pinsel auf das Substrat aufgetragen wird. Zur Verteilung des Sols verwenden Zhang [Zhang2000], Sakai [Sakai2001], Storm [Storm2001] und Jin [Jin1998] das Spin-Coating-Verfahren.

Sole kommen auch bei so genannten DIP-Verfahren zur Anwendung, wobei die Substrate in die Sole eingetaucht und anschließend weiterbearbeitet werden [Williams1995].

Neue Arbeiten zeigen den flexiblen Einsatz von Solen bei der Präparation mittels verschiedener Drucktechniken. Hierbei werden die Metalloxide mit Dispersionsmittel auf Cellulosebasis gemischt und auf das Substrat aufgebracht. Die Binder werden anschließend beim Tempern der Sensoren vollständig verbrannt. Zum Einsatz kommen hier der Siebdruck [Cirera2001], [Dieguez2000a], [Vicenzi2001], [Tim2001], [Kappler2001], [Castro2001], [Guidi2002], [Oto2001], abgewandelte Verfahren des Offsetdrucks [Kawahara2000], [Kawahara1998], [Golovanov1996] oder auch das Aufbringen des sensitiven Sols mittels eines Maskendrucks, bei dem die Maske nach der Trocknung weggeätzt wird [Holtsitege2003].

3.4 Temperprozesse

Der Ladungstransport durch die Sensorschicht ist durch ausreichende Kontaktflächen zwischen den Körnern sicher zu stellen. Dies wird durch das Tempern der Sensoren gewährleistet. Die Sensoren werden mit unterschiedlichen Aufheizraten auf 400°C bis 1100°C geheizt. Dabei versintern Körner miteinander, so dass sich Kanäle zwischen den Körnern bilden können (vergleiche Kapitel 3.1).

Lange Tempervorgänge und hohe Temperaturen bewirken ein vollständiges Versintern einzelner Körner. Hohe Tempertemperaturen können außerdem zu einer Entzerrung des Kristalls führen, es ergeben sich gut ausgebildete Kristallstrukturen. Die Strompfade werden unterbrochen; es kann kein Sensorsignal ausgelesen werden [Dutraive1995].

Bei zu niedrigen Temperaturen oder zu kurzen Temperzeiten kann es zu einer für die gewünschte Sensitivität nicht ausreichenden Anzahl von Kanälen zwischen den Körnern kommen.

3.5 Zinndioxid

Für die Wirkschicht der Sensoren wird Zinndioxid (SnO_2), historisch Zinnstein oder Kassiterit, verwendet. SnO_2 ist bei der Herstellung von Metalloxidsensoren ein weit verbreitetes und gut untersuchtes Material. Die Reaktionen auf verschiedene Gase sind bei diesem Material bekannt.

SnO_2 hat einen rutilen Kristallaufbau. Durch Sauerstoffleerstellen ist SnO_2 ein n-Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,6 eV [Kappler2001]. Technisch wird SnO_2 durch Verbrennen von Zinn im Luftstrom hergestellt. SnO_2 existiert unter Normalbedingungen als unlösliches weißes Pulver, das oberhalb von 1800°C sublimiert. Im industriellen Bereich wird SnO_2 in großem Maßstab als Poliermittel für Glas und Stahl, als Trübungsmittel für Milchglas und Emaille sowie zur Beschichtung von Dauerkonserven verwendet.

3.6 Betriebsweise von Metalloxidsensoren

3.6.1 Betriebstemperatur

Die Betriebstemperatur von SnO_2 -Sensoren liegt zwischen 150°C und 500°C . Sowohl der Widerstand als auch die Widerstandsänderungen der Sensoren stehen in Abhängigkeit zu ihrer Betriebstemperatur. Temperaturabhängige Parameter sind verschiedene Adsorptionsprozesse an der Oberfläche, Reaktionen der adsorbierten Moleküle mit anwesenden Gasen oder unterschiedliche Diffusionen in die Wirkschicht. Eine selektive Detektion verschiedener Gase mit einem Sensor mittels Variation der Betriebstemperatur wird in verschiedenen Untersuchungen belegt [Eicker1981], [Kelleter1997], [Benner2002]. Dafür müssen durch Voruntersuchungen optimale Arbeitstemperaturen für die zu detektierenden Gase gefunden werden. Außerdem ermöglichen zyklische Aufheizperioden der Sensoren die Desorption von Adsorbaten,

die sich auf der Sensoroberfläche festgesetzt haben und so den Sensor „erblinden“ lassen.

3.6.2 Externe elektrische Felder

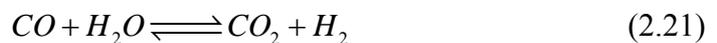
Ein externes elektrisches Feld beeinflusst die Energiezustände in der Wirkschicht. Storm [Storm2001] zeigt, dass ein externes elektrisches Feld das Oberflächenpotenzial und somit die Besetzungswahrscheinlichkeit der durch starke Chemisorption gebundenen Sauerstoffmoleküle an der Oberfläche beeinflusst. Auf diese Weise kann z. B. die Sensitivität für geringe NO₂-Konzentrationen erheblich verbessert werden. Das elektrische Feld führt zu einer Abnahme des stark chemisorbierten Sauerstoffs, sodass der Einfluss des Stickstoffdioxids schon bei geringen NO₂-Partialdrücken überwiegt.

3.7 Reaktionen auf Testgase

Die Sensitivität der Sensoren auf reduzierende und oxidierende Gasangebote wird stellvertretend an Kohlenmonoxid als reduzierendes Gas und Stickstoffdioxid als oxidierendes Gas untersucht. Des Weiteren wird kurz der Einfluss der Feuchte auf den Widerstand betrachtet.

3.7.1 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid (CO) ist ein farb- und geruchloses, die Verbrennung nicht unterhaltendes, aber selbst brennbares, giftiges Gas. Es zerfällt bei Raumtemperatur zu Kohlenstoff (C) und Kohlendioxid (CO₂). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch so gering, dass CO metastabil ist. Wasser wird von CO zu Wasserstoff reduziert.

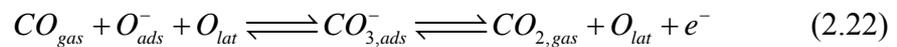


Kohlenmonoxid gefährdet den Menschen durch seine Bindungsfähigkeit an Hämoglobin. Bereits Konzentrationen von 60 nm führen zu Beeinträchtigungen der Leistungsfähigkeit sowie zu Sehschwäche und Kopfschmerzen. In Ballungsräumen können die CO-Konzentrationen bis auf 100 ppm steigen, was den MAK²-Wert um das

² Maximale Arbeitsplatzkonzentration, „Technische Regel für Gefahrenstoffe (TRGS) 900“ – Ausgabe Oktober 2000 (BArbBl, Nr. 10/00, Seite 34, Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz

Dreifache übersteigt [TRGS]. In Innenräumen kommt es immer wieder zu Unfällen durch unsachgemäß betriebene Verbrennungsmaschinen. Es bedarf daher kostengünstiger Systeme zur Kontrolle von gesundheitsgefährdenden CO-Konzentrationen.

Kohlenmonoxid reagiert an der Sensoroberfläche mit chemisorbiertem O^- und Gittersauerstoff. Hierbei kommt es zu einer Doppelbrückenbildung zwischen dem freien Sauerstoff und dem C-Atom. Als Übergangsprodukt bilden sich Carbonylgruppen auf der Oberfläche, wenn Kohlenmonoxid mit einem an der Oberfläche adsorbiertem O^- und einem O aus dem Gitter zu einer CO_3^- Gruppe reagiert. Es ergibt sich eine Doppelbindung zwischen dem freien Sauerstoff und dem C-Atom [Kohl1989]. Hierdurch werden gebundene Elektronen freigesetzt, der Widerstand des Sensors sinkt.

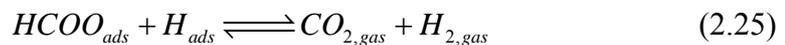


Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken kann es zur Auslösung von Sauerstoff aus dem Gitter kommen, was die Anzahl der Donatoren und somit die Leitfähigkeit erhöht. Dieser Prozess spielt sich jedoch sehr langsam ab. Da die hier entwickelten Sensoren in synthetischer Luft untersucht werden, wird dieser Effekt in den Untersuchungen nicht berücksichtigt.

Für geringe CO-Konzentrationen kann angenommen werden, dass der Widerstand der Sensoren mit dem Partialdruck zusammenhängt.

$$R \propto P_{CO}^{-1/2} \quad (2.23)$$

In feuchter Atmosphäre reagiert Kohlenmonoxid mit den adsorbierten OH-Gruppen.



Die Sensitivität wird mit zunehmender Feuchte somit deutlich vermindert.

Durch Aufbringen oder Beimischen von Katalysatoren kann die Sensitivität von Metalloxidsensoren erheblich verbessert werden. Verwendete Materialien zur Verbesserung der Sensitivität von SnO_2 -Sensoren sind Platin und Palladium, die zusätzliche Sauerstoffmoleküle an der Sensoroberfläche binden. Bei Anwesenheit von

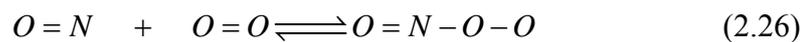
CO kann somit bei der Oxidation zu CO₂ eine größere Anzahl von durch adsorbiertem Sauerstoff gebundenen Elektronen freigegeben werden.

3.7.2 Stickoxide

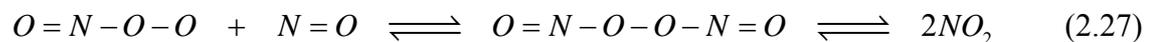
Bei der Verfeuerung fossiler Brennstoffe entstehen Stickoxide. Wegen der erhöhten Verbrennungstemperaturen bei modernen Dieselmotoren ist die NO_x-Konzentration im Abgas gestiegen. Es entsteht ein erhöhter Bedarf an Sensoren zur Detektion von NO_x in technischen, sicherheitsrelevanten und komfortorientierten Anwendungen.

Auf Grund der Instabilität von NO₂ bei Messungen am Gasmischer folgt ein kurzer Überblick über verschiedene Stickoxide.

Stickstoffmonoxid (NO) ist ein farbloses Gas. Es ist stark giftig (Gefahrensymbol T+); der MAK-Wert liegt bei 5 nm³. NO wird wegen seiner Instabilität als Radikal bezeichnet. An Luft wird NO durch den Luftsauerstoff zu NO₃ oxidiert.



Stickstofftrioxid reagiert dann weiter zu NO₂.



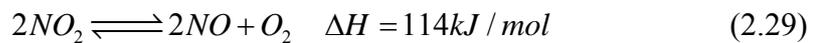
Die Reaktionen von NO an der Sensoroberfläche sind vergleichbar mit denen von CO. NO reagiert demnach mit auf der Oberfläche adsorbiertem O⁻ zu NO₂. Dabei wird ein Elektron freigesetzt, der Widerstand sinkt [Ruhland1998].

Stickstoffdioxid (NO₂) ist ein braunrotes, stechend riechendes, äußerst korrosives und stark giftiges Gas, das bei 21,2°C zu einer braunen Flüssigkeit kondensiert [Holleman1995]. Es reizt die Schleimhäute außerordentlich stark. Beim Kontakt mit der Körperfeuchtigkeit bilden sich salpetrige Säure und Salpetersäure, die die Lungenwände verätzen und so zu Lungenödemen führen können. Der MAK-Wert für NO₂ liegt bei 5 nm. Auch durch NO₂ entstehendes O₃ kann zur Schädigung der Lungen führen.

Stickstoffdioxid liegt bei Zimmertemperatur und einem Druck von 1 bar als Distickstofftetroxidmolekül vor.



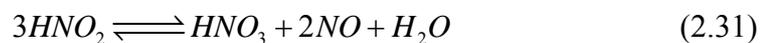
Das chemische Gleichgewicht dieser Reaktion ist temperatur- und druckabhängig. Steigende Temperaturen führen zu einer Verschiebung des Gleichgewichts nach links. Beim Siedepunkt (21,4°C) liegt die Verbindung bei 1 bar zu etwa 20% als NO₂ vor, bei 64°C ist es etwa ausgeglichen und bei 140°C sind fast 100% des NO₂/N₂O₄ Gemisches zu NO₂ gespalten. Somit liegen die beiden Gase bei Zimmertemperatur immer in einem Gemisch vor. Erst bei 150°C erhält man reines NO₂. Oberhalb beginnt ein Zerfall in Stickstoffmonoxid und Sauerstoff.



Bei 620°C liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion ganz auf der rechten Seite. Auf Grund der Bereitschaft, Sauerstoffatome abzugeben, wirkt NO₂ als starkes Oxidationsmittel. Mit Wasser oder auch in feuchter Luft bildet NO₂ bzw. N₂O₄ salpetrige Säure und Salpetersäure [Fellenberg1992].



Bei Zimmertemperatur zersetzt sich salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickoxid.



Die vorgestellten Erkenntnisse sind bei der Bereitstellung eines Gasgemisches zu berücksichtigen. Es empfiehlt sich eine geheizte Gasmischapparatur zu verwenden, die die Dimerisierung vermeidet. Bei der Verwendung von Edelstahlleitungen können diese katalytisch wirken und die Entstehung von NO begünstigen. Wegen der Bildung von HNO₃ und NO sollte eine Befeuchtung zum spätmöglichen Zeitpunkt erfolgen. Ein Spülvorgang der Gasmischapparatur ist aus diesen Gründen unerlässlich.

Trifft NO₂ oder sein entsprechendes Dimer auf die Sensoroberfläche findet eine akzeptorähnliche Adsorption statt.

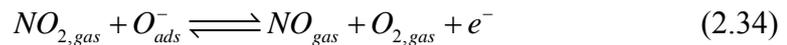


³ Maximale Arbeitsplatzkonzentration, „Technische Regel für Gefahrenstoffe (TRGS) 900“ – Ausgabe Oktober 2000 (BArbBl, Nr. 10/00, Seite 34, Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz

Es kommt zu einer starken Widerstandserhöhung, da ein Elektron lokalisiert wird. NO_2 ist zudem ein stark oxidierendes Gas, sodass auf der Sensoroberfläche eine Reduktion des Gases erfolgt.



NO_2 kann an der Oberfläche mit adsorbiertem Sauerstoff O^- reagieren, was zu einer Widerstandsverminderung von SnO_2 -Wirkschichten führt.



Ruhland [Ruhland1998] unterscheidet bei der Reaktion von NO_2 an der Sensoroberfläche vier Fälle in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur.

Im Temperaturbereich zwischen 150°C und 250°C findet eine Oxidation der SnO_2 -Oberfläche statt; der Widerstand steigt. Die NO_2 -Moleküle reagieren nicht mit an der Sensoroberfläche adsorbiertem O_2^- , sondern setzen sich an den Gitterzinn. Die bei der Bindung adsorbierter NO_2 -Moleküle entstandenen Energieniveaus liegen tiefer als die des Sauerstoffes. Es werden daher Elektronen zum physisorbierten NO_2 transferiert, sodass NO_2^- entsteht.



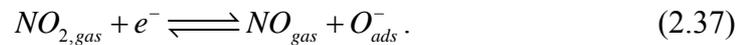
Die Höhe der Potenzialbarriere zwischen den SnO_2 -Körnern vergrößert sich; der Widerstand steigt. Bei Temperaturen über 200°C kommt es zu einer Weiterreaktion von adsorbiertem NO_2^- zu NO und ionisiertem, adsorbiertem O^- .



Infolge dieser Weiterreaktion wird die Höhe des Oberflächenpotenzials reduziert und der Widerstand sinkt. Die Reaktionszeiten für diese Prozesse verlangsamen sich mit zunehmender Temperatur. An der Sensoroberfläche tritt nun vermehrt O^- auf. Diese O^- sind stärker an der Oberfläche gebunden als O^{2-} -Ionen, daher können die so gebundenen Elektronen nicht von den NO_2 -Molekülen eingefangen werden. Bei der Desorption von NO_2 kommt es zur spontanen Freigabe der Elektronen, wodurch sich eine Asymmetrie der Reaktionszeiten erklärt.

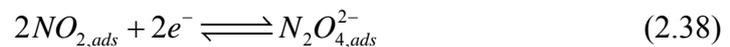
Bei Temperaturen zwischen 250°C und 400°C liegt Sauerstoff im Wesentlichen in Form freier O⁻-Ionen an der SnO₂-Oberfläche vor, wodurch Elektronen aus dem Korn an der Oberfläche gebunden werden. Durch die Reaktion der NO₂-Moleküle mit adsorbierten O⁻-Ionen erfolgt eine direkte Ionosorption der NO₂-Moleküle (2.34); gebundene Elektronen werden wieder freigegeben. Dies führt bei geringer Konzentration und mittlerer Temperatur zur Widerstandsverminderung.

Mit steigender NO₂-Konzentration werden die adsorbierten O⁻-Ionen durch Reaktion mit den NO₂-Molekülen von der Sensoroberfläche entfernt (2.34). Dabei bindet sich NO₂ mit einem Sauerstoff direkt an ein Gitterzinn. Ein Elektron aus der Sensorschicht wird gebunden. Im weiteren Verlauf wird NO₂ ionisiert und NO spaltet sich ab [Geistlinger1996].



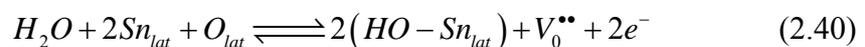
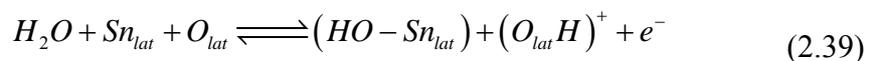
Die Sensoren zeigen keine Widerstandsänderung bei dieser Reaktion.

Bei Temperaturen über 400°C und ausreichend hohen NO₂-Konzentrationen verbinden sich zwei benachbarte, an der Sensoroberfläche gebundene NO₂-Moleküle zu N₂O₄⁻. Diese setzen sich an der Oberfläche fest, wodurch es zu sehr langen Erholzeiten des Sensors kommt.



3.7.3 Feuchte

Die Feuchtigkeit spielt eine entscheidende Rolle bei Reaktionen an der Sensoroberfläche und beeinflusst somit die Sensitivität der Sensoren. Wassermoleküle adsorbieren an der Oberfläche bei Temperaturen bis etwa 180°C. Bei für Metalloxidsensoren typischen Temperaturen über 180°C überwiegen OH⁻- und H⁺-Ionen. OH-Gruppen binden sich an den Gittersauerstoff und an den Gitterzinn [Kohl1989].



Die entstehenden Sauerstoffleerstellen müssen in das Kornvolumen wandern, um als Donatoren zu wirken. Bei zunehmender Feuchte ist demnach mit einer Verringerung des Widerstandes zu rechnen. Es kommt zu Reaktionen von zu detektierenden Gasen mit den adsorbierten OH^- - und H^+ -Ionen. Die Sensitivität der Sensoren kann entscheidend beeinflusst werden.

4 Experimentelles

4.1 Substrate

Der Widerstand der Wirkschichten wird über Elektroden aus Platin oder Gold unter der Wirkschicht ausgelesen. Diese sind vorwiegend in Interdigitalstruktur; das heißt doppelkammartig, ausgebildet (Abbildung 4-3, Abbildung 4-4). Zur Herstellung der Einzelsubstrate haben sich Keramiken wie z.B. Al_2O_3 durchgesetzt, während zur Produktion von Membransubstraten und integrierten Schaltungen Substrate in Siliziumtechnik verwendet werden.

Die für den Betrieb der Sensoren notwendigen Heizstrukturen können als Ring bzw. in U-Form um die Elektroden oder unter den Elektroden in Mäanderform angeordnet sein. Zur Kontrolle der Wirkschicht-Temperatur kann der Widerstand des Platinheizers ausgelesen oder durch eine zusätzlich aufgebraachte Platinstruktur kontrolliert werden.

Aluminiumsubstrat mit großen Elektrodenabständen, Heraeus

Für Untersuchungen werden unter anderem Substrate der Firma Heraeus, Typ Multi-Sensor-Plattform MSP 769, verwendet. Dabei handelt es sich um Al_2O_3 -Keramiksubstrate mit aufgebraachten Elektroden aus Platin (Abbildung 4-1). Der Abstand der Elektroden beträgt $400\ \mu\text{m}$, was zu geringen elektrischen Feldern führt. Die Heizung erfolgt durch einen Ringheizer [Heraeus]. Zur Sockelung werden die Substrate auf Standard TO-Sockel gelötet (Abbildung 5-15).

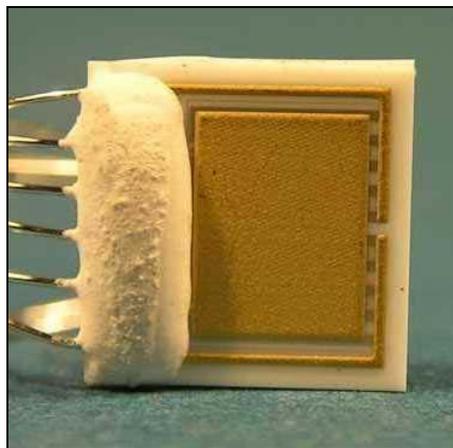


Abbildung 4-1: Substrat der Firma Heraeus

Aluminiumsubstrat mit Interdigitalstruktur, Steinel

Des Weiteren werden Substrate der Firma Steinel verwendet. Diese Al_2O_3 -Keramikssubstrate besitzen eine Interdigitalstruktur zum Auslesen des Sensorwiderstandes. Der Elektrodenabstand und die Breite der Elektroden betragen $10\ \mu\text{m}$. Die Fläche, auf der ein Signal ausgelesen wird, beträgt $670\ \mu\text{m} \times 800\ \mu\text{m}$ (Abbildung 4-20). Diese Substrate werden durch eine auf der Rückseite aufgebrachte Platinmäanderstruktur geheizt, was eine hohe Betriebstemperatur ermöglicht und eine konstante Temperatur über die gesamte Wirkschicht gewährleistet (Abbildung 4-2) [Steinel]. Zur Sockelung werden die Substrate an Sockel der Firma Simtek gelötet. Die Substrate werden von der Firma Steinel zur Herstellung von Ga_2O_3 -Sensoren verwendet, die eine höhere Betriebstemperatur als SnO_2 -Sensoren benötigen.

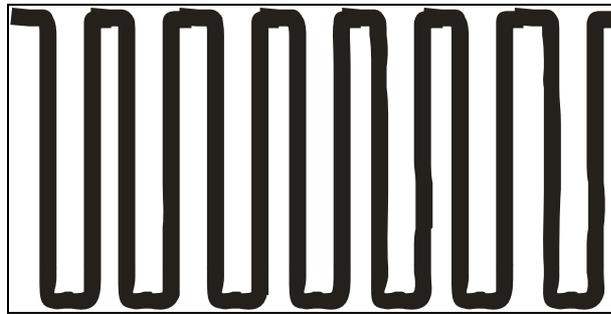


Abbildung 4-2: Prinzip der Platinmäanderstruktur zum Heizen des Substrats

Aluminiumsubstrat mit Interdigitalstruktur, UST

Im Rahmen dieser Arbeit werden auch Substrate der Firma UST verwendet. Dabei handelt es sich um Al_2O_3 -Keramiksubstrate für die Dickschichtpräparation mit Interdigitalstruktur und einer Fläche von $3 \times 3 \text{ mm}^2$. Hier ist eine Elektrodenstruktur aus Platin in Doppelkammstruktur aufgebracht, an die sich ein in U-Form ausgestalteter Heizer, ebenfalls aus Platin, anschließt. Dieser ist durch eine Passivierungsschicht von der Wirkschicht getrennt. Die Größe der Fläche, auf der ein Signal aus der aufbrachten Schicht ausgelesen werden kann, beträgt $1870 \mu\text{m} \times 1400 \mu\text{m}$. Der Abstand zwischen den Elektroden misst $25 \mu\text{m}$. Die Substrate sind mittels Punktschweißung an einem vierbeinigen TO39-Sockel befestigt. Durch dieses Verfahren wird eine thermische Entkoppelung des Substrats gewährleistet [UST].

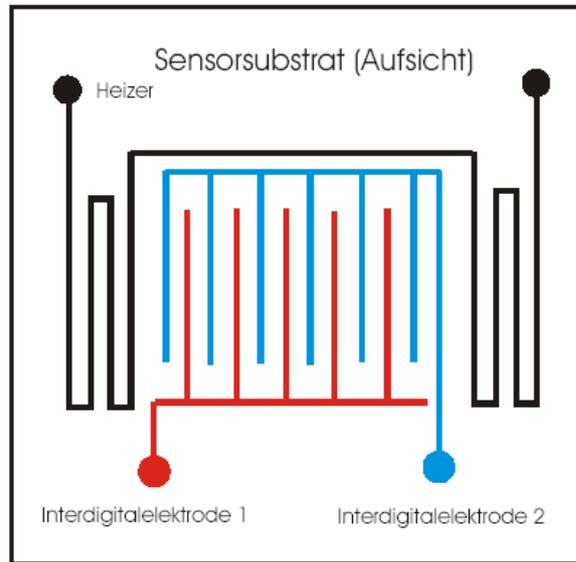


Abbildung 4-3: Prinzipaufbau eines UST-Substrates mit U-Heizer und Interdigitalelektrodenstruktur

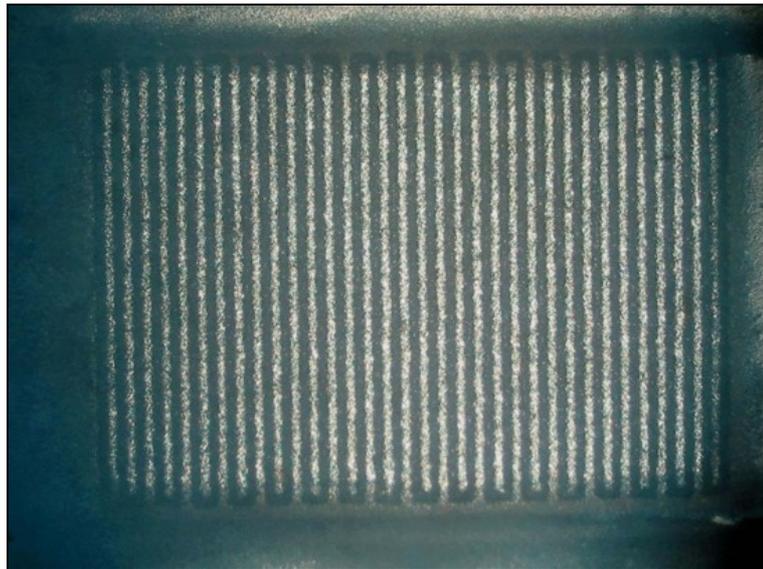


Abbildung 4-4: Interdigitalstruktur eines UST-Substrates



Abbildung 4-5: UST-Leersubstrat auf TO39 Sockel

Membransubstrate

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstofftechnik der RWTH Aachen werden Membransubstrate entwickelt, die auf Grund ihrer geringen thermischen Masse schnelle Heizzyklen ermöglichen. Die Leistungsaufnahme der Sensoren kann gegenüber herkömmlichen Keramiksubstraten bei einer Betriebstemperatur von 450°C von einigen Watt auf 250mW verringert werden.

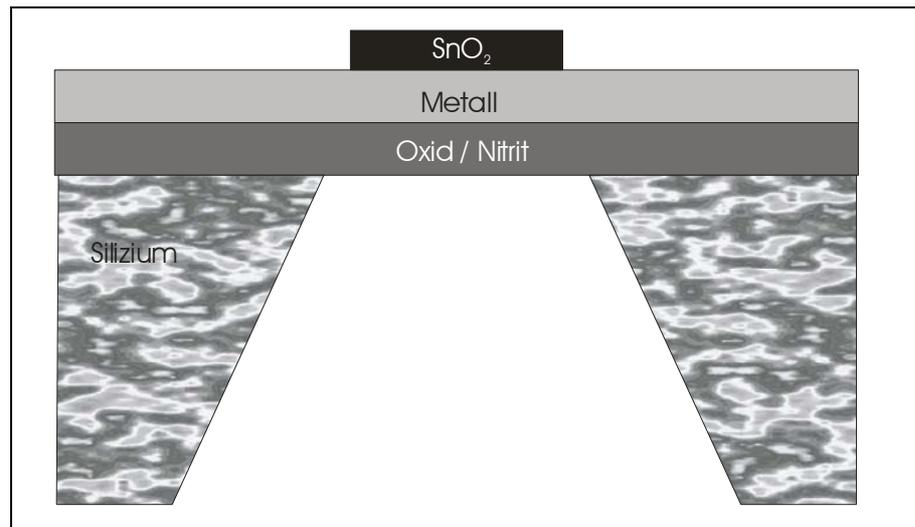


Abbildung 4-6: Querschnitt durch ein Membransubstrat, entwickelt am Institut für Werkstofftechnik der RWTH Aachen

Zweipunktsubstrate mit Elektrodenabständen von 10 μm und 25 μm sowie Vierpunktsubstrate mit einem Abstand von 30 μm zwischen den stromführenden Elektroden werden am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik I der Rheinland-Westfälisch-Technischen Hochschule (RWTH) Aachen hergestellt. Die Membransubstrate werden mit dem hier entwickelten Sol bedruckt und getempert.

4.2 Solpräparation

Für die Herstellung wird SnO_2 der Firma Merck mit weiteren Inhaltsstoffen nach Gewichtsanteilen zu einem Sol verarbeitet. Bei der Solpräparation wird zunächst ein Volumenverhältnis von Pulver : Dispersionsmittel (eventuell inklusive Verdünnung) : Perlen von 1:1:2 eingestellt. Als Dispersionsmittel werden bidestilliertes Wasser sowie organische Dispersionsmittel verwendet. Wegen der weitgehenden Verwendung organischer Dispersionsmittel auf Lösemittelbasis zur Herstellung druckfähiger Pasten, etwa beim Auftragen von Lotpasten auf Leiterplatten, werden

außerdem Dispersionsmittel auf Lösemittelbasis eingesetzt. Diese bestehen aus unterschiedlichen Cellulosen und sind so zusammengesetzt, dass durch Zumischen des SnO_2 -Pulvers ein siebdruckfähiges Sol entsteht. Lösemittel ermöglichen die Änderung der Viskosität des Gemisches. Verschiedene Zusatzstoffe zur Beeinflussung der Materialeigenschaften können zugefügt werden. Tenside verhindern beispielsweise die Agglomeratbildung. Auch Fließverbesserer können beigemischt werden.

Zur Herstellung des Metalloxidsols wird das SnO_2 -Pulver in den doppelwandigen Mahlbecher gegeben. Auf der Welle der Perlmühle wird die Dissolverscheibe installiert (vergleiche Kapitel 4.4.1) und rotiert mit geringer Geschwindigkeit. Anschließend werden stetig geringe Mengen des Dispersionsmittels zugegeben. Bei der Verwendung von organischem Dispersionsmittel muss eventuell ein Verdünner dazugegeben werden, um die Fließfähigkeit des Sols sicherzustellen. Die Rotationsgeschwindigkeit kann nur so weit gesteigert werden, dass eine ausreichende Benetzung des Pulvers gewährleistet ist. Bei einer zu schnellen Rotation der Scheibe ist ein Abriss des Flusses möglich, so dass eine Benetzung nicht mehr stattfindet. Eine ausreichende Benetzung des SnO_2 -Pulvers wird nach etwa 20 Minuten erreicht.

Anschließend kann zum Mahlen des Sols die Dissolverscheibe durch den Mahleinsatz ausgetauscht werden. Mahlperlen werden bei langsamer Rotation hinzugegeben, dabei muss das Sol im Fluss bleiben. Die Rotationsgeschwindigkeit ist erst dann zu erhöhen, wenn eine vollständige Vermischung von Perlen und Sol vorliegt.

Bei der Auswahl eines geeigneten Dispersionsmittels sind verschiedene Anforderungen zu berücksichtigen.

- Die Inhaltsstoffe des Dispersionsmittels dürfen die Sensitivität der Sensoren nicht beeinflussen.
- Das Dispersionsmittel muss die gleichmäßige Verteilung der Inhaltsstoffe in dem Sol gewährleisten und eine Agglomeratbildung der Metalloxide verhindern.
- Das Dispersionsmittel muss für einen vorgesehenen Mahlvorgang geeignet sein. Eine gute Viskosität, die Stabilisierung des Mahlgutes und der Impulsübertrag auf die Metalloxidkörner müssen sichergestellt werden.
- Durch Dispersionsmittel muss das Sol eine für die Drucktechnik geeignete Konsistenz erreichen.

- Nach der Aufbringung des Sols auf das Substrat darf das Dispersionsmittel die sich anschließenden Präparationsschritte nicht einschränken. So müssen Dispersions- und hierauf abgestimmte Lösemittel gleichmäßig und rückstandsfrei beim Tempern der Sensoren verbrennen bzw. verdampfen.

4.3 Sensorpräparation

Die verwendeten Substrate müssen frei von Fett- oder Staubablagerungen sein. Im Institut für Angewandte Physik erfolgt die Reinigung durch ein Ultraschallbad nacheinander in hochreinem Aceton, Isopropanol und abschließend in bidestilliertem Wasser. Anschließend werden die Substrate mit Stickstoff freigeblasen und aufgeheizt, um die vorhandenen Lösemittelreste zu verdampfen. Für die Durchführung dieser Prozedur ist zu gewährleisten, dass es zu keinen Beeinträchtigungen durch die Reinigung, wie z. B. Ablösen der Elektrodenstruktur vom Substrat, kommt. Bei Bedarf müssen die Schritte angepasst werden.

4.3.1 Suspensionsverfahren

Zur Präparation der Sensoren mit dem Suspensionsverfahren muss das Sol mit Lösemittel so weit verdünnt werden, dass ein Gewichtsanteil SnO_2 mit fünf bis zehn Gewichtsanteilen Löse- und Dispersionsmittel gemischt ist. Mit einer Mikropipette werden 4 μl auf die vorbereiteten Substrate aufgebracht. Anschließend werden die Sensoren an der Luft getrocknet und getempert.

4.3.2 Druckverfahren

Viskoses Material (Sol, Farbe) wird beim Siebdruckverfahren mittels einer elastischen Leiste (Rakel) durch ein geeignetes Medium (Sieb, Schablone), das an den gewünschten Stellen durchlässig ist, auf das darunter liegende Substrat gepresst. Das so entstandene Druckbild entspricht dem Komplement des Lochmediums.

Der Siebdruck besteht aus zwei Arbeitsgängen, dem Fluten und dem Drucken. Unter „Fluten“ versteht man das gleichmäßige Verteilen des Druckgutes auf und in die Maschen des Siebs. Dabei darf das Sieb nicht mit dem Substrat in Berührung kommen. Zweck des Flutens ist es, eine gleichmäßige Schicht Druckmaterial auf dem Sieb bereit

zu stellen, um dann ein gleichmäßiges Druckergebnis zu erreichen. Die Druckraker presst das Sieb mit dem eingebrachten Druckgut auf das Substrat. Während dieses Vorgangs liegt das Sieb immer nur im Bereich der Rakerkante auf dem Substrat und hebt sich anschließend wegen der Spannung im Sieb sofort wieder ab. Je nach Anwendung können das Fluten und Drucken in einem Arbeitsgang erfolgen (Abbildung 4-7).

Anwendungen in der Elektronik erfordern eine hohe Genauigkeit und Konstanz des Druckes, um Strukturen mit Schichtdicken bis 10 μm zu produzieren. Aus diesem Grund werden Siebe mit Edeltstahlgewebe verwendet. Sie verfügen über folgende notwendigen Eigenschaften [Koenen]:

- Durch die hohe und ausgeprägte Streckgrenze wird eine außerordentliche Stabilität gewährleistet.
- Die hohen zulässigen Spannwerte erlauben einen kleinstmöglichen Absprung.
- Die hohe Stabilität ermöglicht große offene Siebflächen, was einen guten Durchgang des Druckgutes bewirkt und die Verstopfungsgefahr des Siebes mindert.

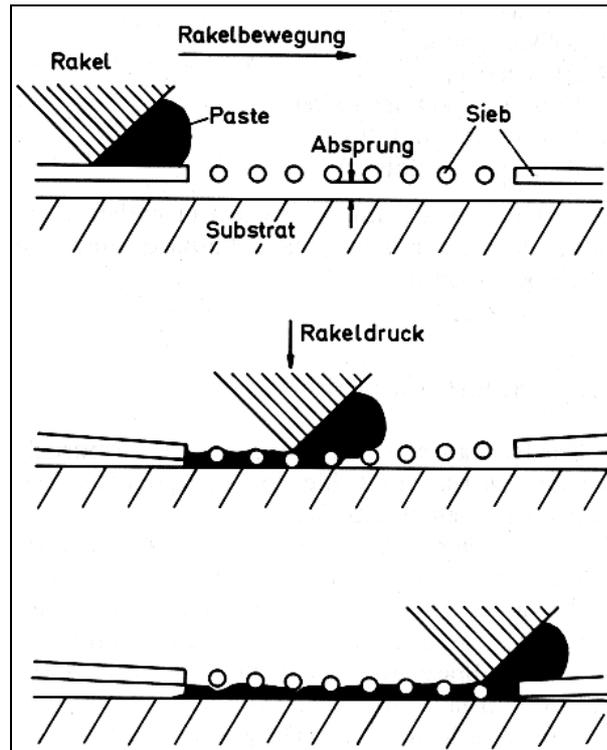


Abbildung 4-7: Prinzip des Siebdrucks: Ein feinmaschiges in bestimmten Bereichen offenes Gewebe (Sieb) befindet sich in einem definierten Abstand (Absprung) über dem Substrat. Beim Drucken wird das viskose Druckgut mit einer Rakel durch das Sieb gepresst, sodass ein Druckbild entsteht. Dabei legt sich das Sieb unter der Rakel an das Substrat und springt auf Grund der Siebspannung hinter der Rakel sofort wieder ab.

Bei Herstellung durch Schablonen- oder auch Maskendruck entfällt das Fluten. Hier wird das Druckgut mit der Rakel durch die in der Maske oder der Schablone offenen Flächen auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wird die Schablone weggenommen bzw. die Maske weggeätzt.

Im Institut für Angewandte Physik wird das Druckgut in eine Schablone (Abbildung 4-17) eingebracht und mittels Vakuum fixiert. Im Anschluss kann das Druckgut aufgetragen werden. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstoffwissenschaften der RWTH Aachen erfolgt der Auftrag des präparierten Sols mittels der Technik Maskendrucks auf die dort entwickelten Membransubstrate. Auf den zu bedruckenden Substraten wird ein Lack aufgebracht und anschließend an den zu bedruckenden Flächen weggeätzt. Das Sol kann ohne Schablone oder Sieb auf das Substrat aufgedruckt werden.

4.3.3 Temperprozess

Nach dem Auftragen der Wirkschichten auf den Substraten werden diese über den integrierten Platinheizer oder bei ungesockelten Substraten in einem programmierbaren Ofen geheizt. Der Temperaturverlauf wird hierbei so eingestellt, dass zunächst das Dispersions- und die verwendeten Lösemittel aus der Schicht abdampfen können. Die Temperatur muss dafür unter dem jeweiligen Siedepunkt eingestellt sein, da es ansonsten zu einer Abtragung der Wirkschicht kommt. Anschließend werden die Schichten langsam hochgeheizt um bei einer Temperatur von 550°C zu versintern. Geringe Temperaturgradienten reduzieren den thermischen Stress, wodurch Risse in der Schicht vermieden werden.

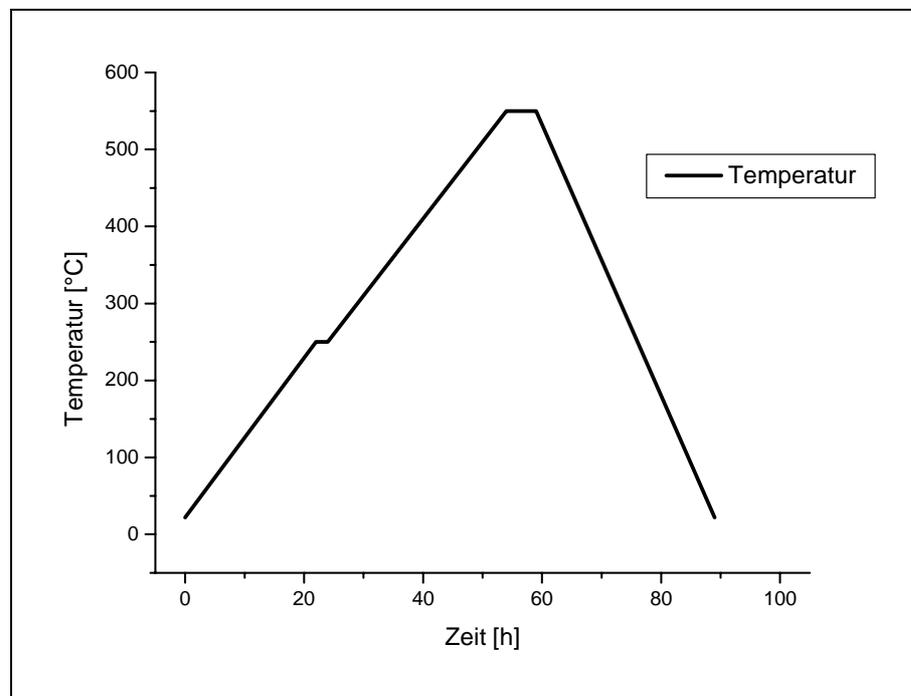


Abbildung 4-8: Temperprofil der in dieser Arbeit präparierten Sensoren

4.4 Apparatur zur Präparation

4.4.1 Perlmühle und Zubehör

Zur Präparation der Sole wird eine Perlmühle der Firma VMA Getzmann, Typ Dispermat LC verwendet. Eine von einem Elektromotor angetriebene Welle rotiert mit einer Geschwindigkeit von 0 bis 15 000 Umdrehungen pro Minute. Auf diese Welle können verschiedene Dissolverscheiben und Mahleinssätze montiert werden. Die verwendeten Perlen bestehen aus Cer-stabilisiertem Zirkonoxid mit einem Durchmesser zwischen 0,7 mm bis 1,2 mm. Die Inhaltsstoffe werden in einem doppelwandigen, kühlbaren Becher zubereitet. So kann die durch die Rotationsenergie eingebrachte Wärme abgeführt und eine unerwünschte chemische oder physikalische Änderung des Mahlgutes verhindert werden [VMAGetzmann].



Abbildung 4-9: Perlmühle



Abbildung 4-10: Dissolverscheibe



Abbildung 4-12: Mahleinsatz



Abbildung 4-11: Doppelwandiger Mahlbecher mit Wasseranschlüssen zum Kühlen



Abbildung 4-13: Perlen (Ø 0,7mm - 1,2mm)

Die verwendete Mühle zeichnet sich durch ihre gute Variabilität aus. Es können die Mahldauer, der Füllgrad des Bechers, die Rotationsgeschwindigkeit, die Größe der verwendeten Perlen, das Perlenmaterial, der Becher, die Rotorscheibe sowie die Temperatur während des Mahlvorganges variiert werden. Die Zusammensetzung des Sols kann während des Dispense- und Mahlvorgangs verändert werden.

Nach dem Mahlvorgang werden die Perlen mit einer im IAP konstruierten Apparatur vom Sol getrennt. Das Perlen-/Solgemisch wird in einem geschlossenen Behälter mittels Druckluft durch ein Sieb gedrückt.

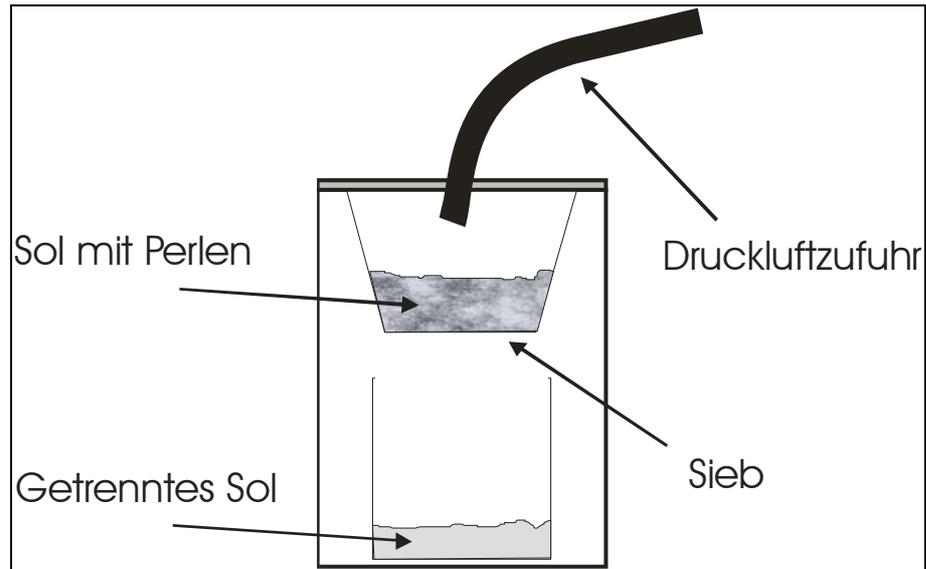


Abbildung 4-14: Prinzip der Apparatur zum Trennen der Perlen vom Sol

4.4.2 Druckanlage und Zubehör

Die verwendete Druckanlage ist ein Halbautomaten der Firma EKRA, Typ S50. Nachdem das Substrat manuell auf dem Drucktisch justiert und mittels Vakuum fixiert wird, erfolgt die automatische Aufbringung des Druckgutes auf das Substrat. Bei dem Gerät können sowohl die Druck- und Flutgeschwindigkeit als auch die Absprungshöhe und der Anpressdruck variiert und so auf die jeweilige Anwendung angepasst werden.



Abbildung 4-15: Drucker der Firma EKRA Typ S50. Links zu sehen ist der Drucktisch mit Flut- und Druckkrakel, Spannrahmen und hierin eingespanntem Sieb. Rechts ist die Aufnahme für den Substrathalter und die Kameras zur optischen Justierung der Platte.



Abbildung 4-16: Detailaufnahme Sieb mit Druckkrakel im Halbautomaten



Abbildung 4-17: Vorrichtung zur Fixierung von Substraten

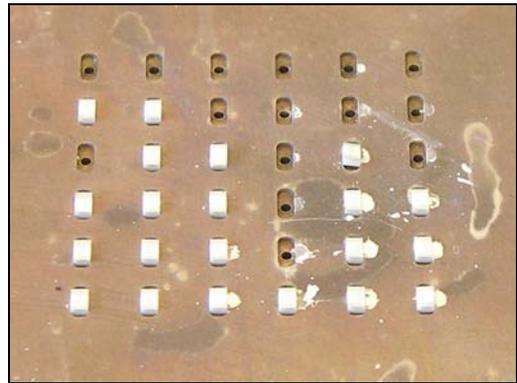


Abbildung 4-20: Detailaufnahme mit passenden Aussparungen für Steinelsubstrate und Löchern zur Vakuumfixierung



Abbildung 4-18: Sieb im Spanrahmen

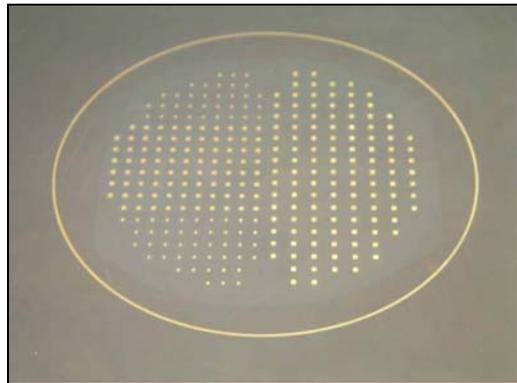


Abbildung 4-21: Detailaufnahme, Sieb passend für 4-Zoll Waver



Abbildung 4-19: Flutrakel



Abbildung 4-22: Druckrakel mit Gummilippe

4.5 Apparatur zur gastechnischen Untersuchung

4.5.1 Betriebstemperatur

Für aussagekräftige Messungen ist eine definierte Betriebstemperatur zu gewährleisten. Wechselnde Umgebungsbedingungen können die Temperatur der Wirkschichten beeinflussen. Die Spannung über den Platinheizer muss daher so geregelt werden, dass die Temperatur zuverlässig eingestellt wird und Schwankungen verhindert werden. Die Temperatur wird entweder durch den Widerstand des Platinheizers oder durch zusätzlich aufgebraute Strukturen kontrolliert.

Für Messungen mit konstantem Fluss und gleich bleibender Feuchtigkeit an der Gasmischanlage reicht eine Heizung der Sensoren mit einem geregelten Netzteil aus. Dieses kann zur Variation der Heizspannung über einen Rechner gesteuert werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die Sensortemperatur über eine analoge Temperaturregelung zu regeln. Eine Wheatstone'schen Brücke stellt einen konstanten Widerstand des Platinheizers sicher.⁴

4.5.2 Messwertaufnahme

Bei Metalloxidsensoren erfolgt die Signalumwandlung durch die sensitive Schicht. Als Signalgröße dient der Widerstand dieser Schicht. Die Widerstandsmessung erfolgt mittels Kontaktelektroden als Strommessung bei konstanter Spannung über der Schicht. Falls nicht explizit angegeben, wird in den hier vorgestellten Untersuchungen eine Messspannung von 0,5V verwendet, was eine Übertragung der Ergebnisse auf Anwendungen erleichtert. Kleinere Messspannungen verursachen erhebliche Mehrkosten bei der Entwicklung einer Elektronik zur Steuerung von Sensoren in Applikationen (vergleiche Kapitel 3.6).⁵ Die Sensorsignale werden mit einem Digitalmultimeter mit Acht-Kanal-Scanner (Keithley 200 Multimeter) gemessen und in einem Rechner gespeichert. Durch Anpassung eines Referenzresistors kann der dynamische Bereich des Digitalmultimeters optimal genutzt werden.

⁴ Diese Heizanordnung wird unter anderem detailliert erklärt in [Kelleter1997] und [Lins1996].

⁵ Eine ausführliche Beschreibung dieser Messbox findet sich in [Schäfer1998].

4.5.3 Gasmischanlage

Zur Untersuchung von Gassensoren unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen wird eine im IAP vorhandene Gasmischanlage verwendet. Sie erlaubt die Variation verschiedener Parameter. Variiert werden die Gaskonzentration von bis zu vier Gasen, die relative Feuchte von 0% relativer Feuchte bis annähernd 100% relativer Feuchte sowie der Sauerstoffgehalt. Die Sensoren befinden sich in einer Kammer hinter dem Gasmischer mit passgenauen Öffnungen für die Sensoren, durch die der konstante Gasstrom geleitet wird.⁶ Die Einstellung der relativen Feuchte des Gasstroms erfolgt durch Befeuchtungsflaschen, in denen definiert ein Teil der synthetischen Luft durch destilliertes Wasser geleitet und so mit Wasserdampf gesättigt wird. Durch diese Anordnung ist die absolute Feuchte im Gasstrom abhängig von der Umgebungstemperatur der Gasmischanlage. Zur Vermeidung von Kondensation und zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wird die Gasmischanlage in einem abgeschlossenen Behälter untergebracht und temperiert.

Für Messungen am Gasmischer werden technische Gase der Firma Messer-Griesheim Siegen benutzt. Die am Gasmischer eingestellten Konzentrationen liegen für CO im Bereich von 2 ppm bis 64 ppm und für NO₂ zwischen 0,4 ppm und 4 ppm.

4.5.4 Grundwiderstand

Zur Untersuchung der Sensoren wird für jede Messung ein Grundwiderstand bestimmt. Als Grundwiderstand eines Sensors wird der Wert des Widerstandes vor der zu beobachtenden Änderung der Atmosphäre herangezogen, sofern dieser in der Messzeit vor der Änderung stabil ist. Der Grundwiderstand eines Sensors ist somit keine feststehende Größe, sondern eine Hilfsgröße zur besseren Beurteilung der Sensorsignale. Der Grundwiderstand variiert in Abhängigkeit von der eingestellten relativen Feuchte, der eingestellten Temperatur, der umgebenden Atmosphäre und der Messspannung (vergleiche Kapitel 5.4).

Um die gassensitiven Eigenschaften der Sensoren zu bewerten, muss ein Sensorsignal definiert werden. Dazu wird der Widerstand des jeweiligen Sensors am Ende des zu untersuchenden Gasangebotes ins Verhältnis zum Grundwiderstand gesetzt.

⁶ Eine genaue Beschreibung der Gasmischapparatur findet man unter anderem in [Herbel1998].

$$S_{gas} = \frac{R_{gas}}{R_0} \quad (4.1)$$

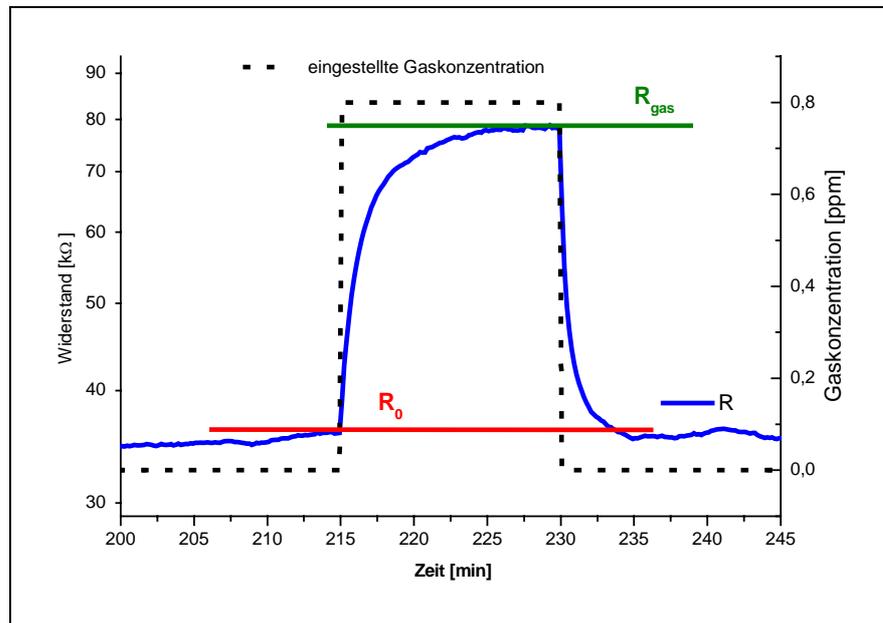


Abbildung 4-23: Grundwiderstand R_0 – Mit Definition des Grundwiderstandes lassen sich relative Widerstandsänderungen der Sensoren vergleichen. Das Signal ist ein Maß für die Sensitivität der Wirkschichten.

4.6 Apparatur zur Charakterisierung

4.6.1 Laserbeugungsgerät

Für die Partikelgrößenanalyse in wässrigen Solen wird das Gerät HELOS der Firma Sympatec eingesetzt. Hierbei wird ein kohärenter HeNe-Laserstrahl auf die in Wasser suspendierten Partikel gelenkt, wodurch ein radialsymmetrisches Beugungsspektrum entsteht. Die gemessene Intensität I ist abhängig von der Anzahl der Partikel und deren Größe [Sympatec].⁷

⁷ Eine ausführliche Beschreibung des verwendeten Geräts und der Funktionsweise findet sich in [Sympatec].

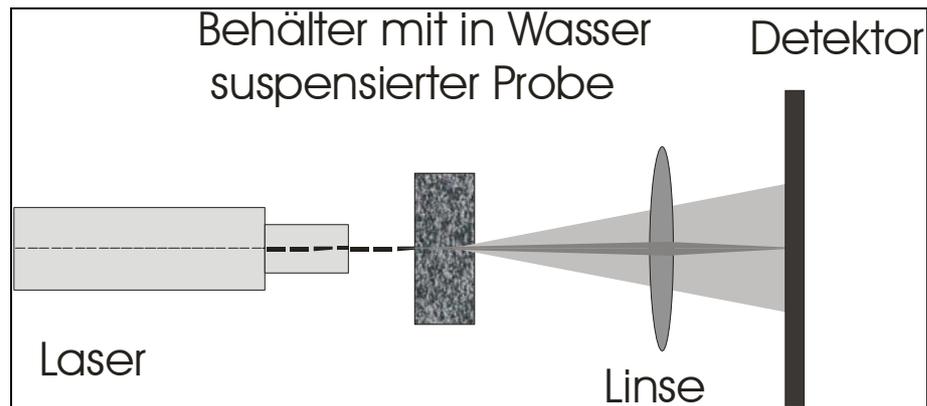


Abbildung 4-24: Prinzip der Laserbeugung

4.6.2

4.6.3 Elektronenmikroskop

Mit dem Rasterelektronenmikroskop können die Oberflächen der Wirkschichten untersucht werden. Elektronen werden mit bis zu 100keV im Vakuum beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird mit Magneten auf die Probe fokussiert. Es wird im Gegensatz zu optischen Mikroskopen durch die verringerte Wellenlänge von Elektronen eine deutlich höhere Vergrößerung erreicht. Der minimale Abstand, bei dem zwei Linien noch als solche zu erkennen sind, hängt im Wesentlichen von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung ab.

$$\Delta x = \frac{\lambda}{n \sin(\alpha)} \quad (4.2)$$

Mit dem *Transmissionselektronenmikroskop (TEM)* wird ein Zwischenbild auf ein Projektiv erzeugt und anschließend auf einem Schirm abgebildet. Die Probe wird in Transmission betrachtet, wodurch nur dünne Proben bis etwa 100 nm untersucht werden können. Um kontrastreiche Abbildungen zu erhalten, müssen die Elektronen hohe Energien besitzen. Durch eine entsprechende Bestrahlung der Probe kann sich diese physikalisch und chemisch ändern.

Mit dem *Rasterelektronenmikroskop (REM)* wird die Probe mittels des fokussierten Elektronenstrahls Raster für Raster abgetastet. Die hierbei gestreuten Elektronen werden durch ein Sekundärelektronenfeld abgesaugt und zu Multipliern beschleunigt.

Mittels einer Energieanalyse werden die Potenziale der Oberfläche analysiert. Da die Streuung an Kanten höher ist, erscheinen diese heller, so dass ein Abbild der dreidimensionalen Struktur der Probe entsteht.

Für diese Untersuchungen werden die Al₂O₃-Substrate von der Sockelung getrennt. Im Institut für Physikalische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen werden die Proben in einer Sputteranlage der Firma Edwards Scancoat Six mit Platin bedampft, um die Leitfähigkeit der Oberfläche zu verbessern. Die Proben werden anschließend mit einem Rasterelektronenmikroskop der Firma LEO, Typ 982 untersucht. Hierfür wird eine Beschleunigungsspannung von 5kV angelegt. Während der Untersuchung herrscht ein Druck von 10⁻⁶ hPa.

4.6.4 Energiedispersive Röntgenanalytik

Bei der energiedispersiven Röntgenanalytik (EDX) werden Proben mittels charakteristischen Röntgenstrahlen analysiert. Ein fokussierter Elektronenstrahl wird auf die Probe geleitet, wodurch Elektronen aus unteren Schalen angeregt werden und solche aus Höheren unter Emission von Röntgenstrahlen nachrücken. Hierdurch entstehen für Atome charakteristische Röntgenstrahlen, deren Wellenlängen auf die getroffenen Atome rückschließen lassen.

Mit diesem Verfahren werden die Proben am Institut für Physikalische Chemie der Justus-Liebig-Universität auf Verunreinigungen untersucht.

4.6.5 Korngrößen

Für die sensitiven Eigenschaften ist die Morphologie der Schichten entscheidend. Die Wirkschichten werden anhand von REM-Aufnahmen analysiert. Die Beschaffenheit der Oberfläche wird betrachtet. Es erfolgt eine Klassifizierung und Auszählung der Körner nach ihrer Größe. Hierfür werden Aufnahmen mit verschiedenen Vergrößerungen (5 000fach-100 000fach) ausgewertet. Durch schematisierte Größenordnungen werden die Körner in die entsprechenden Klassen eingeteilt und gezählt. Der Maßstab ermöglicht die Berechnung der Korngrößen.

5 Ergebnisse

5.1 Substrate

Um den Einfluss der Elektrodengeometrie zu untersuchen, werden die hergestellten Sole auf unterschiedlichen Substraten präpariert. Das Sol wird, falls nicht explizit angegeben, mit dem Suspensionsverfahren auf die Substrate aufgebracht. Für die im Kapitel 5.1 vorgestellten Ergebnisse werden 120 Minuten in organischem Dispersionsmittel gemahlene Sole verwendet.

Heraeus

Die auf diesen Substraten präparierten Sensoren besitzen einen hohen Grundwiderstand (Abbildung 5-1), der stark mit der relativen Feuchte variiert. Auf Grund der hohen Abhängigkeit des Grundwiderstandes und des Signals von der Feuchte werden keine Pyrometermessungen der Substrate zur Bestimmung der Temperatur in Abhängigkeit der Heizspannung durchgeführt. Sensoren, die auf diesen Substraten hergestellt werden zeichnen sich durch ihre hohe NO₂-Sensitivität aus (Abbildung 5-2). Der Widerstand auf 800 ppb NO₂ steigt bei geringen Heizspannungen bei einer Feuchte von 4% auf das 20 bis 30fache an. Bei einer relativen Feuchte von 64% liegt das Signal nur noch bei etwa 15. Die verringerte Sensitivität mit zunehmender Feuchte wird besonders bei CO-Konzentrationen deutlich. Hier ändert sich das Signal von 0,4 bei 4% relativer Feuchte auf 0,85 bei 64% relativer Feuchte (Abbildung 5-3). Die sehr hohen Grundwiderstände und die starke Abhängigkeit des Signals von der Feuchte lassen eine weitere Verwendung dieser Substrate nicht sinnvoll erscheinen.

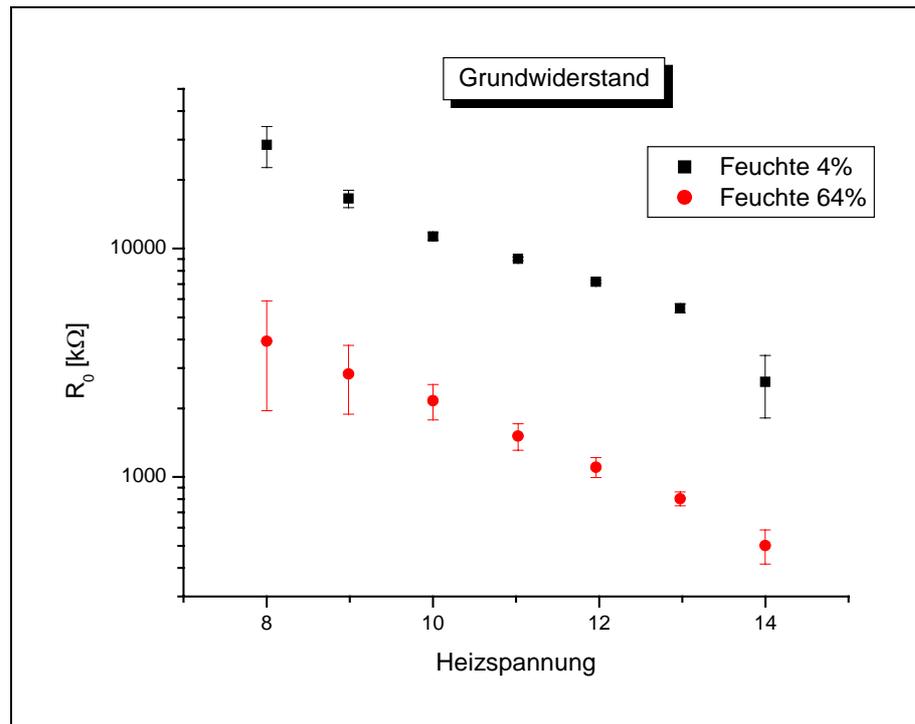


Abbildung 5-1: Grundwiderstand von Sensoren, präpariert auf Heraeus-Substraten

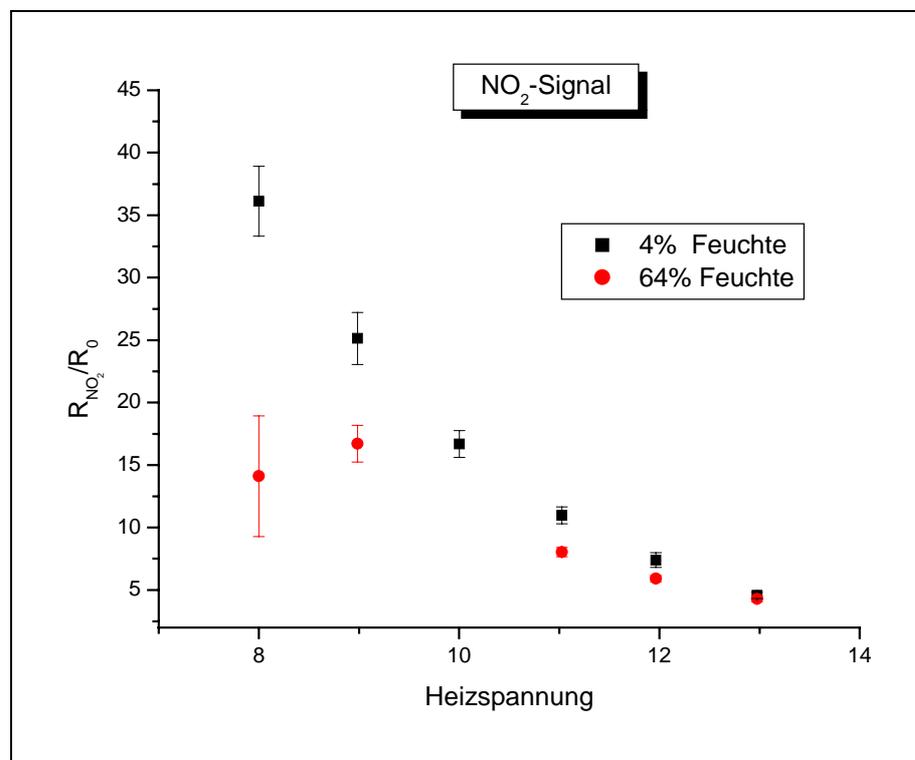


Abbildung 5-2: NO_2 -Signal von Sensoren, präpariert auf Heraeus-Substraten, in Abhängigkeit der Temperatur für zwei Feuchten - Bei 64% relativer Feuchte vermindert sich das Signal.

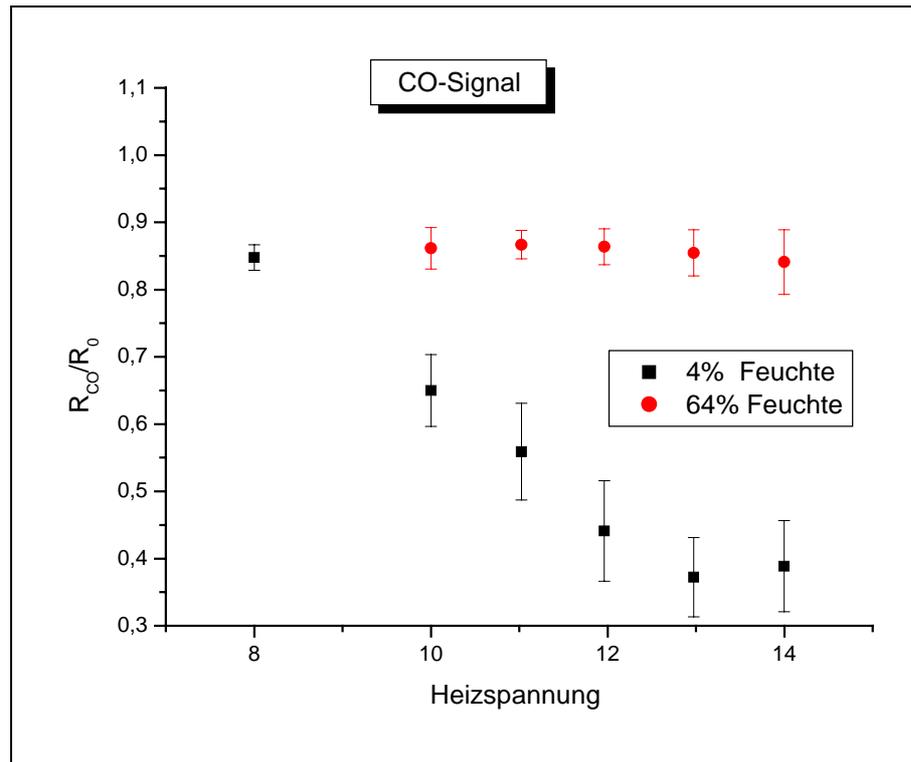


Abbildung 5-3: CO-Signal von Sensoren, präpariert auf Heraeus-Substraten, in Abhängigkeit der Temperatur für zwei Feuchten – Bei 64% relativer Feuchte vermindert sich das Signal.

Steinel Substrate

Mit organischem Dispersionsmittel präpariertes SnO_2 -Sol wird mit Siebdruck auf die Substrate aufgebracht. Die so präparierten Sensoren besitzen kleinere Grundwiderstände im Vergleich zu den Heraeus-Substraten mit geringen Abweichungen vom Mittelwert (Abbildung 5-4, vergleiche Kapitel 5.4.1). Das NO_2 -Signal auf 800ppb NO_2 liegt bei 2 (Abbildung 5-5), während auf Al_2O_3 -Substrate mit Interdigitalstruktur präparierte Sensoren 5 erreichen (Abbildung 5-54). Bei CO-Konzentrationen von 5ppm misst das Signal bei diesen Substraten 0,85 (Abbildung 5-6), während UST-Substrate, die mit dem gleichen Sol präpariert werden, ein Signal von etwa 0,75 aufweisen (Abbildung 5-53). Das Signal bzw. die Sensitivität streut nur wenig, was auf die gleichmäßige Präparation durch die Drucktechnik zurückzuführen ist. Es zeigt sich eine geringere Sensitivität als bei Sensoren, die auf Substraten der Firma UST präpariert werden.

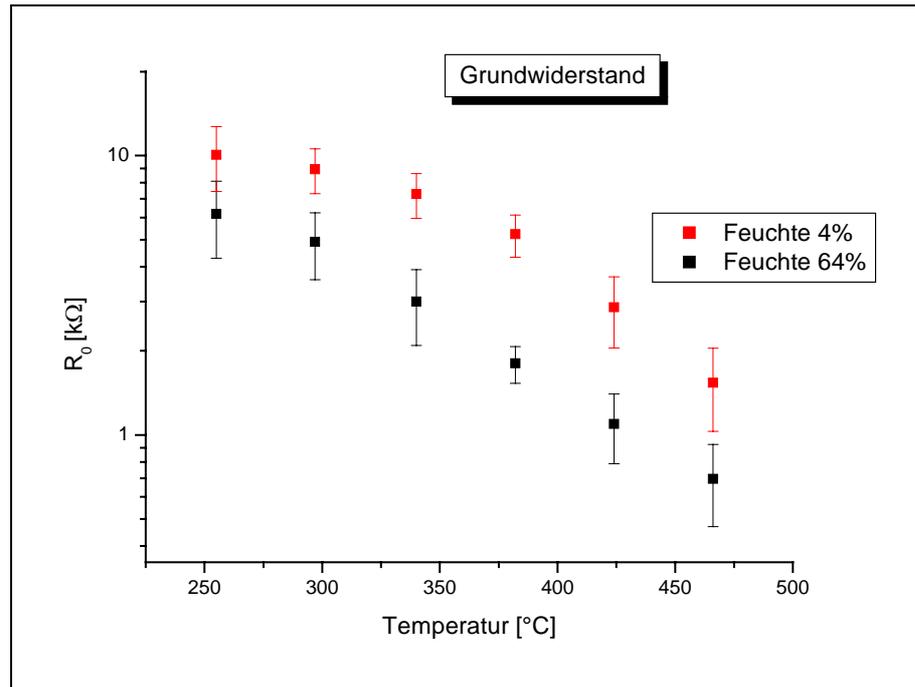


Abbildung 5-4: Grundwiderstand gedruckter Sensoren auf Steinel-Substraten in Abhängigkeit der Betriebstemperatur für verschiedene Feuchten - Der Grundwiderstand von vier Sensoren wird über zwei Messungen gemittelt, es zeigt sich eine geringe Mittelwertabweichung.

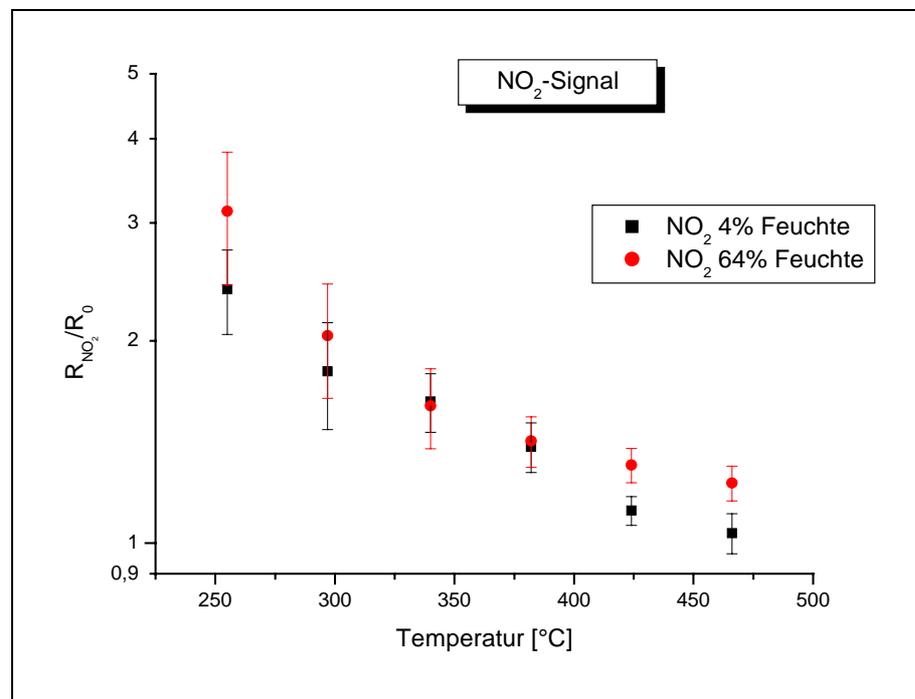


Abbildung 5-5: NO_2 - Signal gedruckter Sensoren auf Steinel-Substraten in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Feuchten – Es zeigt sich ein geringer Feuchteinfluss .

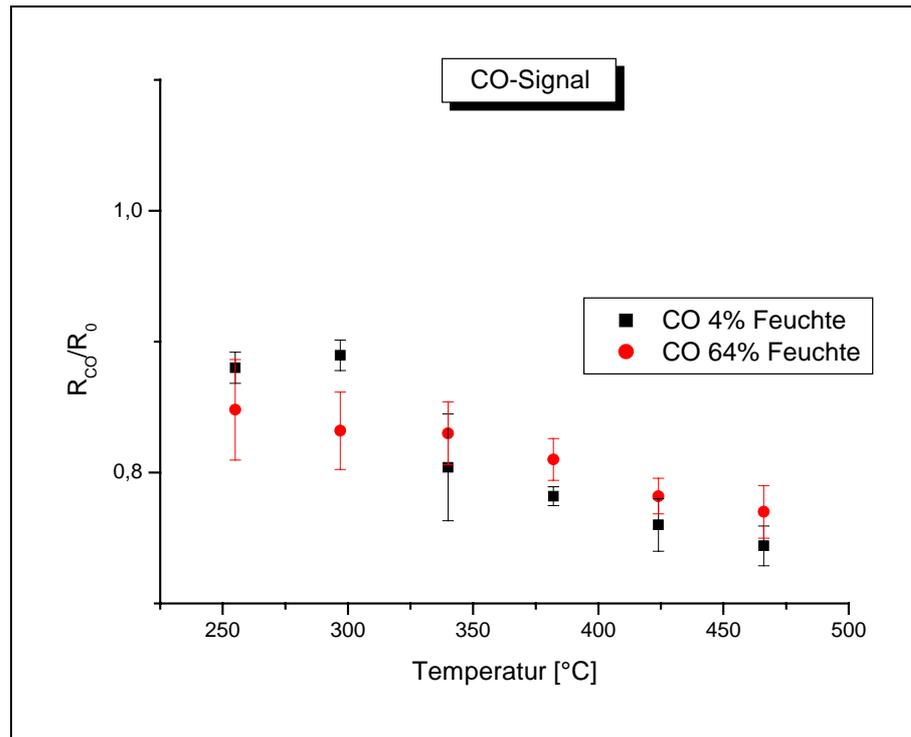


Abbildung 5-6: CO-Signal gedruckter Sensoren auf Steinel-Substraten in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Feuchten

UST-Substrate mit variierender Messspannung

UST-Substrate werden mit dem Suspensionsverfahren präpariert. Um einen Einfluss des angelegten elektrischen Feldes auf die Sensitivität der Sensoren zu untersuchen, werden Messungen mit 0,05V, 0,1V, 0,5V und 1,0V Messspannung durchgeführt. Die Felder zwischen den Elektroden liegen in Abhängigkeit der angelegten Spannung zwischen 0,1kV/m und 100kV/m. Eine Änderung der Messspannung bewirkt eine Veränderung des Sensorwiderstandes. Für Untersuchungen zum Einfluss der Messspannung werden die Sensoren eine Stunde im Luftstrom geheizt, bevor eine Messspannung angelegt wird. Es zeigt sich ein Einlaufverhalten, was mit steigender Messspannung deutlich ausgeprägter ist (Abbildung 5-7). Skiera [Skiera2003] führt das Einlaufverhalten auf Ionenwanderung in der Wirkschicht zurück.

Eine abnehmende Messspannung hat ein gesteigertes NO_2 -Signal zur Folge. Das Signal nimmt um 50% bei einer Messspannung von 0,5V gegenüber einer Messspannung von 1,0V zu (Abbildung 5-8). Sensoren weisen in Abhängigkeit der Abstände zwischen den

Elektroden bei einer festen Messspannung ein erhöhtes Signal bei NO_2 -Konzentrationen auf. Das CO-Signal wird durch die Messspannung nicht beeinflusst.

Storm [Storm2001] zeigt in seinen Untersuchungen, dass durch elektrische Felder die Adsorption von O^- an der Sensoroberfläche und damit die Sensitivität der Wirkschichten beeinflusst werden kann. So ist es möglich, die Reaktion von NO_2 mit Gitterzinn zu vermindern, wodurch wiederum die Widerstandsänderungen stark unterschiedlich ausfallen. Für die Reaktion mit CO stehen demgegenüber immer ausreichend Sauerstoffmoleküle an der Oberfläche zur Verfügung.

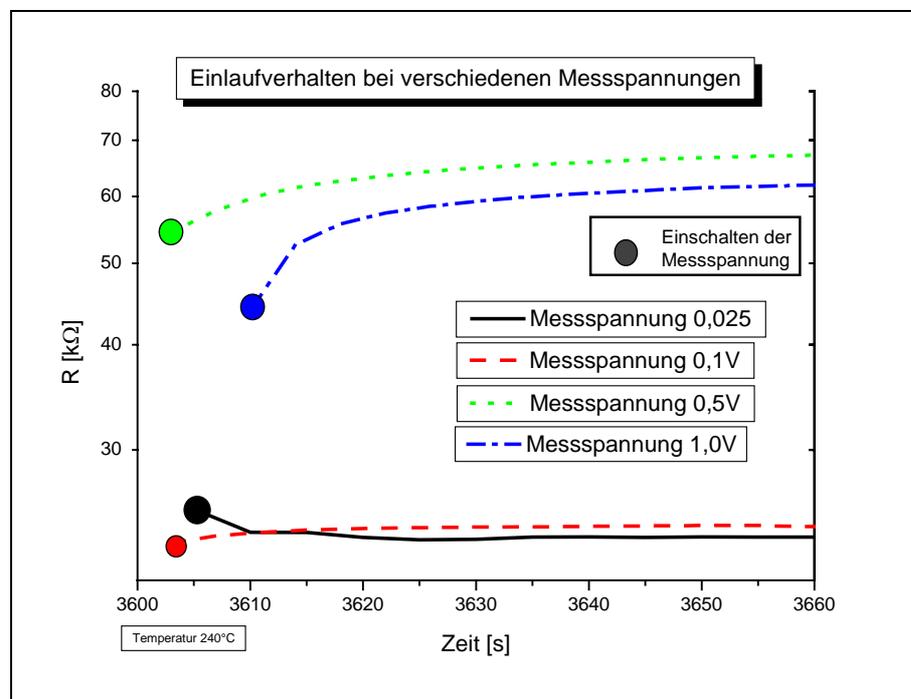


Abbildung 5-7: Widerstandsverlauf von SnO_2 -Sensoren beim Einschalten einer Messspannung

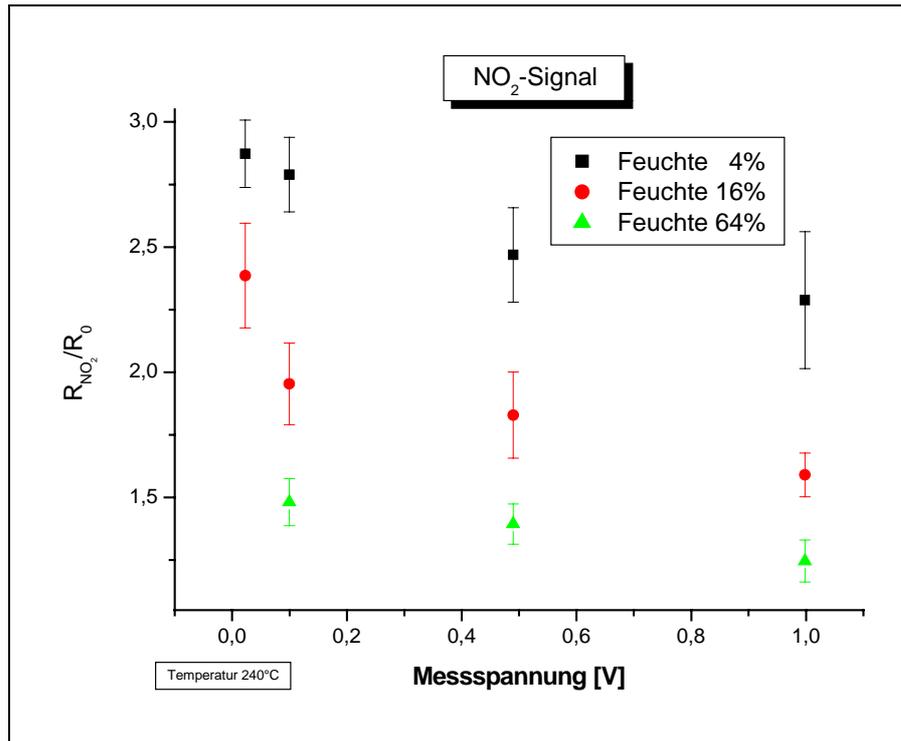


Abbildung 5-8: NO₂-Signal bei 800ppb in Abhängigkeit der Messspannung für verschiedene Feuchten bei einer Temperatur von 240°C – Die Daten sind aus den Signalen von drei Sensoren mit jeweils zwei Messungen gemittelt.

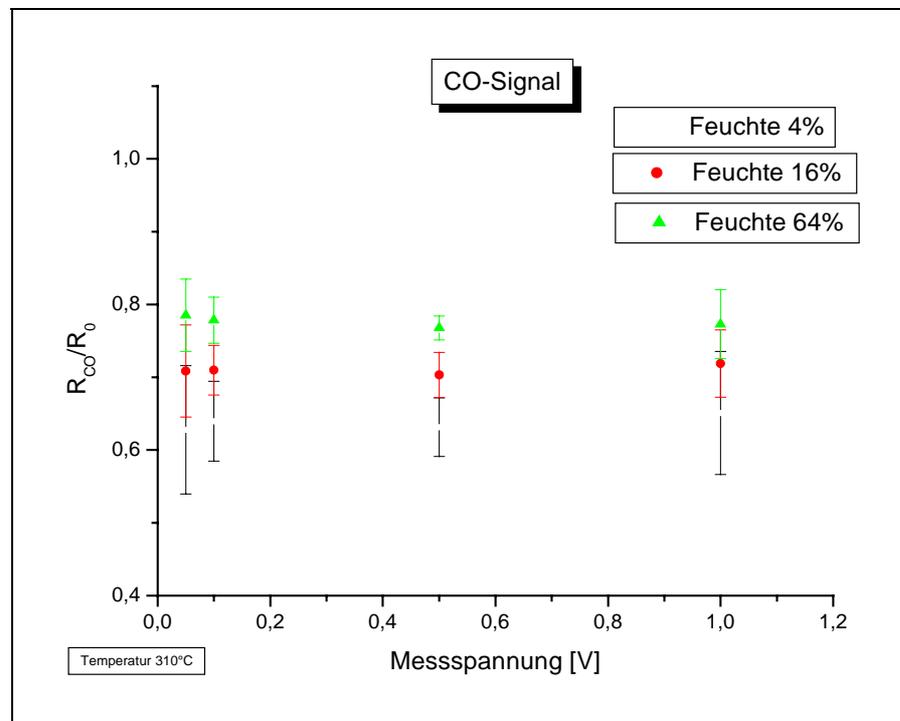


Abbildung 5-9: CO-Signal bei 5 ppm in Abhängigkeit der Messspannung für verschiedene Feuchten bei einer Temperatur von 240°C – Die Daten sind aus den Signalen von drei Sensoren mit jeweils zwei Messungen gemittelt.

5.2 Solpräparation

Bei der Präparation in der Perlmühle muss die Zusammensetzung des Sols genau eingehalten werden, da schon geringe Abweichungen die Konsistenz und somit die Mahl- und Dissolveigenschaften erheblich beeinflussen. Während des Mahlvorgangs muss das Sol ausreichend viskos sein, um ein Fließen des Mahlgutes zu gewährleisten. Eine zu hohe Viskosität kann jedoch dazu führen, dass ein Teil des Mahlgutes nur unzureichend von der Mahlscheibe mitgenommen wird, ein gleichmäßiges Mahlen des gesamten Mahlgutes ist so nicht möglich. Bei dünnflüssigem Mahlgut mit geringem SnO_2 -Anteil kann keine Auftrennung der Agglomerate und keine Zerkleinerung der Körner erreicht werden, da die Konzentration der Partikel zu gering ist.

Die Präparation des Sols in Wasser führt zur Agglomeratbildung von SnO_2 -Körnern (Abbildung 5-10). Mittels Laserbeugung analysierte Dichteverteilungen lassen Clustergrößen von $0,5 \mu\text{m}$ bis $20 \mu\text{m}$ erkennen. Die analysierten Korngrößen liegen unter 200 nm . Es wird daher von einer Agglomeratbildung im Sol ausgegangen. Um dies zu verhindern, muss beim Mahlen eine ausreichende Menge von Perlen vorhanden sein. Die Agglomerate müssen durch den andauernden Mahlvorgang aufgespalten werden.

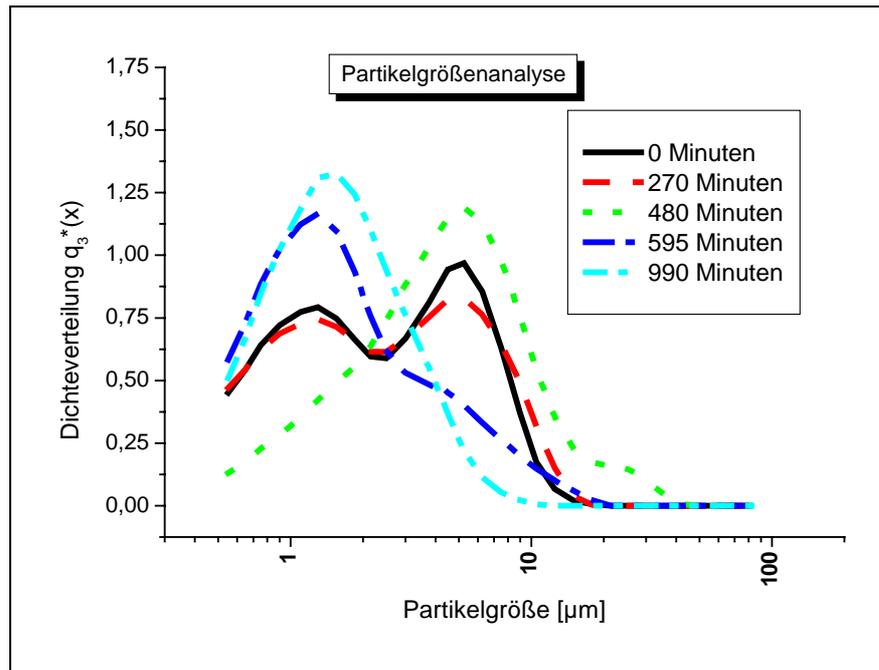


Abbildung 5-10: Partikelgrößenverteilung der Körner für verschieden lange Mahldauern

Durch die Zugabe von Tensiden kann die Agglomeratbildung verhindert werden. Dabei kommt es jedoch zur Schaumbildung im Sol, sodass der Fluss in der Mühle zusammenbricht und der Impulsübertrag auf die Körner nicht mehr gewährleistet wird. Alternativ kann die Entstehung von Agglomeraten auch durch die vermehrte Zugabe von Mahlperlen reduziert werden. Bei der Präparation in Wasser muss besonders auf die gleichmäßige Vermischung der Inhaltsstoffe im Mahlbecher geachtet werden.

Für erste Solpräparationen werden ein Gewichtsanteil SnO_2 -Pulver mit zwei Gewichtsanteilen destilliertem Wasser gemischt und zum Mahlen mit drei Gewichtsanteilen Perlen versetzt (Präparation A). Das so hergestellte Sol ist jedoch beim Mahlvorgang in der Mühle zu viskos. Es bildet sich kein so genannter Doghnut-Effekt, der eine gute Durchmischung des Sol gewährleisten soll.

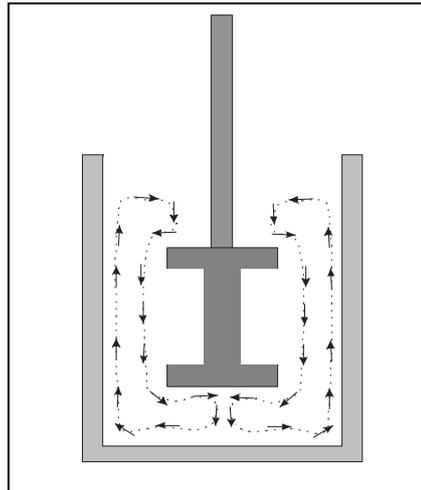


Abbildung 5-11: Doughnut-Effekt

Für anschließende Untersuchungen werden ein Gewichtsanteil SnO_2 mit einem Gewichtsanteil destilliertem Wasser vermischt. Die Perlenmenge wird im Verhältnis 1 : 1 in Bezug zum Volumen der so produzierten Mischung gestellt (Präparation B).

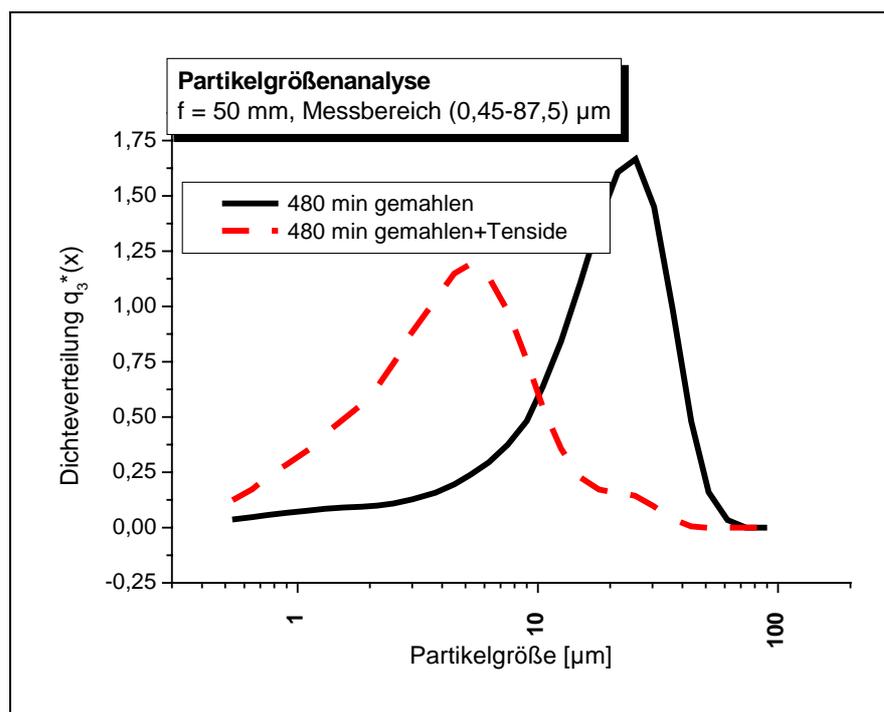


Abbildung 5-12: Abnahme der Agglomerate durch Zugabe von Tensiden

Die Verwendung von organischen Materialien als Dispersionsmittel setzt eine ausreichende Vernetzung des Pulvers mit dem Dispersionsmittel voraus. Auf Grund der hohen Viskosität der organischen Materialien ist der ausreichend lange Einsatz der

Dissolverscheibe aus diesem Grund besonders wichtig. Durch das Mahlen in der Mühle können Lösemittel ausdampfen; auf entsprechende Sicherheitsvorrichtungen, wie eine gute Be- und Entlüftung, ist zu achten. Für Untersuchungen mit organischem Dispersionsmittel werden zu jeweils einem Volumenanteil SnO₂-Pulver und Dispersionsmittel inklusive eingesetztem Lösemittel zwei Volumenanteile Mahlperlen hinzugefügt. Das hergestellte Sol besitzt eine quarkähnliche Substanz. Die Verwendung von Lösemitteln mit hohem Dampfdruck und die unterbundene Sedimentation des SnO₂ ergibt eine gute Lagerfähigkeit des präparierten Sols.

5.2.1 Morphologie der Oberfläche

Bei der Präparation der Sensoren mit wässrigen Solen kommt es sporadisch zur Rissbildung in der Wirkschicht (Abbildung 5-13, Abbildung 5-32, Abbildung 5-33). Durch die Verwendung organischer Dispersionsmittel wird die Rissbildung deutlich reduziert (Abbildung 5-14, Abbildung 5-15, Abbildung 5-16). Durch das langsame Ausdampfen der Lösemittel aus der Schicht wird die Gefahr der Rissbildung deutlich vermindert, sodass Lösemittel mit hohen Dampfdrücken zu bevorzugen sind. Beim Tempern muss durch entsprechend langes Heizen der Substrate unterhalb der Siedetemperatur eine vollständige Verdampfung des Lösemittels gewährleistet werden, um Einschlüsse in der Wirkschicht zu verhindern.



Abbildung 5-13: Rissbildung auf Siliziumwavern bei der Verwendung von wässrigen Solen, aufgenommen mit einem Lichtmikroskop bei 200facher Vergrößerung.

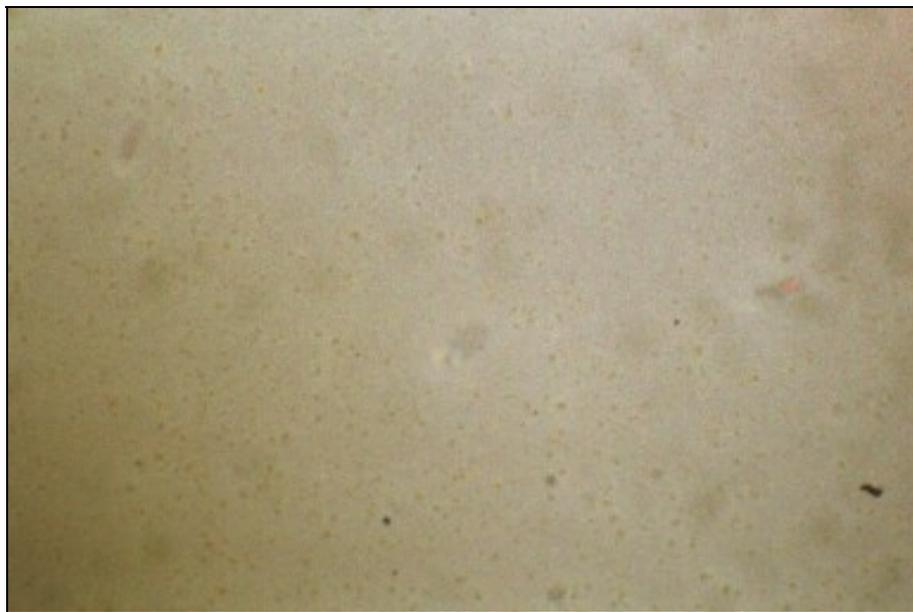


Abbildung 5-14: SnO₂-Schicht auf Siliziumwavern bei der Verwendung von Dispersionsmittel auf Lösemittelbasis, aufgenommen mit einem Lichtmikroskop bei 200facher Vergrößerung – Man erkennt Einschlüsse in der Wirkschicht.

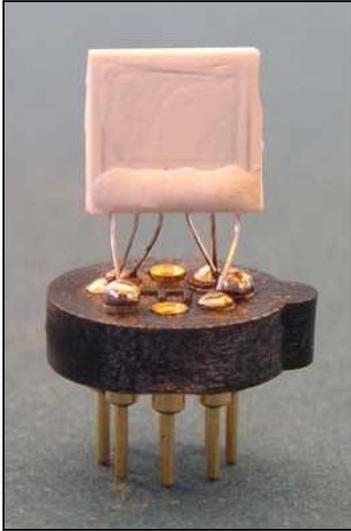


Abbildung 5-15: Heraeus-Substrat, präpariert mit organischem Sol



Abbildung 5-16: UST-Substrat, präpariert mit organischem Sol

Sensoren, die mit organischem Sol präpariert werden, zeigen eine homogene Oberfläche (Abbildung 5-17, Abbildung 5-18). Die Körner sind gleichmäßig verteilt, es finden sich keine Bereiche mit verschiedener Konzentration der Körner.

Die Anzahl kleiner Körner wird durch das Mahlen des Sols in der Perlmühle deutlich erhöht (vergleiche Kapitel 5.2.2), was in einer nochmals verbesserte Homogenität der Oberfläche resultiert. Gemahlene Sole zeichnen sich neben ihrer Homogenität durch die Ausbildung einer Vielzahl von Poren aus, die Wirkschicht ist hochporös. Der Durchmesser liegt im Bereich 10 nm bis 100 nm (Abbildung 5-19, Abbildung 5-20). Bei ungemahlene Solen dagegen ergibt sich eine dichte Oberfläche mit wenigen tiefen Poren mit großen Porendurchmessern (Abbildung 5-17).

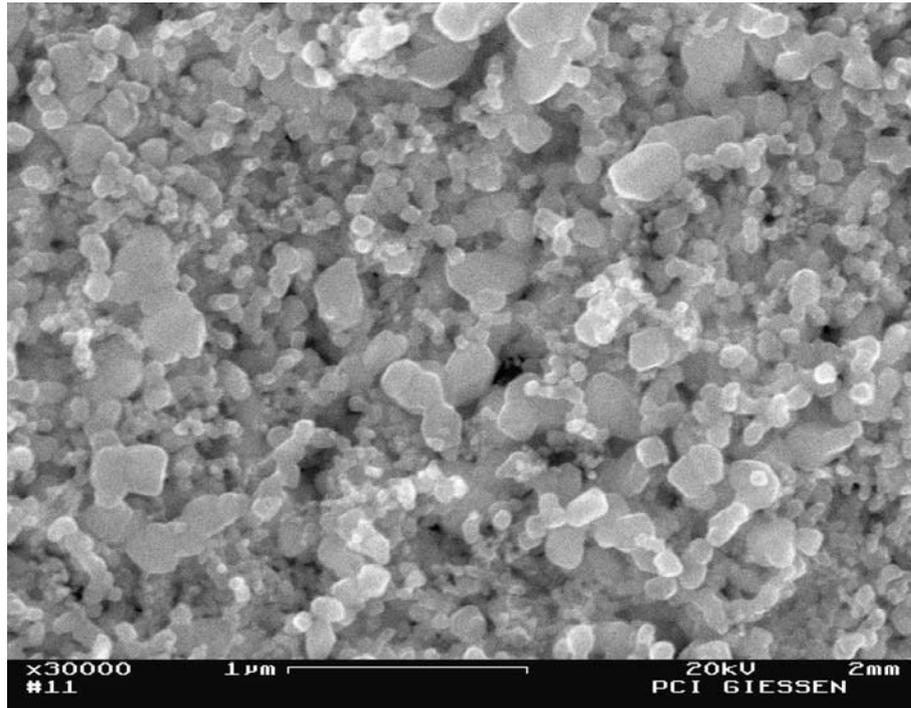


Abbildung 5-17: REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert in organischem Dispersionsmittel – Es bildet sich eine homogene Oberfläche.

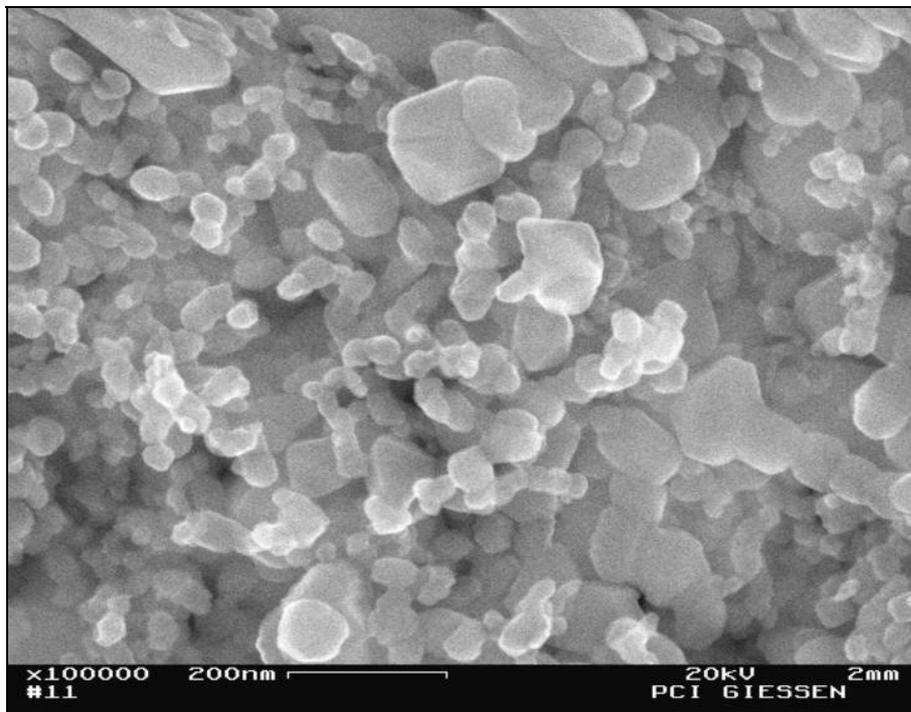


Abbildung 5-18: REM-Aufnahme mit 100.000facher Vergrößerung – wie Abbildung zuvor

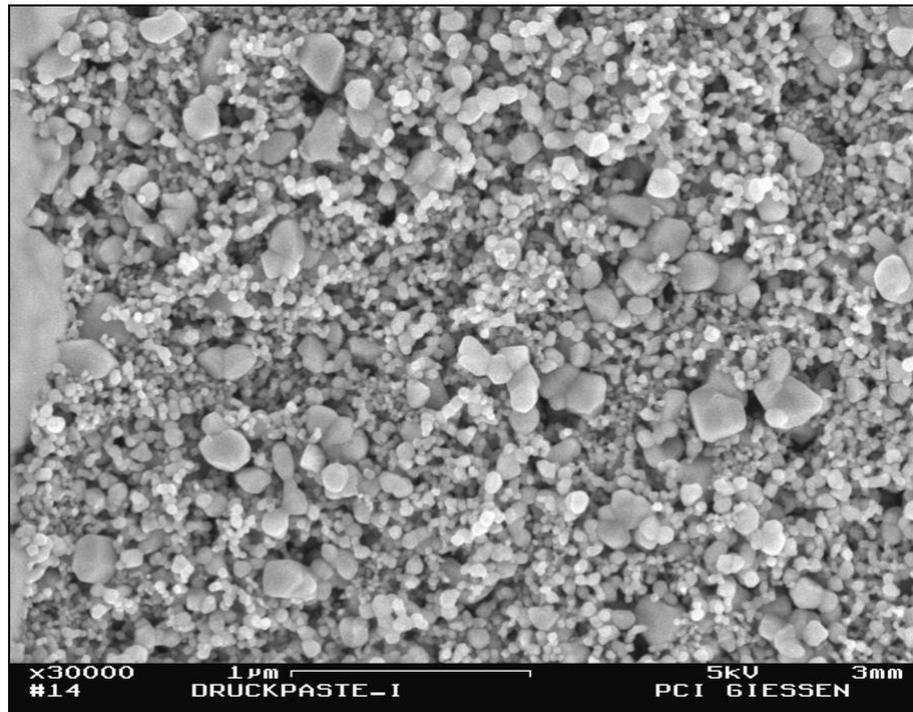


Abbildung 5-19: REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert in organischem Dispersionsmittel 120 Minuten gemahlen – Es bildet sich eine homogene Oberfläche mit einer Vielzahl kleiner Körner und Poren.

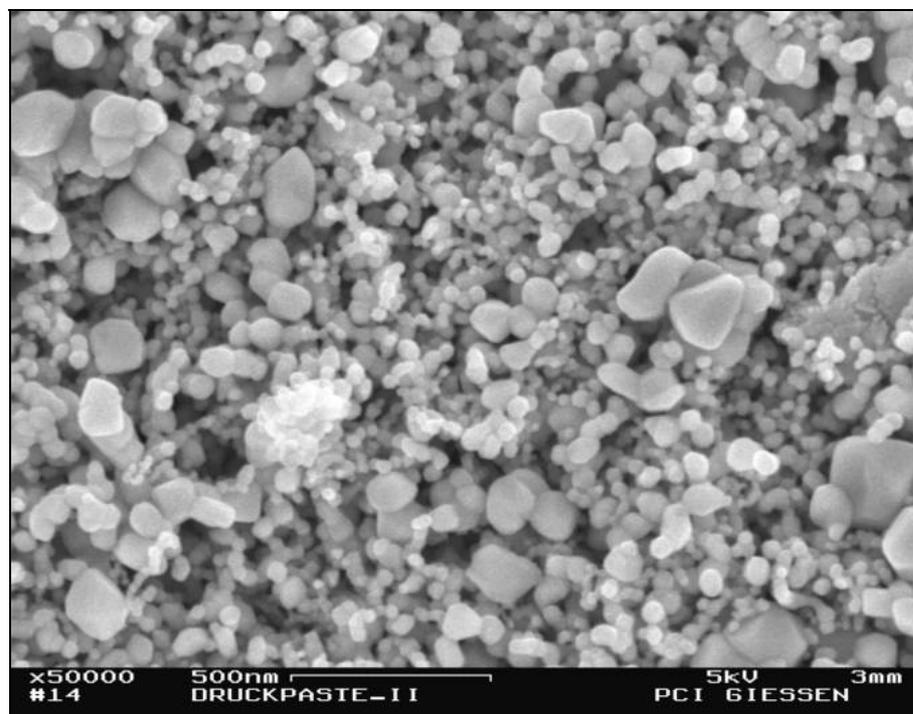


Abbildung 5-20: REM-Aufnahme mit 50.000facher Vergrößerung – wie Abbildung zuvor

Sole, die in wässrigem Sol präpariert werden, besitzen durch die Agglomeratbildung tiefe Täler und kammartige Spitzen an der Oberfläche (Abbildung 5-22). Es bilden sich große Makroporen mit Durchmessern bis zu 500 nm sowie einzelne stark versinterte Bereiche. Die Zugabe von Tensiden direkt vor der Präparation ermöglicht ein teilweises Aufbrechen der Agglomerate. Bei diesem Verfahren entstehen jedoch vermehrt Risse in der Wirkschicht (Abbildung 5-21). Wegen der so unterbrochenen Schichten können diese Sensoren nicht verwendet werden.

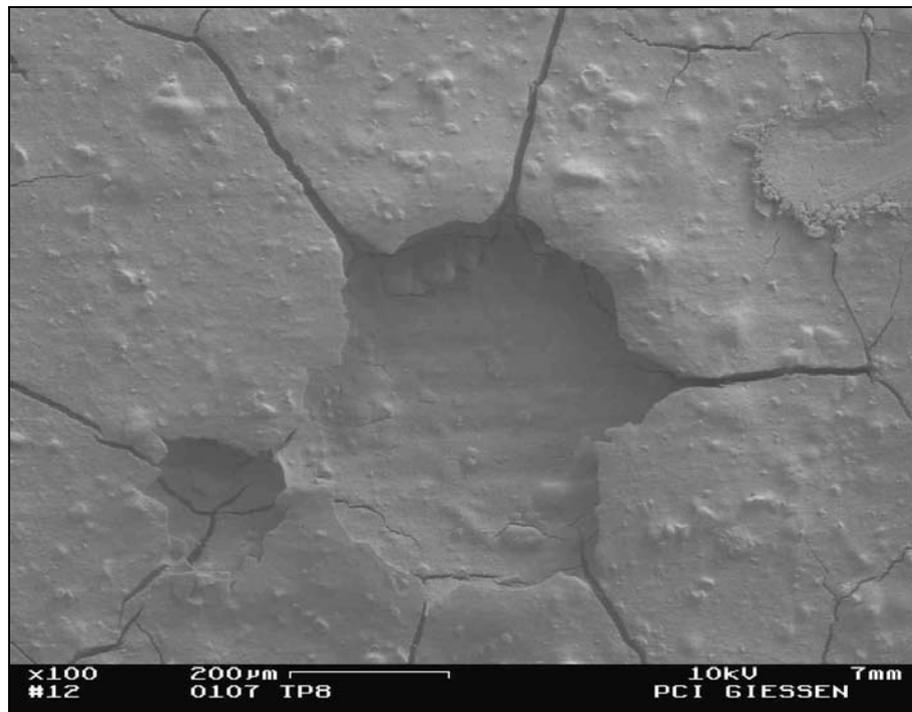


Abbildung 5-21: REM-Aufnahme mit 100facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit in Wasser gemahlenem und mit Tensiden versetztem Sol – durch diese Zugabe bildet sich Schaum, Luftschlüsse und Risse entstehen.

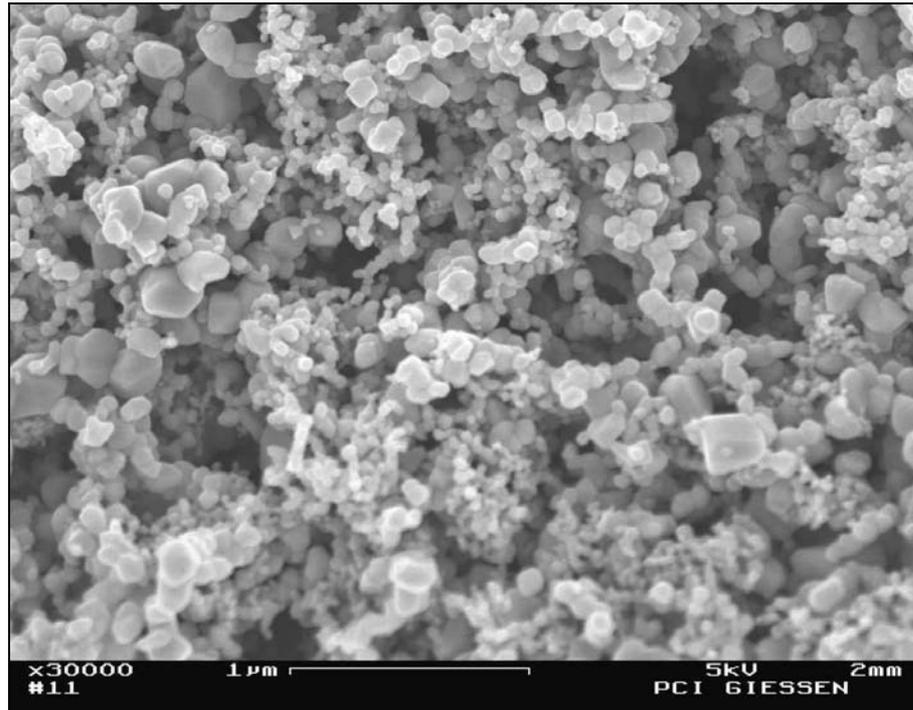


Abbildung 5-22: REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit wässrigem Sol – Es zeigen sich große Poren und kammartige Spitzen in der Oberfläche

Durch das Mahlen des SnO_2 -Pulvers in wässrigen Solen ändern sich die Oberflächeneigenschaften der Sensoren. Nach einer Mahldauer von 30 Minuten ergibt sich eine raue und inhomogene Oberfläche, was wieder auf die Bildung von Agglomeraten zurückgeführt wird (Abbildung 5-23). Andauerndes Mahlen des Sols ermöglicht das Aufbrechen der Agglomerate. Nach einer Mahldauer von 120 Minuten ist eine wesentliche Verbesserung der Schicht feststellbar. Die Poren sind kleiner und weniger tief (

Abbildung 5-24). Durch eine Mahldauer von 480 Minuten ergibt sich eine homogene Oberfläche ohne tiefe große Poren (Abbildung 5-25). Noch längeres Mahlen kann keine weitere Verbesserung der Schicht erzielen, nach 660 Minuten zeigen die Wirkschichten starke Versinterungen zwischen den Körnern (Abbildung 5-26).

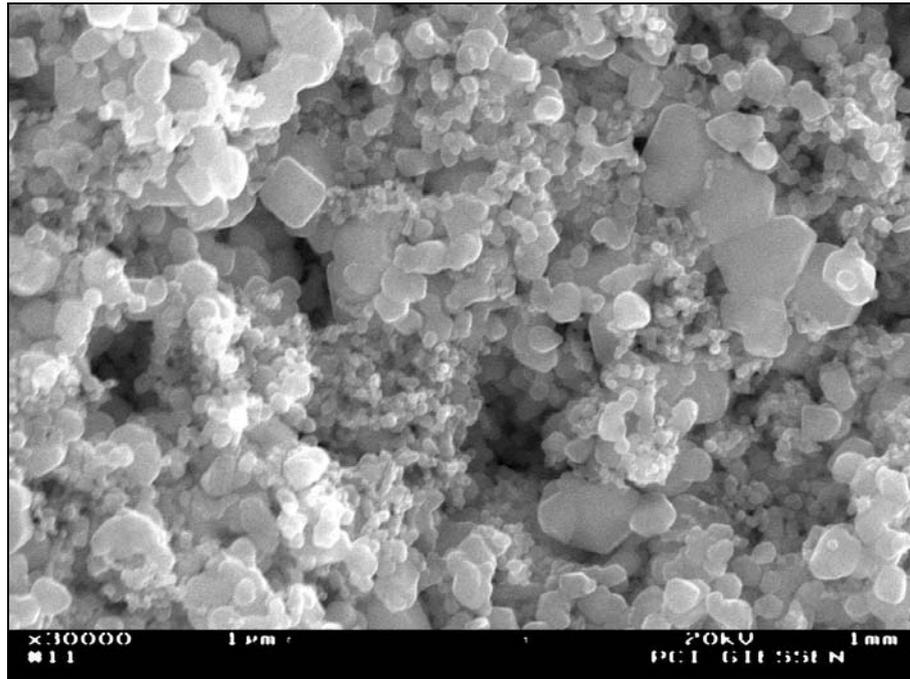


Abbildung 5-23: REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit 30 Minuten in Wasser gemahlenem Sol – Es zeigen sich große Poren und kammartige Spitzen in der Oberfläche. Dieses wird durch die Agglomeratbildung beim Mahlen in der Perlmühle verursacht

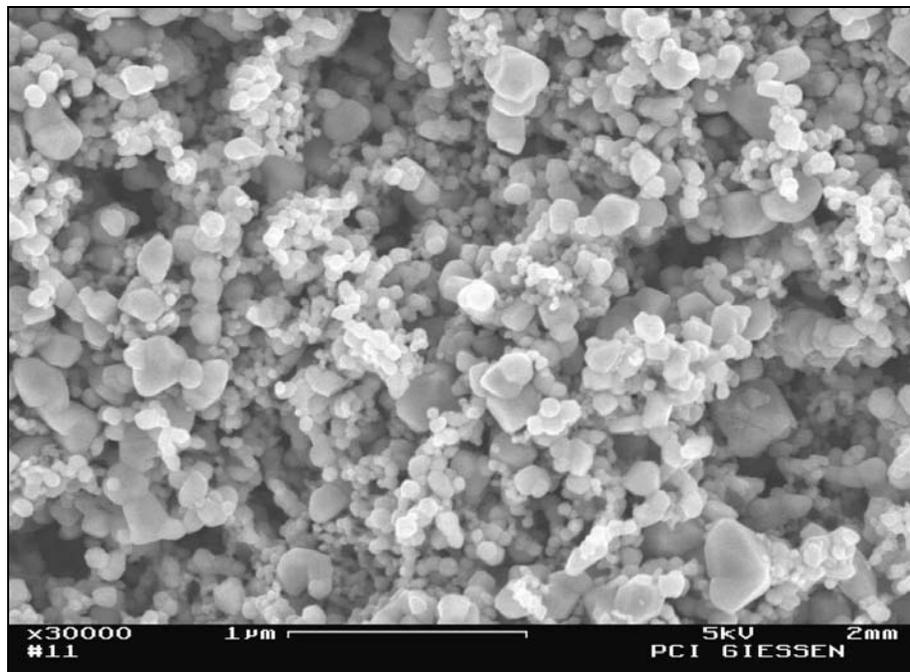


Abbildung 5-24: REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit 120 Minuten in Wasser gemahlenem Sol – Die Oberfläche ist homogener und gleichmäßiger. Es zeigen sich deutlich weniger versinterte Bereiche.

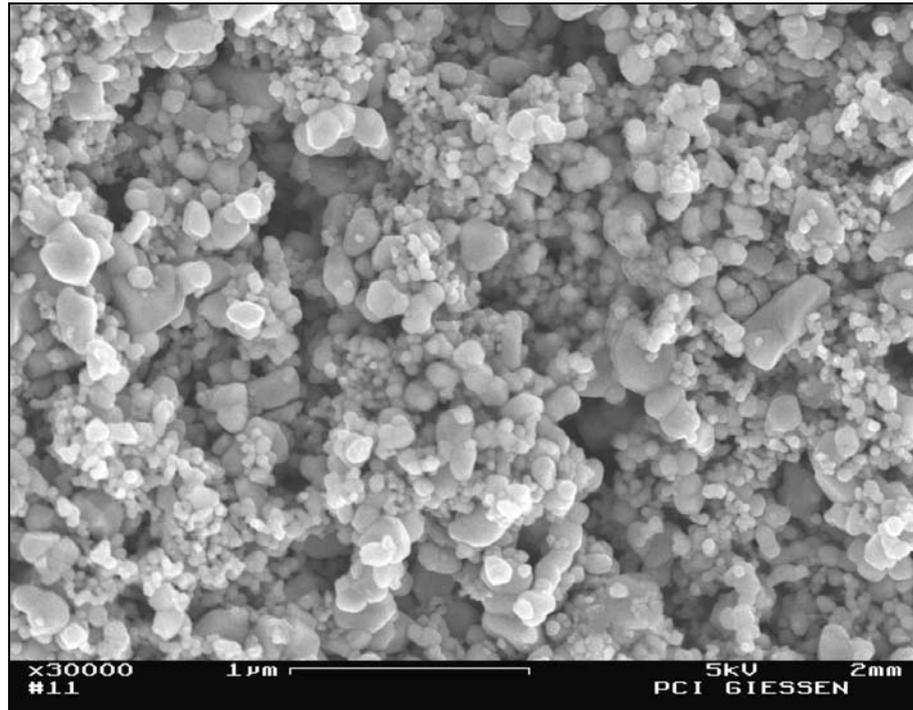


Abbildung 5-25: REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit 480 Minuten in Wasser gemahlenem Sol – Die Oberfläche ist homogen, die Verteilung der Körner gleichmäßig.

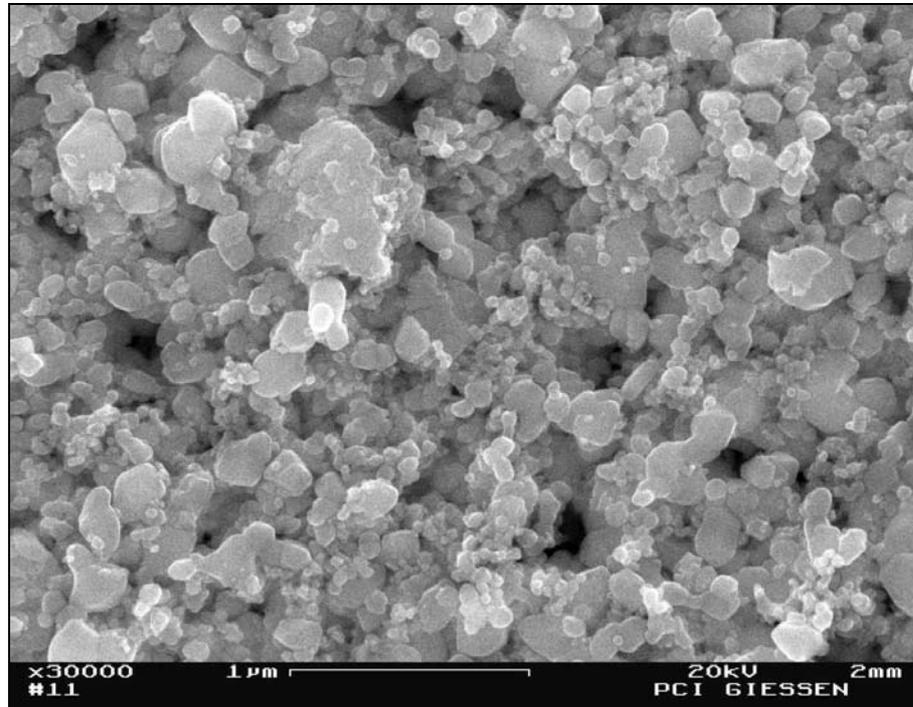


Abbildung 5-26: REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit 660 Minuten in Wasser gemahlenem Sol – Es zeigen sich Bereiche mit starker Versinterung sowie einer Vielzahl kleiner Körner um die Versinterungen.

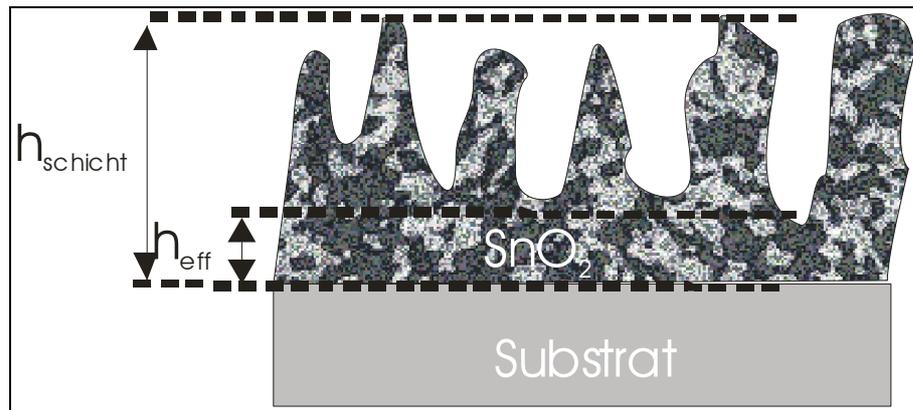


Abbildung 5-27: Schematischer Schnitt durch einen Sensor mit unebener Oberfläche – Der Ladungstransport erfolgt im Wesentlichen im Bereich der effektiven Höhe der Schicht.

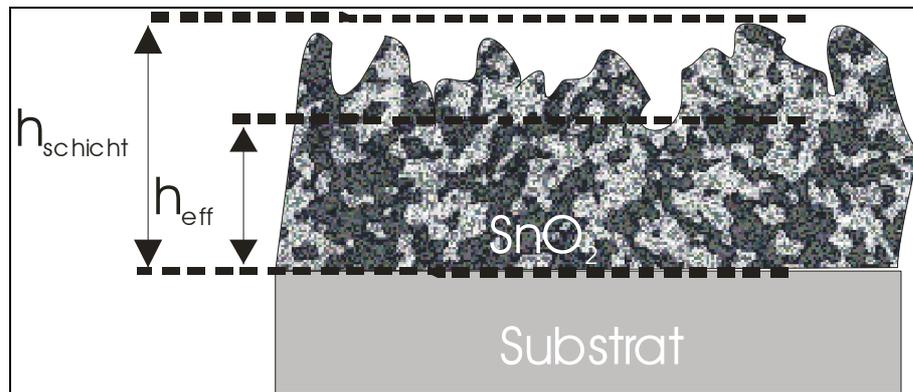


Abbildung 5-28: Schematischer Schnitt durch einen Sensor mit ebener Oberfläche – Durch die gleichmäßige Schicht tragen mehr Adsorptionsplätze zur Widerstandsänderung bei.

5.2.2 Korngrößen

Für Untersuchungen mittels TEM wird die Wirkschicht von den Sensoren entfernt und in das TEM eingebracht. Auf Grund der Betrachtung in Transmission muss von den Umrissen der Probe auf deren Eigenschaften rückgeschlossen werden. Die Aufnahmen zeigen unterschiedlich große Pakete, deren Umrisse auf Ansammlungen von Einzelkörnern schließen lassen.

Art	Größe [nm]
Einzelkorn	49
Einzelkorn	133
Einzelkorn	206
Einzelkorn	208
Ansammlung	2500
Ansammlung	2688
Ansammlung	4301

Tabelle 5-1: Größe der in Transmission gemessenen Körner

Anschließend werden REM-Aufnahmen für Morphologieuntersuchungen herangezogen. Diese Bilder zeigen die Oberfläche der Sensoren. Eine Auswertung der Korngrößen mit Bildverarbeitungsprogrammen scheitert jedoch am geringen Kontrast zwischen zwei Körnern. Ansammlungen von Körnern oder Schatten in der Schicht werden als ein Korn interpretiert. Die Morphologieuntersuchungen erfolgen daher optisch. Dazu werden die Bilder mit 30000facher Vergrößerung ausgedruckt. Mittels einer Schablone werden die Körner dann klassifiziert und gezählt.

Größe	Klasse
< 37 nm	1
< 75 nm	2
< 112 nm	3
< 149 nm	4
< 187 nm	5
> 187 nm	6

Tabelle 5-2: Klassifizierung der Körner

Beim Mahlen des SnO₂-Pulvers in organischem Dispersionsmittel steigt der Anteil der Körner aus Klasse 1 von knapp 50% auf über 85%. Die Anzahl der Körner aus Klasse 3 oder höher kann signifikant gesenkt werden (Abbildung 5-29).

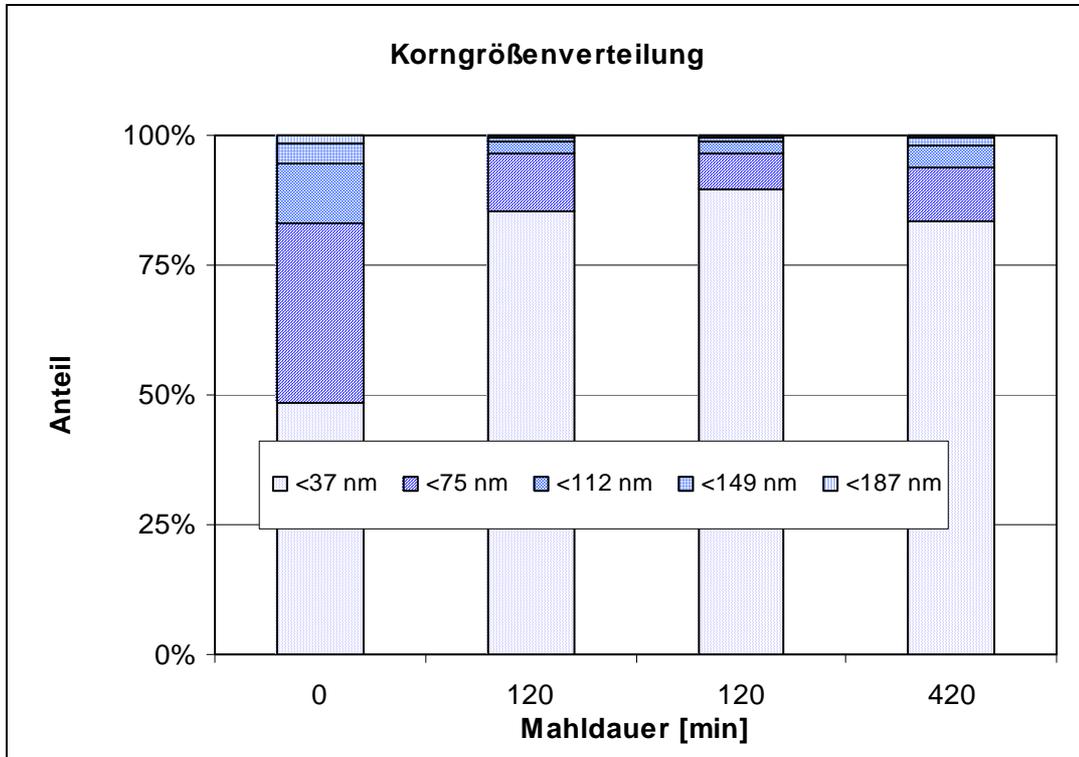


Abbildung 5-29: Korngrößenverteilung in der Wirkschicht bei in organischem Dispersionsmittel gemahlenen Solen

Für weitere Untersuchungen werden die Proben mit 120 Minuten gemahlenem Sol bei 100 000facher Vergrößerung analysiert. Die Körner der so untersuchten Wirkschichten sind zum großen Teil kleiner als 50 nm. Korngrößen zwischen 20 nm und 40 nm besitzen den größten Anteil an der Gesamtverteilung und bei denen über 60 nm liegt der Anteil der jeweiligen Größe unter 5% (Abbildung 5-30).

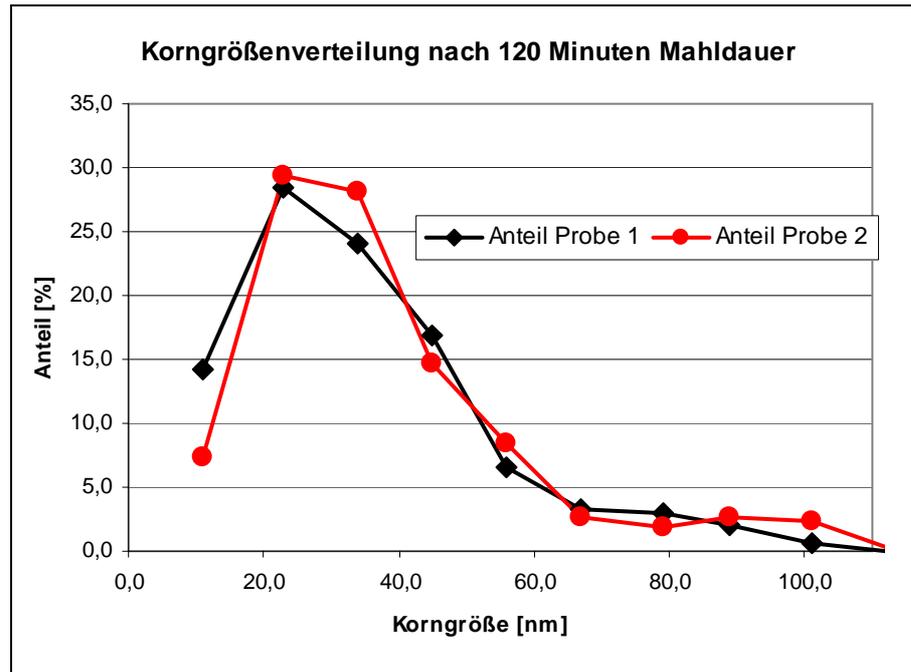


Abbildung 5-30: Korngrößenverteilung bei 120 Minuten in organischem Dispersionsmittel gemahlenem Sol

In Wasser präparierte Sole besitzen für Mahldauern zwischen 120 und 480 Minuten einen ansteigenden Anteil von Körnern der Klasse 2. Darüber hinaus nimmt der Anteil der Körner der Klasse 1 wieder zu. Die Sensoren zeigen hier eine dichte Packung der Körner. Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse lässt sich kein sicherer Zusammenhang zwischen Mahldauer und Korngröße bei der Verwendung von Wasser als Dispersionsmittel feststellen.

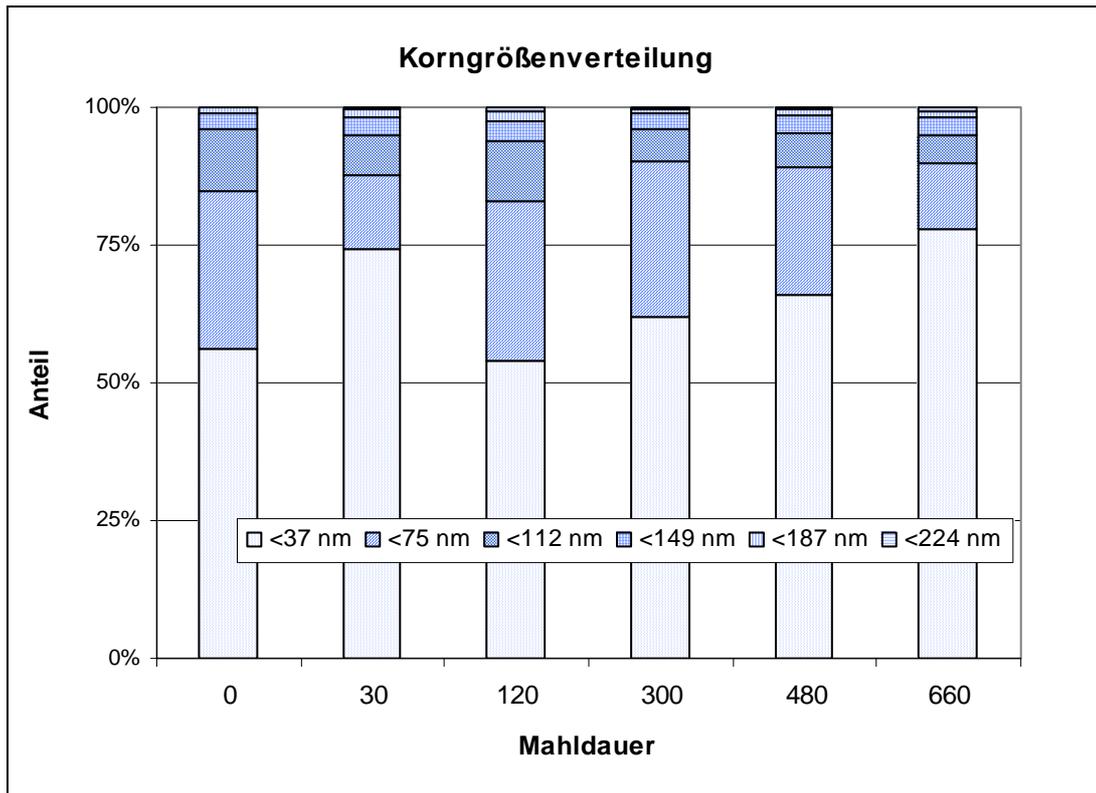


Abbildung 5-31: Korngrößenverteilung in der Wirkschicht bei in organischem Dispersionsmittel gemahlene Solen

5.2.3 EDX-Untersuchungen

Auf UST-Substraten präparierte Sensoren werden mittels EDX-Verfahren auf Verunreinigungen hin untersucht. Die ausgewählten Sensoren sind unterschiedlich lange mit Wasser oder organischem Dispersionsmittel gemahlen. Für die Analyse wird durch den zur Verfügung stehenden Elektronenstrahl nur ein Ausschnitt der Oberfläche analysiert. Da so nicht die komplette Wirkschicht betrachtet werden kann, lassen die Untersuchungen je nach Beschaffenheit des Ausschnitts Änderungen in der Zusammensetzung der Schicht vermuten.

Die Analyse des 480 Minuten in Wasser gemahlene Sols zeigt keine detektierbaren Verunreinigungen, die durch das Mahlen des Sols entstanden sein könnten. Mögliche Verunreinigungen vom Edelstahlbecher sind Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt sowie von den Perlen Zirkon oder Cer. Die EDX-Analysen der 660 Minuten in Wasser sowie des 420 Minuten in organischem Material gemahlene Sole weisen Spuren von Zirkon in der Wirkschicht nach. Der nachgewiesene Stickstoff auf der Probe 0107 TP8 ist wie der Kohlenstoff eine Verunreinigung der Probe, deren Herkunft nicht bekannt ist.

Sensor	0107 TP4	30311	30311	0107 TP8	25.03.	25.03.	020625 ESL
Mahldauer	120	120	120	400	480	660	420
Dispersionsmittel	Wasser	Organisch	Organisch	Wasser	Wasser	Wasser	Organisch
Element	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Sn	34,84	30,38	29,56	29,58	19,06	25,73	29,44
O	63,79	69,62	70,44	67,37	59,46	73,47	70,28
C					6,4		
Zr	1,38			3,04		0,85	0,47
N					15,17		
Σ Ni, Fe, Cr						0,04	0,07
Summe Verunreinigungen	1,38	0	0	3,04	21,57	0,89	0,21

Tabelle 5-3: Daten der EDX-Analyse verschiedener Sensoren

5.3 Sensorpräparation

5.3.1 Suspensionsverfahren

Das Suspensionsverfahren hat sich als ein unkompliziertes Verfahren zur Präparation im Labormaßstab herausgestellt. Die Menge des aufzubringenden Materials wird durch das Volumen und die Verdünnung des Sols bestimmt. Beim Auftragen mittels einer Mikropipette muss das Sol ausreichend viskos sein, bei zu hohen Verdünnungen ist die Aufbringung von genügend Material jedoch nicht gewährleistet. Die ungleichmäßige und schlecht einstellbare Schichtdicke sind Schwachpunkte dieses Verfahrens.

Auf Grund der Unlöslichkeit von SnO_2 in Wasser variiert die Menge des aufgebrachtene SnO_2 beim Suspensionsverfahren. Das in Wasser suspendierte SnO_2 sedimentiert schnell. Beim Einfüllen in die Pipette kann durch Schütteln des SnO_2 – Wasser – Gemisches eine annähernd gleichmäßige Menge SnO_2 gewährleistet werden. Es kommt jedoch zu Präparationen, bei denen dieses nicht gelingt. Zu viel Material auf dem Substrat kommt es beim Tempern vermehrt zu Rissen in der Wirkschicht (Abbildung 5-32). Die Tropfenbildung auf dem Substrat kann zu einer ungleichmäßigen Verteilung des SnO_2 führen (Abbildung 5-33).

Zur Aufbringung der Sole mit organischen Dispersionsmitteln durch das Suspensionsverfahren müssen diese durch geeignete Lösemittel verdünnt werden. Die

so präparierte Schicht ist gleichmäßig, die Schichtdicken variieren jedoch teilweise auch. In Abhängigkeit des Dispersionsmittels hat sich eine Verdünnung von einem Teil SnO_2 zu fünf bis zehn Teilen Dispersion- und Lösemittel als geeignete Verdünnung ergeben.

Bei der Präparation mit dem Suspensionsverfahren variieren die sensitiven Eigenschaften der so hergestellten Sensoren. Die Grundwiderstände der Sensoren können in Einzelfällen um eine Größenordnung abweichen, insbesondere bei der Präparation der Sensoren mit wässrigen Solen (Abbildung 5-42).

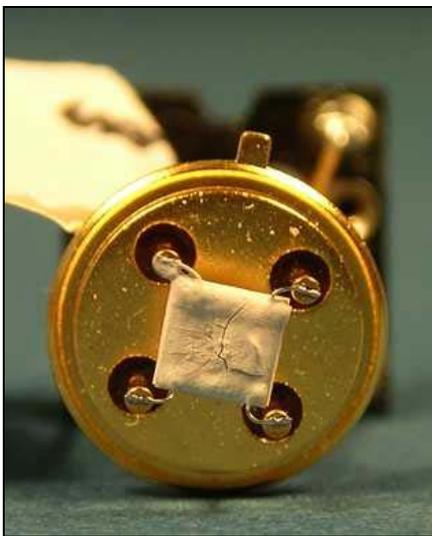


Abbildung 5-32: UST-Substrat, präpariert mit wässrigem Sol – Rissbildung

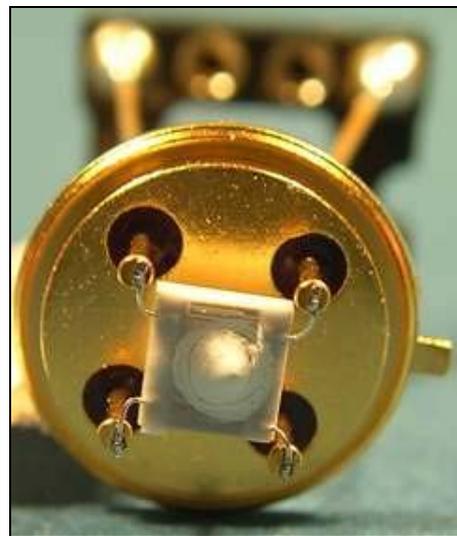


Abbildung 5-33: UST-Substrat, präpariert mit wässrigem Sol – Ein Tropfen auf der Oberfläche führt zu einer ungleichmäßigen Wirkschicht

5.3.2 Druckverfahren

Die hergestellten Sole werden mittels Siebdruck auf die durch Vakuum fixierten Substrate gedruckt. Es muss eine ausreichende Menge des Sols zum Fluten des Siebs aufgebracht werden. Überschüssiges Material kann eventuell wieder verwendet werden. Mit zunehmender Viskosität muss die die Rakelgeschwindigkeit beim Flut- und Druckvorgang vermindert werden, um einen durchgehenden Film auf dem Sieb sicherzustellen. Die aufgetragenen Wirkschichten besitzen eine gleichmäßige Struktur.

Der Absprung des Siebs bewirkt eine Erhöhung der Wirkschicht an den Rändern. Die realisierten Dicken der Wirkschichten liegen zwischen $8\ \mu\text{m}$ und $12\ \mu\text{m}$.

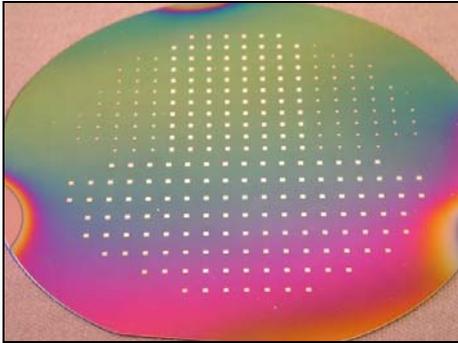


Abbildung 5-34: Gedruckte SnO_2 -Schichten auf SiO_2 -Waver

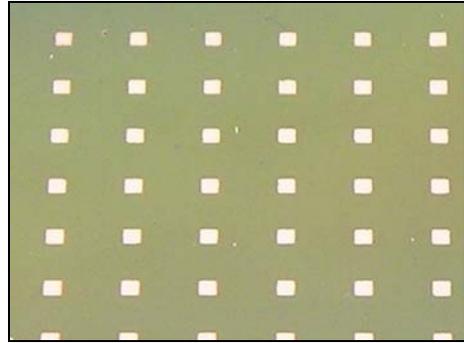


Abbildung 5-35: Detailaufnahme, die bedruckten Flächen betragen etwa $600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$.

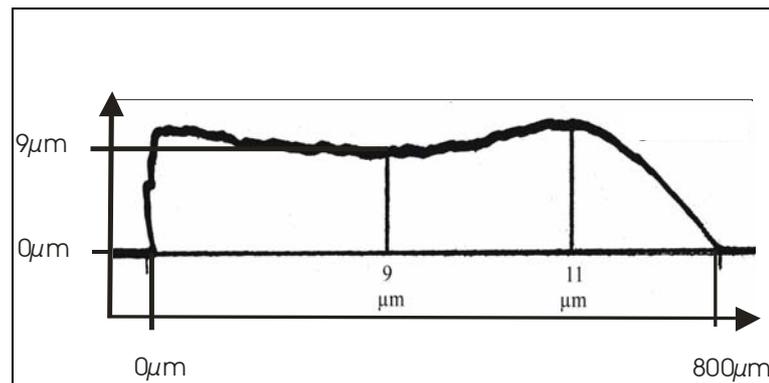


Abbildung 5-36: Höhenprofil der Wirkschichten auf dem Siliziumwaver

Das entwickelte Sol wird im Institut für Werkstoffwissenschaften der RWTH Aachen mittels Maskendruck auf Membransubstrate aufgebracht. Bei einer Lackmaskierung von $15\ \mu\text{m}$ werden Schichtdicken von $5\ \mu\text{m}$ realisiert. Die Überhöhung an den Rändern der Schichten ist hier erheblich geringer als beim Siebdruck.

Beim Entfernen der Maske muss darauf geachtet werden, dass das verwendete Lösemittel die Wirkschichten nicht angreift. Für die eingesetzten SnO_2 Sensoren wird Aceton zum Lösen der Maske genutzt. Untersuchungen haben gezeigt, dass kurze Acetonspülzeiten die gassensitiven Eigenschaften der Sensoren nicht beeinflussen.

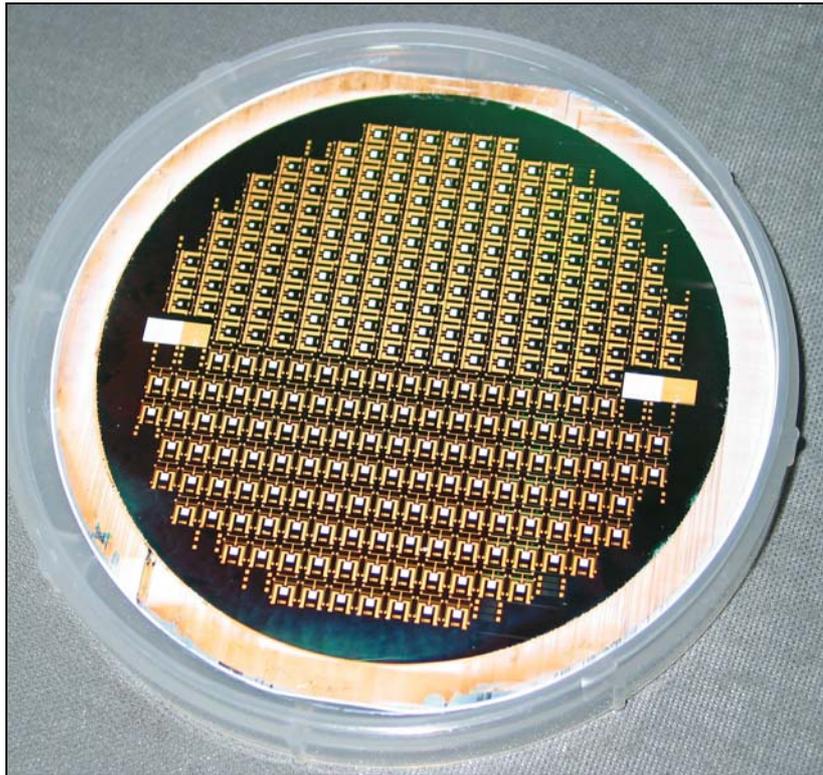


Abbildung 5-37: Mittels Maskendruck präparierter Siliziumwaver mit unterschiedlichen Sensorlayouts

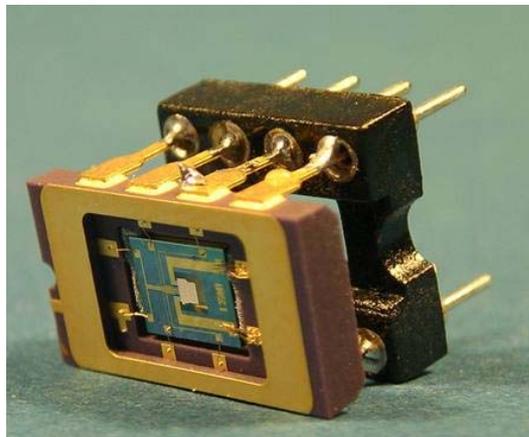


Abbildung 5-38: Vereinzelter und kontaktierter Sensor

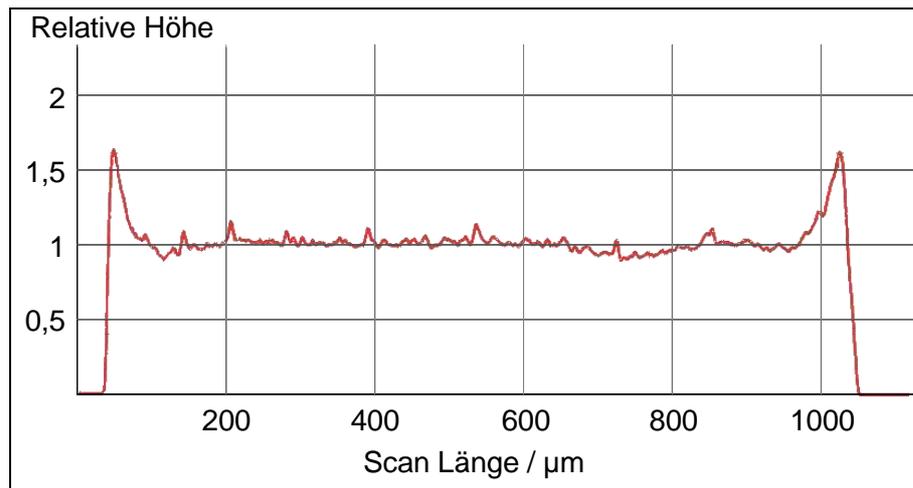


Abbildung 5-39: Querschnitt bzgl. Rakelrichtung – Die Schichten sind an den Ränder erhöht, man spricht von einer Überhöhung.

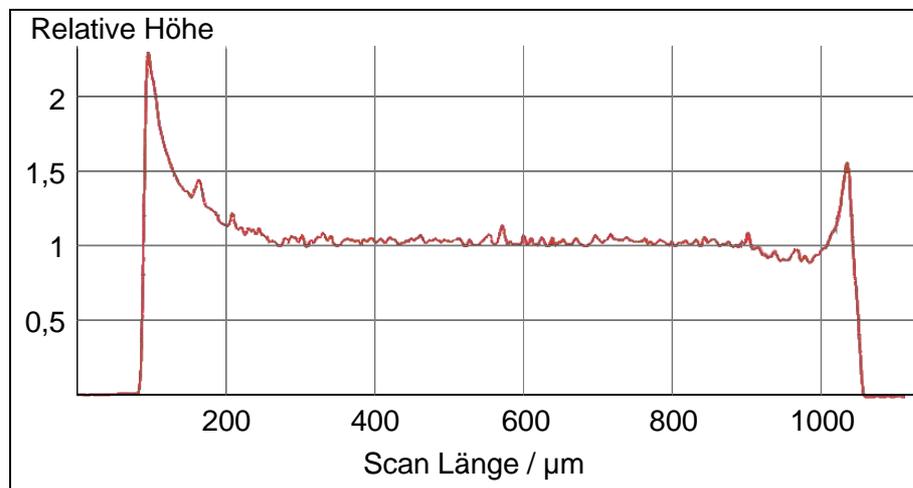


Abbildung 5-40: Längsschnitt bzgl. Rakelrichtung

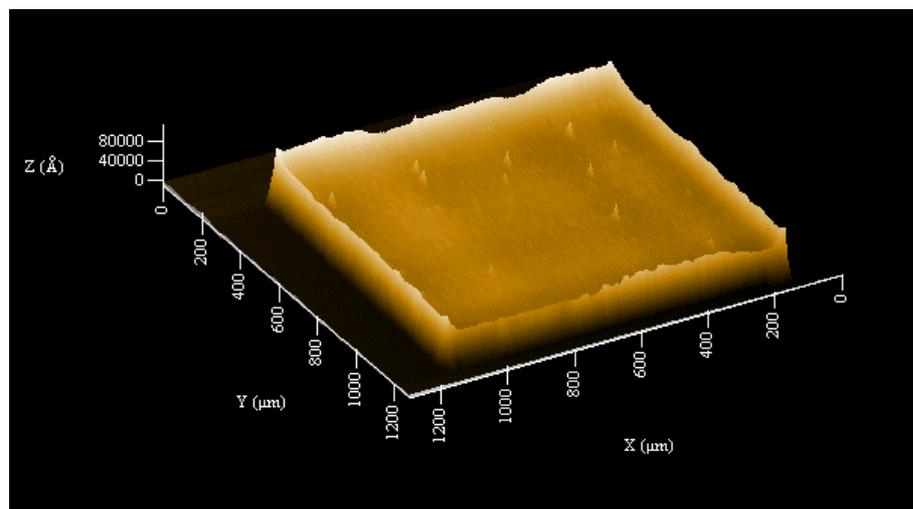


Abbildung 5-41: Dreidimensionales Höhenprofil eines am IWE mit dem hier hergestellten Sol gedruckten Sensors

5.3.3 Temperprozess

Beim Tempern der Sensoren muss durch ein langsames Aufheizen gewährleistet werden, dass das Dispersionmittel entweichen kann. Zu schnelles Aufheizen kann zu einem Kochen des Sols auf der Wirkschicht führen. Hierbei wird das SnO_2 von der Oberfläche abgetragen.

5.4 Sensitive Eigenschaften

Um den Einfluss der Solpräparation und die Abhängigkeit des Sensorsignals von der Mahldauer zu untersuchen, werden die hergestellten Sole auf Aluminiumsubstrate der Firma UST mit dem Suspensionsverfahren aufgebracht. Die Messungen werden, sofern nicht anders angegeben, bei 0,5V Messspannung und 50% relativer Feuchte durchgeführt. Zur Kontrolle der Temperatur erfolgen Pyrometermessungen.

5.4.1 Grundwiderstand

Die untersuchten Sensoren zeigen eine Abhängigkeit des Grundwiderstandes von der Mahldauer des Sols (vergleiche Kapitel 4.5.4). Zur Darstellung wird der Grundwiderstand, falls nicht explizit angegeben, bei 50% relativer Feuchte betrachtet.

Bei der Solpräparation mit Wasser als Dispersionsmittel variieren die Grundwiderstände der Sensoren sowohl zwischen den Präparationen als auch zwischen mehreren Sensoren einer Charge. Die auftretenden Widerstände liegen zwischen einigen wenigen $\text{k}\Omega$ und $\text{M}\Omega$. Ihre Analyse in Abhängigkeit zur Mahldauer zeigt bei allen präparierten Chargen einen höheren Grundwiderstand bei kurz gemahlten gegenüber ungemahlten und gemischten Solen. Mit der Fortsetzung des Mahlvorgangs sinken die Grundwiderstände, ihre Streubreite nimmt ab (Abbildung 5-42).

Die Unterschiede im Verlauf der Grundwiderstände bei den einzelnen Präparationsdaten ergeben sich durch minimale Variationen beim Mahlen in der Perlmühle. Bei den in Abbildung 5-42 dargestellten Grundwiderständen wurden geringe Mengen Wasser zwischen 120 Minuten und 480 Minuten Mahldauer hinzugegeben, um eine ausreichende Viskosität sicherzustellen. Der Grundwiderstand zeigt in diesem Bereich keine signifikanten Änderungen. Die Streubreite der Grundwiderstände verringert sich jedoch deutlich. Der Grundwiderstand steigt mit weiter zunehmender Mahldauer.

Der Zusammenhang zwischen Mahldauer und Grundwiderstand ist abhängig von der Konsistenz des Sols. Während in Abbildung 5-42 das Gewichtsverhältnis von SnO₂-Pulver zu destilliertem Wasser 1 : 2 beträgt (Präparation A), zeigen Abbildung 5-43 und Abbildung 5-44 die Ergebnisse bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 (Präparation B). Hier ergibt sich eine deutliche Widerstandserhöhung bei einer Mahldauer ab 200 Minuten. Die Variation der Grundwiderstände bei Sensoren mit einer Mahldauer zwischen 20 Minuten und 30 Minuten lassen auf eine Agglomeratbildung in den Solen und damit auch in den entstehenden Schichten schließen.

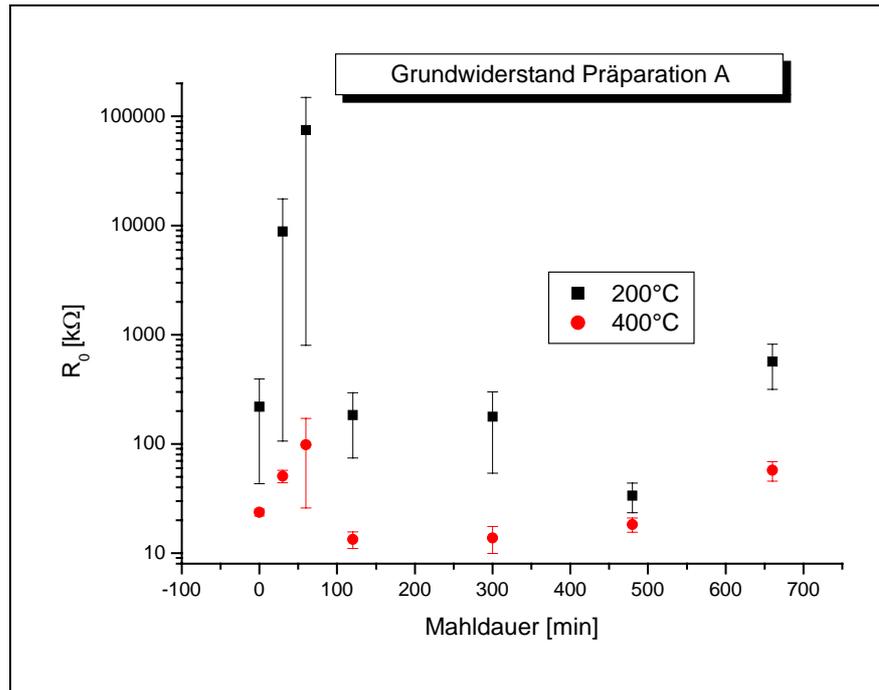


Abbildung 5-42: Grundwiderstand R_0 von Sensoren, präpariert in wässrigen Solen bei 50% Feuchte in Abhängigkeit der Mahldauer für 200°C und 400°C – Der Grundwiderstand steigt bei kurzen und sehr langen Mahldauern, die Streuung bei Mahldauern bis 60 Minuten ist sehr hoch. Die Mittelwerte werden über die Widerstände von drei Sensoren mit bis zu fünf Messungen errechnet.

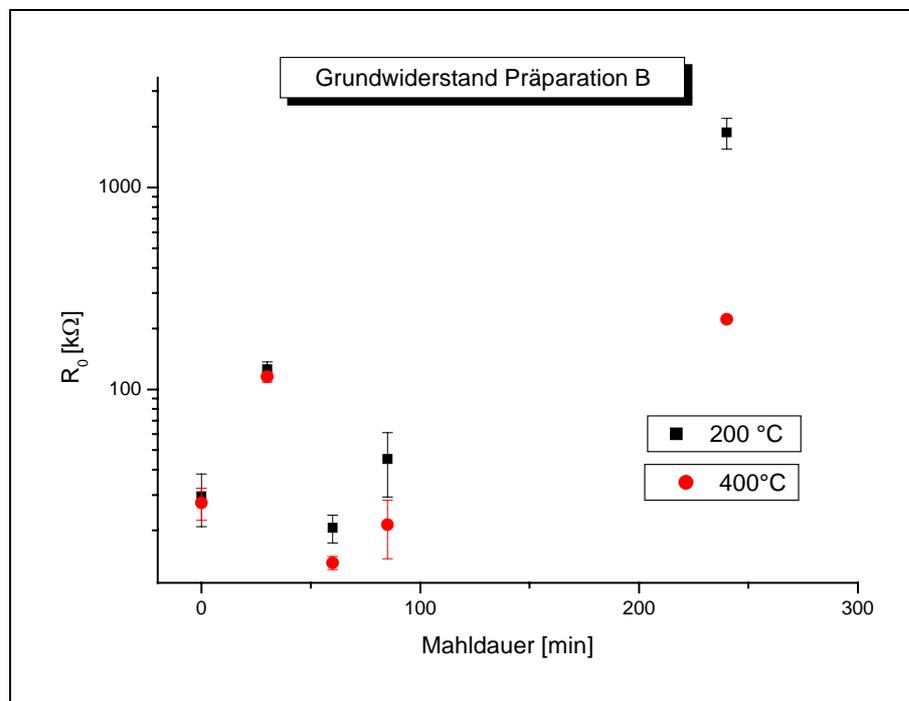


Abbildung 5-43: Grundwiderstand in Abhängigkeit der Mahldauer bei 50% Feuchte bei 200°C und 400°C von Sensoren einer später in wässrigen Solen präparierten Charge – Auch hier steigt der Grundwiderstand für kurze und sehr lange Mahldauern. Die Mittelwerte werden über die Widerstände von drei Sensoren mit jeweils drei Messungen errechnet.

In Abbildung 5-44 und Abbildung 5-45 bleibt der Widerstand für Sole mit einer Mahldauer bis 60 Minuten bei Temperaturen bis 375°C gleich. Mit dem Anstieg der Betriebstemperatur auf 200°C bis 240°C erreicht der Grundwiderstand für alle Mahldauern ein Minimum, das bei trockener Atmosphäre besonders ausgeprägt ist. Durch die zunehmende Adsorption von O^- an der Oberfläche ergibt sich eine leichte Zunahme des Widerstandes bis zu einer Temperatur von 300°C. Bei Temperaturen darüber hinaus fällt der Widerstand stark ab. Sensoren mit einer Mahldauer von 230 Minuten weisen kein Extremum auf, sondern einen Sattelpunkt.

Die deutliche Widerstandsverminderung bei Solen mit 230 Minuten Mahldauer lässt auf einen thermisch aktivierten Prozess schließen. Das Auftreten von Extrema bei kürzeren Mahldauern weist auf einen stärkeren Einfluss der Oberflächenprozesse auf den Widerstand hin.

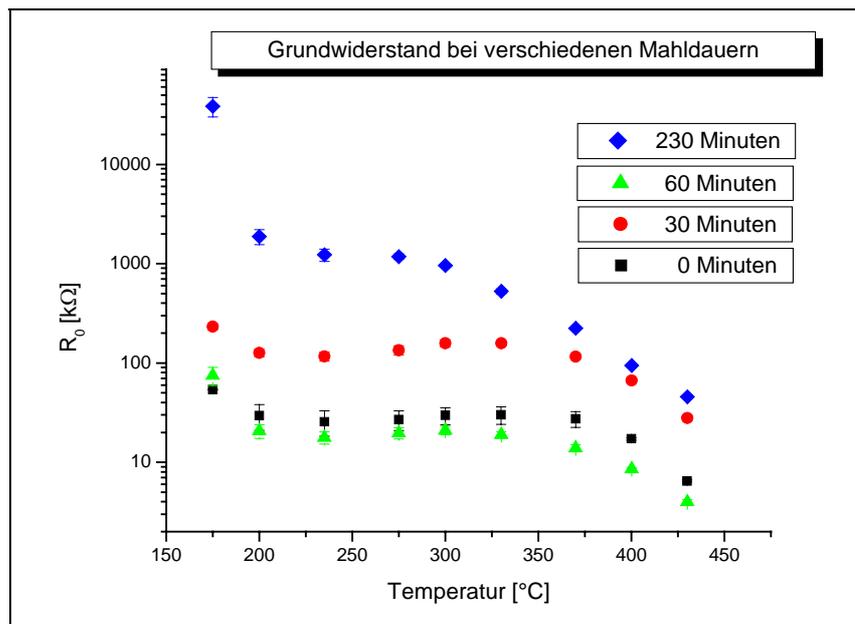


Abbildung 5-44: Grundwiderstand der Sensoren in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Mahldauern und 50% relativer Feuchte – Zwischen 200°C und 350°C ergibt sich ein Plateau. Der Widerstand für das 230 Minuten gemahlene Sol ist stark erhöht. Die Temperatur ist der wesentliche Parameter, dies weist auf eine vermehrte Anzahl von thermisch aktivierten Kornübergängen hin.

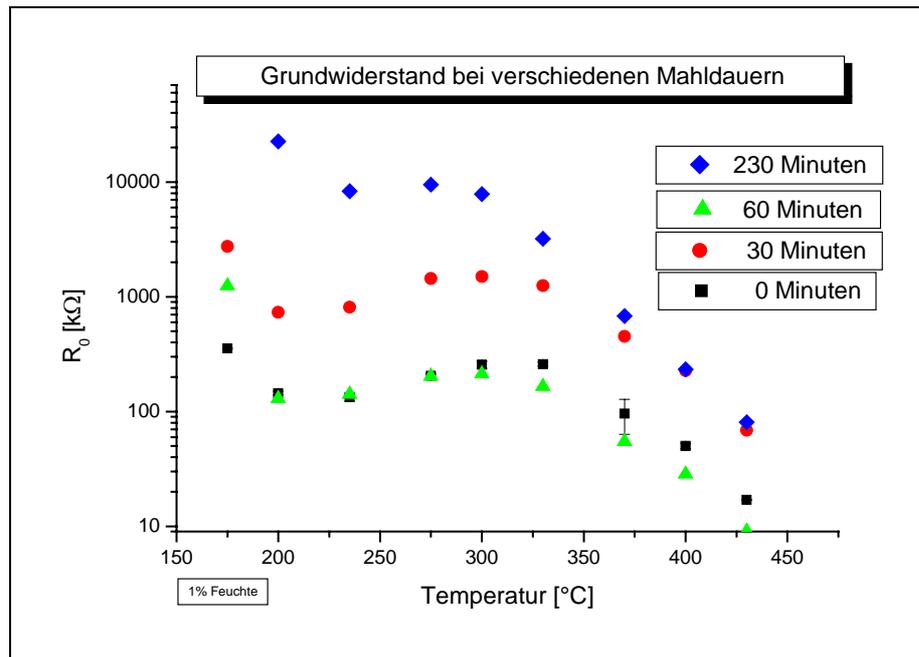


Abbildung 5-45: Grundwiderstand der Sensoren in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Mahldauern und 1% relativer Feuchte – In trockener Atmosphäre sind die Widerstände höher als bei 50% relativer Feuchte. Man erkennt ein Plateau zwischen 200°C und 350°C. Der Widerstand für das 230 Minuten gemahlene Sol ist stark erhöht.

Für Sensoren, deren Sole mit organischem Dispersionsmittel präpariert wurden, ergibt sich eine stetige Abnahme des Widerstandes mit zunehmender Mahldauer. In organischem Dispersionsmittel gemahlene Sole zeigen gegenüber in Wasser gemahlene Solen eine verringerte Streubreite (Abbildung 5-46, Abbildung 5-42).

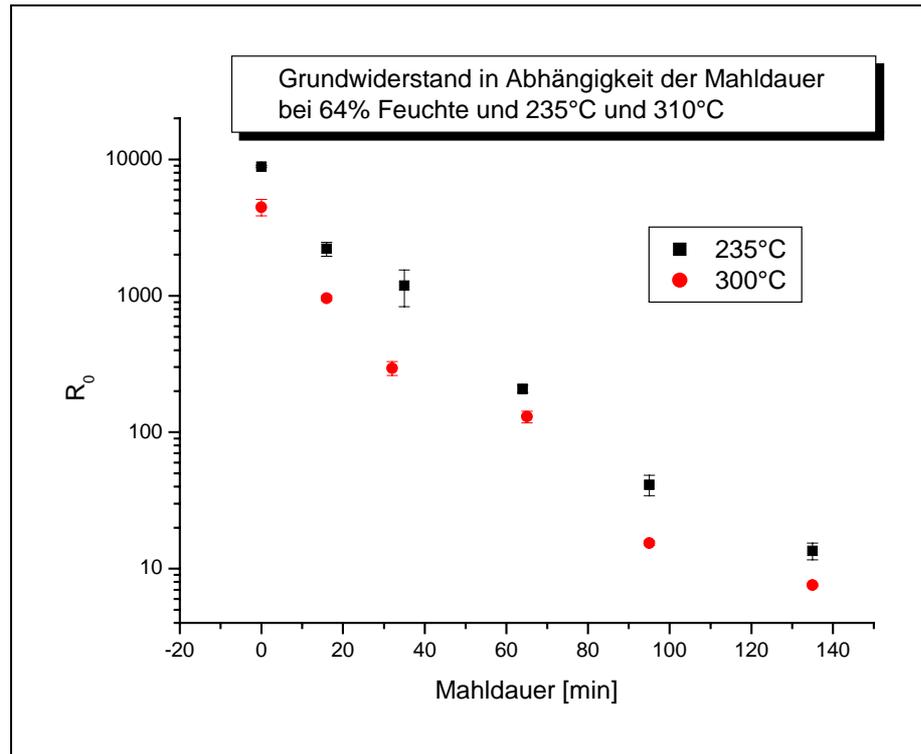


Abbildung 5-46: Grundwiderstand von Sensoren, präpariert in organischem Dispersionsmittel – Der Widerstand nimmt mit zunehmender Mahldauer und Temperatur ab. Die Streubreite der Sensoren ist wesentlich geringer als bei in Wasser präparierten Solen. Die Mittelwerte werden über die Widerstände von drei Sensoren mit jeweils drei Messungen errechnet.

5.4.2 CO-Sensitivität

Kohlenmonoxid wird hier stellvertretend zur Untersuchung der Sensoreigenschaften auf reduzierende Gase herangezogen. An der Oberfläche der SnO_2 -Sensoren binden sich die CO-Moleküle an die adsorbierten Sauerstoffmoleküle und desorbieren als CO_2 . Hierdurch wird die Oberfläche reduziert. Durch den Sauerstoff gebundene Elektronen werden in den Festkörper freigegeben und stehen so als Ladungsträger zum Ladungstransport zur Verfügung. Der Widerstand der untersuchten SnO_2 -Sensoren sinkt.

Das Signal $S_{CO} = \frac{R_{CO}}{R_0}$ von SnO_2 -Sensoren auf CO-Konzentrationen ist sowohl von der

Betriebstemperatur als auch von der relativen Feuchte abhängig. Die Signale werden für Temperaturen zwischen 200°C und 370°C für verschiedene relative Feuchten ermittelt. Für die Untersuchungen wird eine Konzentration von 5 ppm CO gewählt. Zwischen 270°C und 310°C zeigen die Sensoren die beste Sensitivität auf CO. Bei dieser

Temperatur liegt Sauerstoff vorwiegend als O^- vor. Durch die Reduktion der Oberfläche werden vermehrt gebundene Elektronen in den Festkörper freigegeben.

Mit zunehmender Feuchte tritt eine deutliche Signalverminderung auf. Bei der Variation der relativen Feuchte von 20% auf 50% ändert sich das Signal bei 275°C von 0,36 auf 0,48 (Abbildung 5-47).

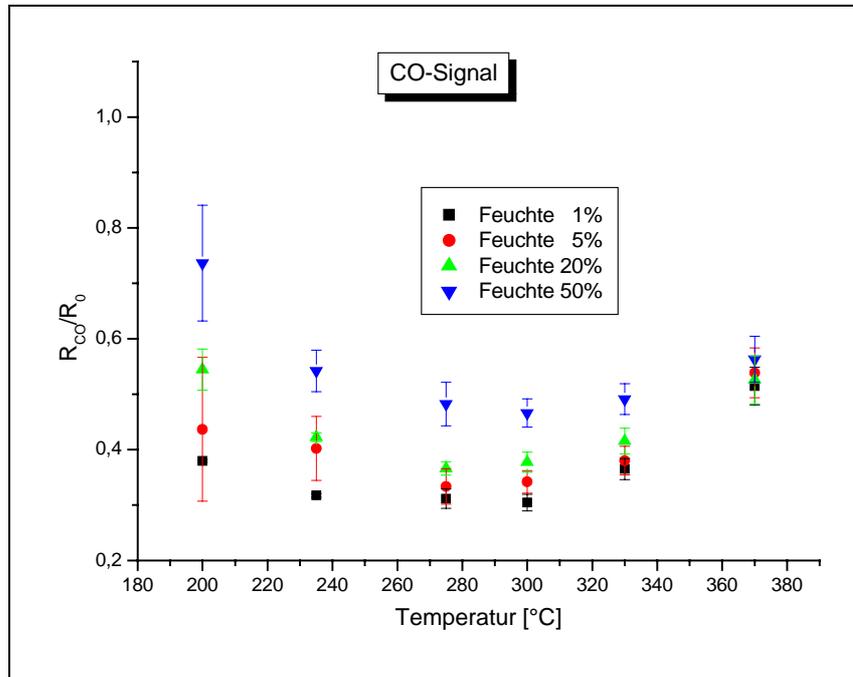


Abbildung 5-47: CO-Signal in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Feuchten – Mit zunehmender Feuchte ergibt sich eine geringere Widerstandsänderung auf die CO-Konzentration.

Durch den Mahlvorgang des SnO_2 -Pulvers in der Perlmühle ergibt sich eine Verbesserung der Sensitivität. Abbildung 5-48 zeigt den Signalverlauf für einen Sensor, präpariert mit ungemahlenem Sol, verglichen mit einem Sensor, präpariert mit 120 Minuten gemahlenem Sol für eine CO-Konzentration von 5 nm bei 310°C. Der Mahlvorgang verbessert das Signal von 0,9 auf 0,6.

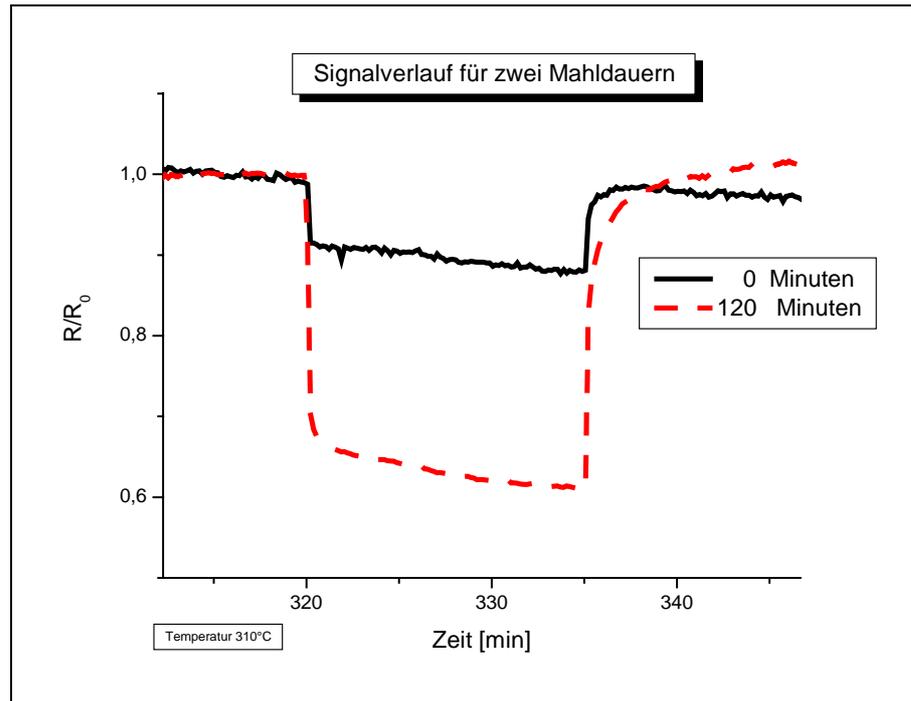


Abbildung 5-48: Signalverlauf von zwei Sensoren, präpariert in wässrigem Sol – Das 120 Minuten gemahlene Sol weist größere CO-Sensitivität als das ungemahlene auf.

Ab einer Mahldauer von 60 Minuten zeigen erste Präparationen (Präparation A) vergleiche Kapitel 5.2) eine Verbesserung der CO-Sensitivität. Das CO-Signal kann ab einer Mahldauer von 120 Minuten nur noch leicht verbessert werden. Auffällig sind die Mittelwertabweichungen bei diesen Präparationen (Präparation A) (Abbildung 5-49). Die erzielten Signaländerungen sind hier auf Grund des zu wässrigen Sols nicht so ausgeprägt wie in Abbildung 5-50 (Präparation B) (vergleiche Kapitel 5.4.1 sowie Abbildung 5-42, Abbildung 5-43 und Abbildung 5-44). Bereits eine Mahldauer von 60 Minuten steigert die CO-Sensitivität bei Präparation B deutlich. Das CO-Signal beträgt bei einer relativen Feuchte von 50% etwa 0,48 gegenüber 0,64 bei ungemahlene Solen. Es zeigt sich keine weitere Verbesserung ab einer Mahldauer von 95 Minuten, die Sensitivität vermindert sich sogar. Im Folgenden werden daher Sole, die mit Präparation B hergestellt werden, betrachtet.

	1% Feuchte	5% Feuchte	20% Feuchte	50% Feuchte
CO-Signal 60 Minuten	0,3	0,32	0,42	0,48
CO-Signal 0 Minuten	0,37	0,41	0,53	0,64
Quotient	0,81	0,78	0,79	0,75

Tabelle 5-4: CO-Signal für zwei Mahldauern bei einer Konzentration von 5ppm

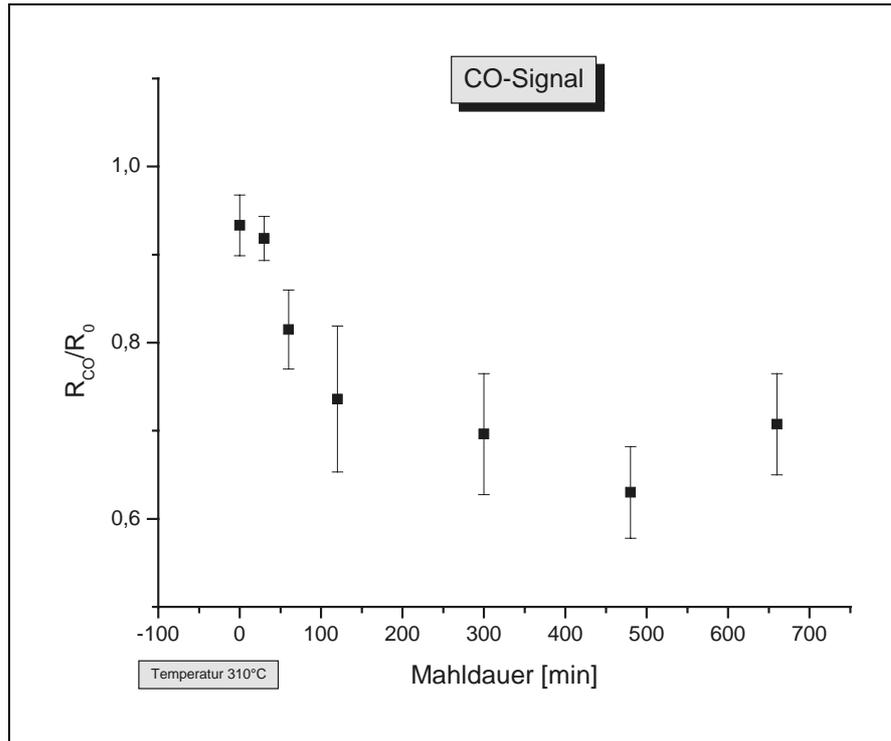


Abbildung 5-49: CO-Signal in Abhängigkeit der Mahldauer bei 310°C – Die Mittelwerte werden über die Widerstände von zwei Sensoren mit bis zu sechs Messungen errechnet, Präparation A.

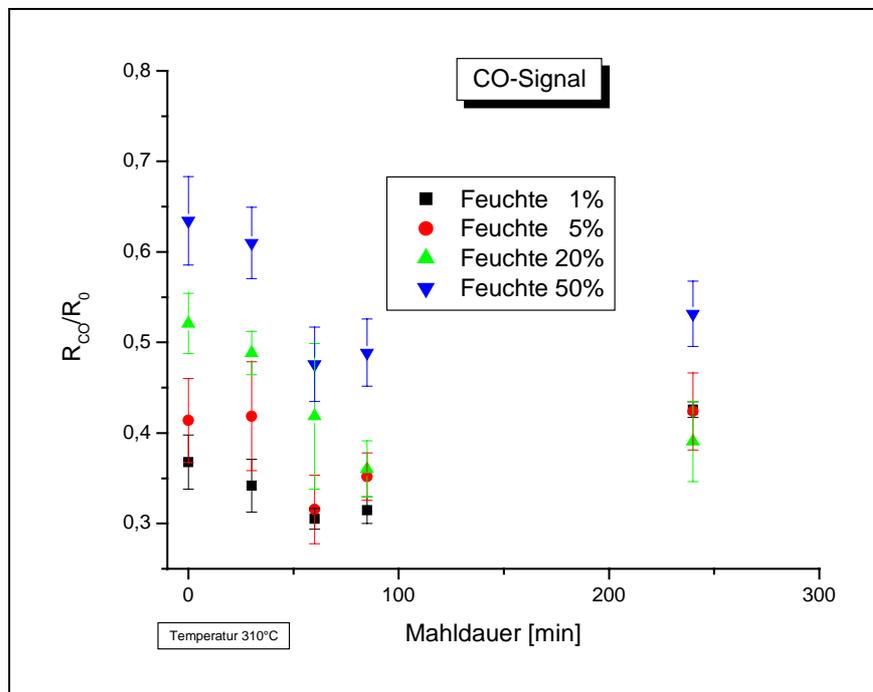


Abbildung 5-50: CO-Signal in Abhängigkeit der Mahldauer bei 275°C für verschiedene Feuchten eines später in Wasser präparierten Sols, Präparation B.

Das CO-Signal vermindert sich mit zunehmender Konzentration. In Abbildung 5-51 ist das Signal zum einen für einen Sensor, präpariert mit ungemahlenem Sol und zum anderen für einen Sensor, präpariert mit 60 Minuten gemahlenem Sol, in Abhängigkeit der CO-Konzentration aufgetragen. Das Sensorsignal für gemahlene Sol ist deutlich besser. Bei niedriger CO-Konzentration, hier bei 2 ppm, sind die Widerstandsänderungen noch annähernd gleich (0,91 und 0,87). Mit steigender Konzentration sinkt der Quotient $R_{CO, 60 \text{ Minuten}}/R_{CO, 0 \text{ Minuten}}$ von 0,96 auf 0,52. Abbildung 5-52 zeigt das CO-Signal einer anderen Charge zur Verifikation der Ergebnisse. Auffällig sind die hohen Mittelwertabweichungen der Signale. Die Signalstreuung bei wässrigen Solen ist sehr hoch.

CO-Konzentration	2 ppm	4 ppm	5 ppm	8 ppm	16 ppm
CO-Signal 60 Minuten	0,87	0,66	0,54	0,44	0,28
CO-Signal 0 Minuten	0,91	0,79	0,75	0,66	0,54
Quotient	0,96	0,84	0,72	0,67	0,52

Tabelle 5-5: CO-Signal in Abhängigkeit der Konzentration

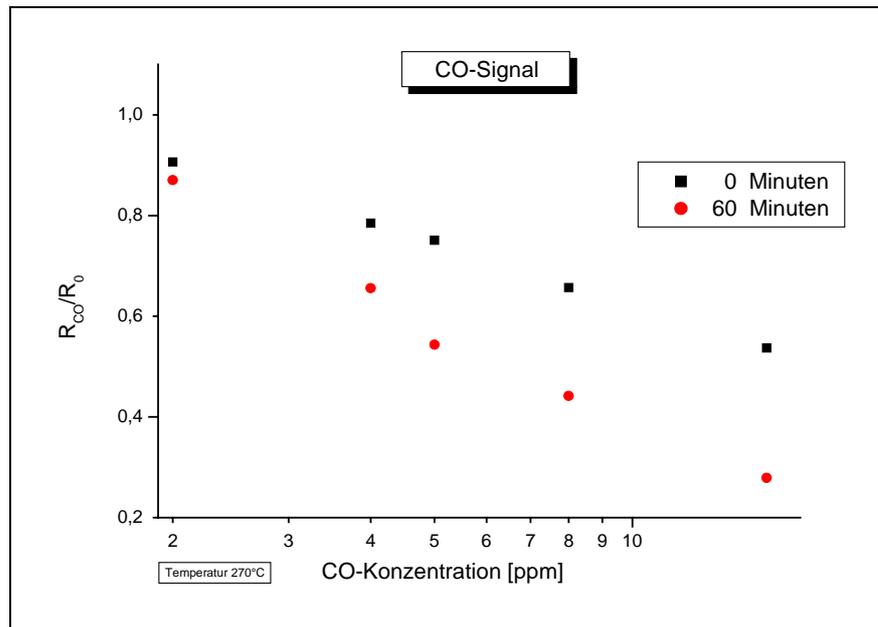


Abbildung 5-51: CO-Signal von Sensoren, präpariert mit wässrigem Sol, in Abhängigkeit der Konzentration bei einer Temperatur von 270°C

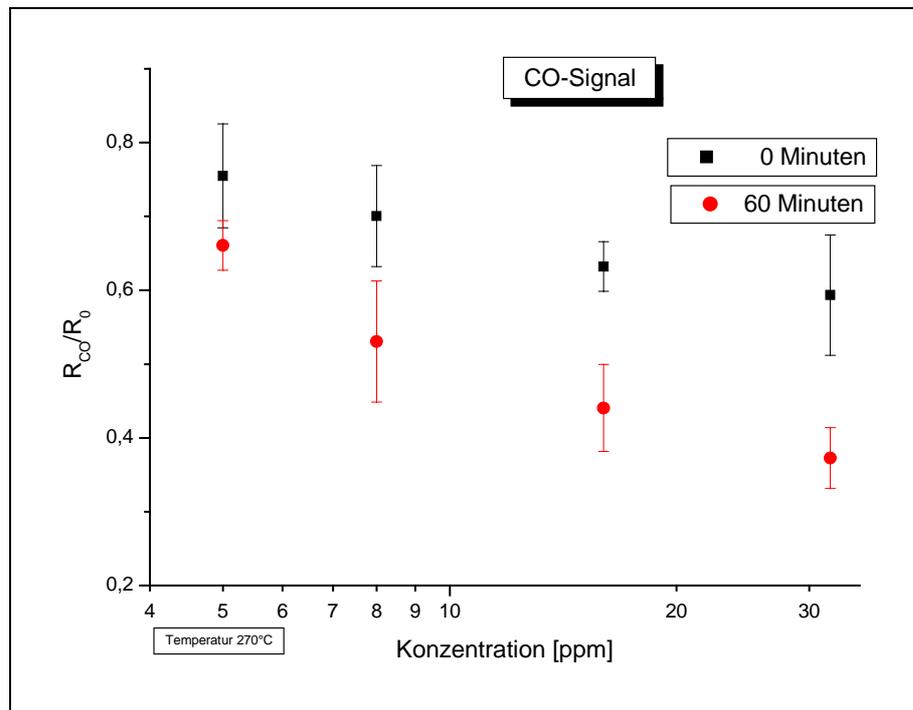


Abbildung 5-52: CO-Signal in Abhängigkeit der Konzentration für Sensoren, präpariert in wässrigem Sol bei einer Temperatur von 270°C – Die Werte werden aus den Widerstandswerten von jeweils vier Sensoren mit bis zu fünf Messungen gemittelt.

Bedingt durch die homogene Oberfläche bei in organischen Materialien präparierten Solen sind die Widerstandsänderungen auch bei nicht gemahlene Solen größer als bei in Wasser gemahlene Solen. Durch den Mahlvorgang in der Perlmühle kann die Sensitivität weiter verbessert werden (Abbildung 5-53).

CO-Konzentration	2 ppm	4 ppm	5 ppm	8 ppm	16 ppm	32 ppm
CO-Signal 95 Minuten	0,80	0,68	0,59	0,55	0,43	0,23
CO-Signal 0 Minuten	0,94	0,81	0,79	0,72	0,63	0,49
Quotient	0,85	0,84	0,75	0,76	0,67	0,48

Tabelle 5-6: CO-Signal in Abhängigkeit der Konzentration für ungemahlene Sol und 95 Minuten gemahlene Sol.

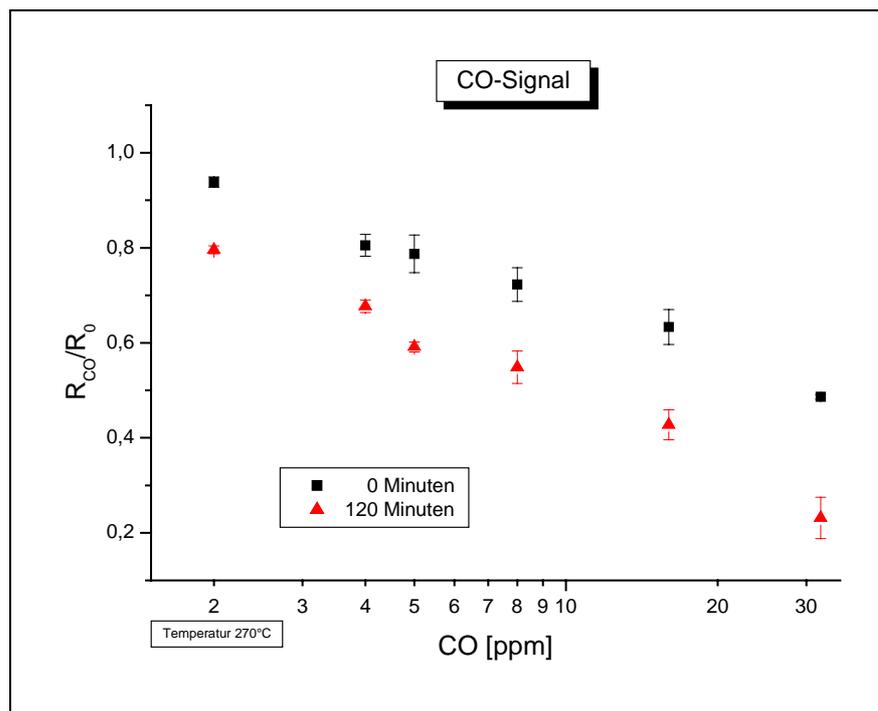


Abbildung 5-53: CO-Signal in Abhängigkeit der Konzentration bei einer Temperatur von 270°C für Sensoren, präpariert mit organischem Dispersionsmittel – Die Werte wurden aus den Widerstandswerten von jeweils drei Sensoren mit drei Messungen gemittelt. Verbesserte Sensitivität bei 120 Minuten gemahlene Solen.

5.4.3 NO₂-Sensitivität

NO₂ in der Atmosphäre bewirkt bei SnO₂-Sensoren eine deutliche Zunahme des Widerstandes. NO₂ ist ein starker Akzeptor, der Elektronen aus dem Festkörper aufnimmt. In Folge dessen sinkt die Ladungsträgerdichte und der Widerstand steigt (vergleiche Kapitel 3.7.2).

Die Widerstandsänderungen sind stark von der Oberflächentemperatur der Sensoren abhängig. (vergleiche Kapitel 3.7.2) Mit zunehmender Temperatur ergibt sich eine Verminderung der Widerstandserhöhung (Abbildung 5-54). Die Sensitivität

$S_{NO_2} = \frac{R_{NO_2}}{R_0}$ sinkt bei Erhöhung der Temperatur von 200°C auf 240°C um 30%.

Ebenso nimmt die Sensitivität der SnO₂-Sensoren mit steigender Feuchte ab. Diese ist in einer Atmosphäre mit 5% relativer Feuchte doppelt so hoch wie mit 50% relativer Feuchte (Abbildung 5-54).

Gemahlene Sole zeigen bei Temperaturen um 200°C höhere Widerstandsänderungen bei NO₂-Angebot als ungemahlene Sole (Abbildung 5-64). Mit zunehmender Oberflächentemperatur nimmt die Sensitivität der Sensoren schnell ab.

Die Widerstandserhöhungen sind bei wässrigen Solen höher als bei Solen, die mit organischen Dispersionsmitteln gemahlen wurden.

Die erhöhte Sensitivität bei Temperaturen um 200°C kann auf eine vermehrte Anzahl möglicher Adsorptionsplätze zurückgeführt werden. Mit steigender Temperatur binden sich zunehmend O⁻-Moleküle an der Oberfläche, die gegenüber NO₂ stärkere Bindungen mit den SnO₂ eingehen. Adsorptionsplätze für NO₂ werden so blockiert. Durch die adsorbierten O⁻-Moleküle kommt es verstärkt zur Bildung von NO.

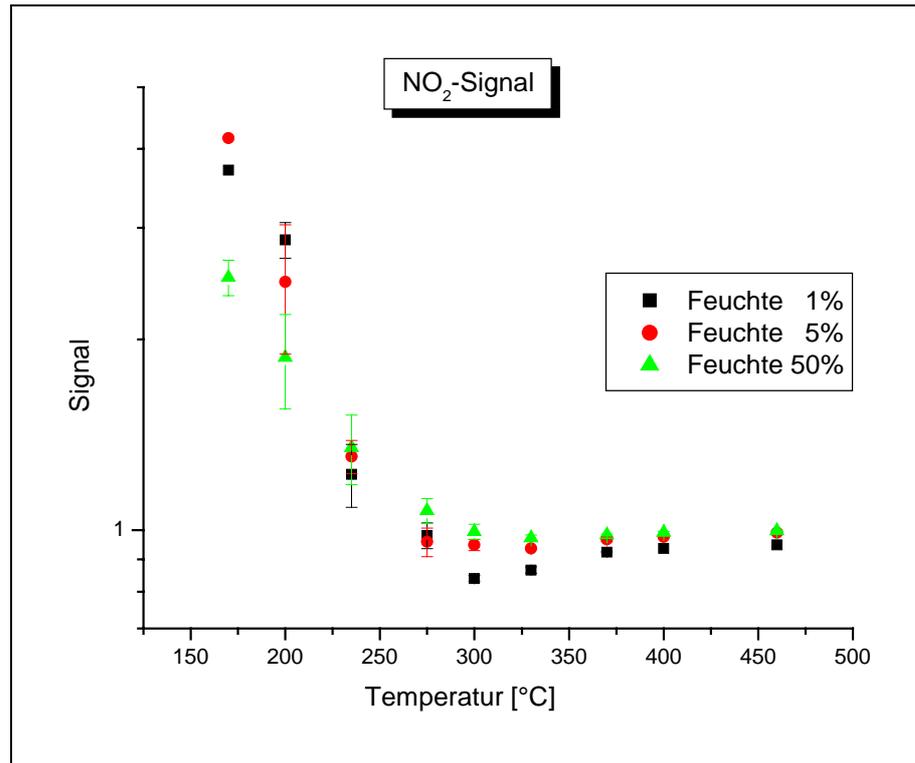


Abbildung 5-54: NO₂-Signal in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Feuchten. Aufgetragen sind die Werte eines Sensors, präpariert mit 60 Minuten gemahlenem wässrigem Sol. Das NO₂-Signal ist für niedrige Temperaturen sehr ausgeprägt und nimmt mit zunehmender Temperatur schnell ab.

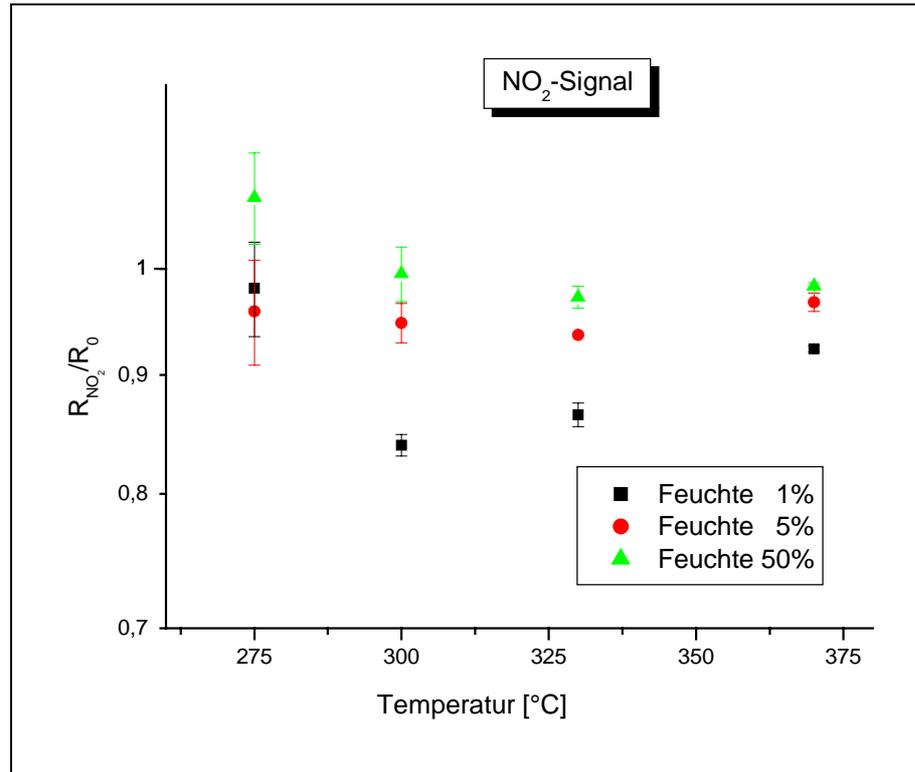


Abbildung 5-55: NO₂-Signal von Sensoren präpariert mit wässrigem Sol bei 800ppb in Abhängigkeit der Mahldauer bei verschiedenen Temperaturen. Die Widerstandsverminderung ist in trockener Atmosphäre ausgeprägter.

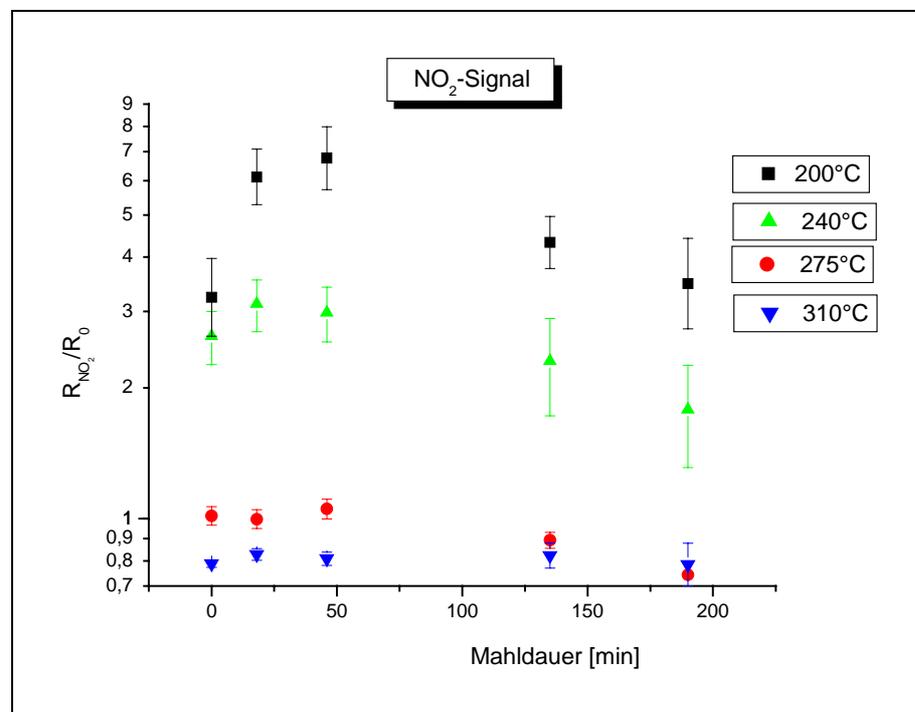


Abbildung 5-56: NO₂-Signal von Sensoren präpariert mit wässrigem Sol bei 800ppb NO₂ in Abhängigkeit der Mahldauer bei verschiedenen Temperaturen. Die Werte sind gemittelt aus den Werten von drei Sensoren mit jeweils drei Messungen.

5.4.4 H₂ Sensitivität

Die Sensitivität auf Wasserstoff nimmt mit zunehmender Feuchte ab. Es ergibt sich ein Sensitivitätsmaximum bei einer Temperatur von 300°C (Abbildung 5-57). Mit zunehmender Mahldauer verbessert sich die Sensitivität um bis zu 50% (Abbildung 5-58).

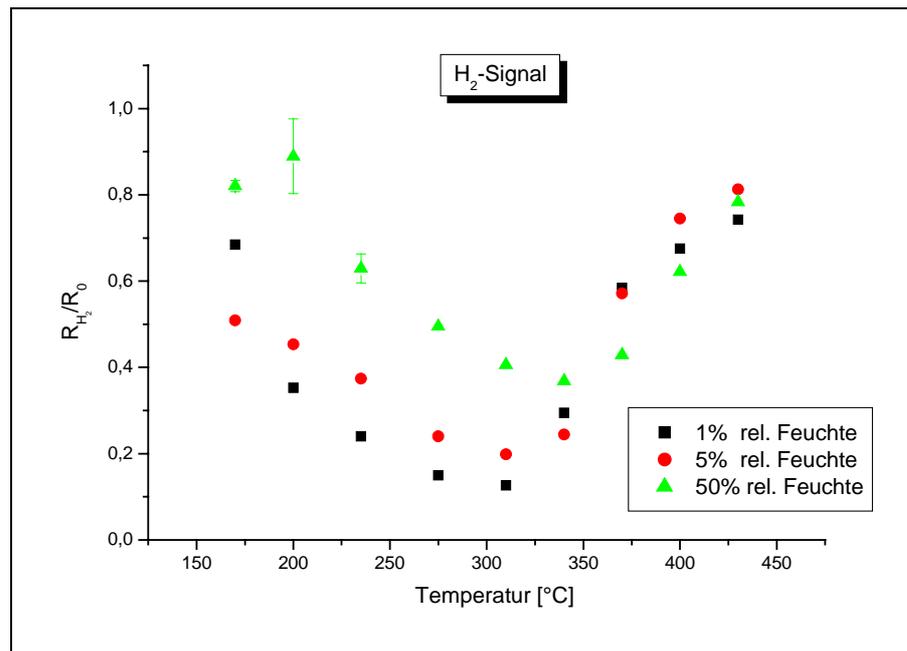


Abbildung 5-57: H₂-Signal in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Feuchten. Aufgetragen sind die Werte eines Sensors, der mit einem 60 Minuten gemahlenem wässrigem Sol präpariert wurde. Das Signal ist besonders ausgeprägt bei einer Temperatur von 300°C. In trockener Atmosphäre sind die Signale besser als in feuchter Atmosphäre.

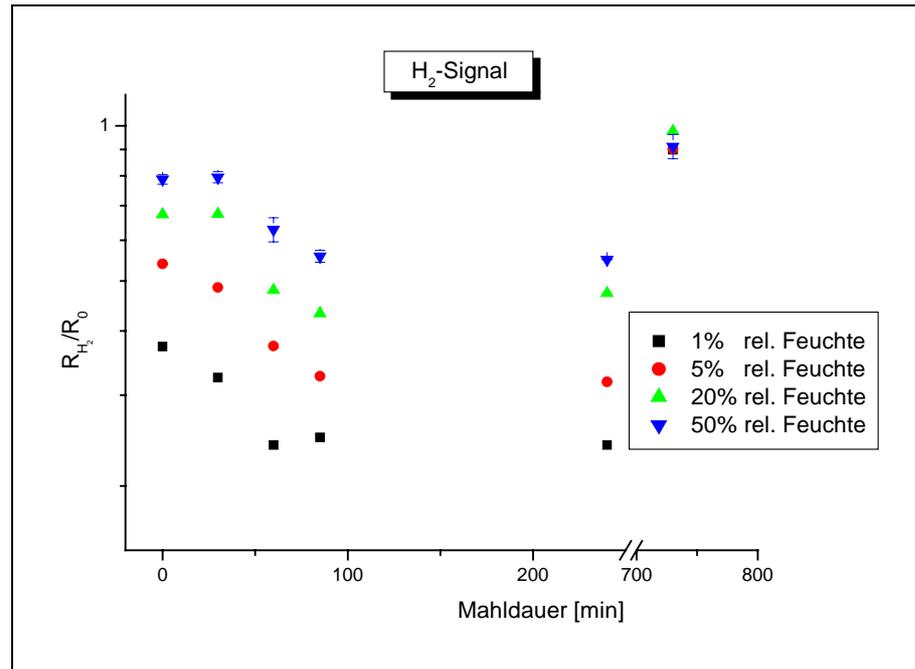


Abbildung 5-58: H₂-Signal in Abhängigkeit der Mahldauer für verschiedene Feuchten bei 235°C. Das Signal ist für 95 Minuten gemahlene Sole ausgeprägt.

5.4.5 Feuchte

Der Widerstand der Wirkschichten ändert sich mit wechselnder Feuchte (vergleiche Kapitel 3.7.3 und Kapitel 4.5.4). Es ergibt sich eine Widerstandsverminderung mit zunehmender Feuchte (Abbildung 5-59, Abbildung 5-60). Die auftretenden Widerstandsextrema in Abhängigkeit der Temperatur sind in trockener Atmosphäre ausgeprägter als in feuchter Atmosphäre (Abbildung 5-44, Abbildung 5-45, Abbildung 5-62). Bei Temperaturen über 180° ist eine verminderte Feuchteempfindlichkeit der Sensoren mit steigender Temperatur festzustellen (Abbildung 5-59).

Mit zunehmender Mahldauer sind die Sensoren feuchteempfindlicher. Der Quotient der Widerstände aus trockener und feuchter Atmosphäre $\frac{R_{0,trocken}}{R_{0,50\% \text{ Feuchte}}}$ wird größer. Dieser

Zusammenhang ist in Abbildung 5-61 zu sehen. Er steigt von *vier* bei ungemahlenem Sol auf *sechs* bei einem Sol, das 135 Minuten in Wasser gemahlen wurde. Wassermoleküle adsorbieren bei nicht oder nur kurz gemahlenen Solen auf Agglomeraten, die nicht zum Ladungstransport beitragen. Die Widerstandsänderungen sind wesentlich geringer als bei gemahlenen Solen (Abbildung 5-61).

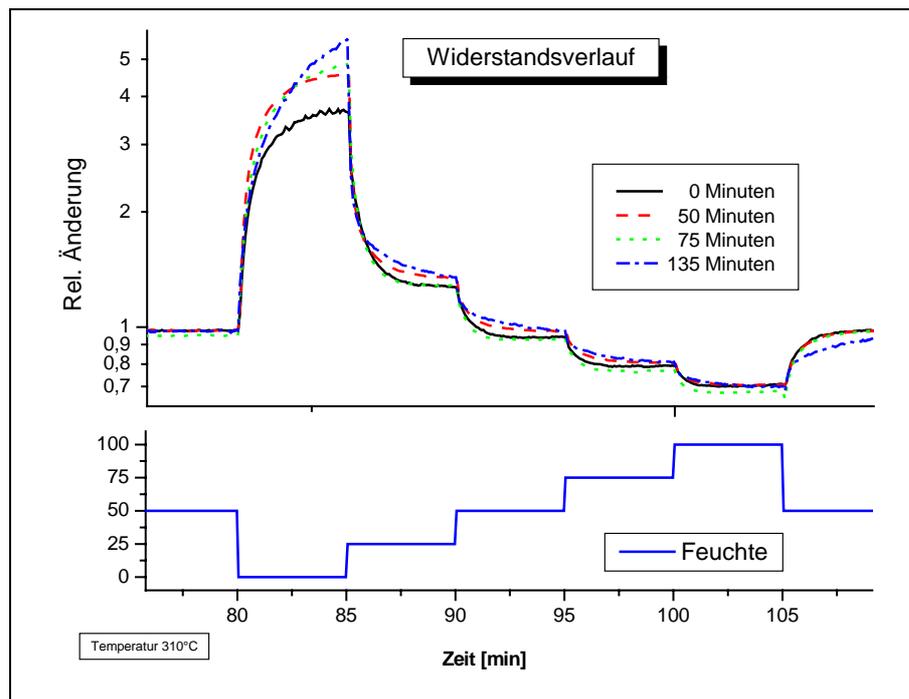


Abbildung 5-59: Widerstand der SnO_2 -Sensoren bei verschiedenen relativen Feuchten – Mit zunehmender Mahldauer zeigen die Sensoren eine erhöhte Feuchteempfindlichkeit.

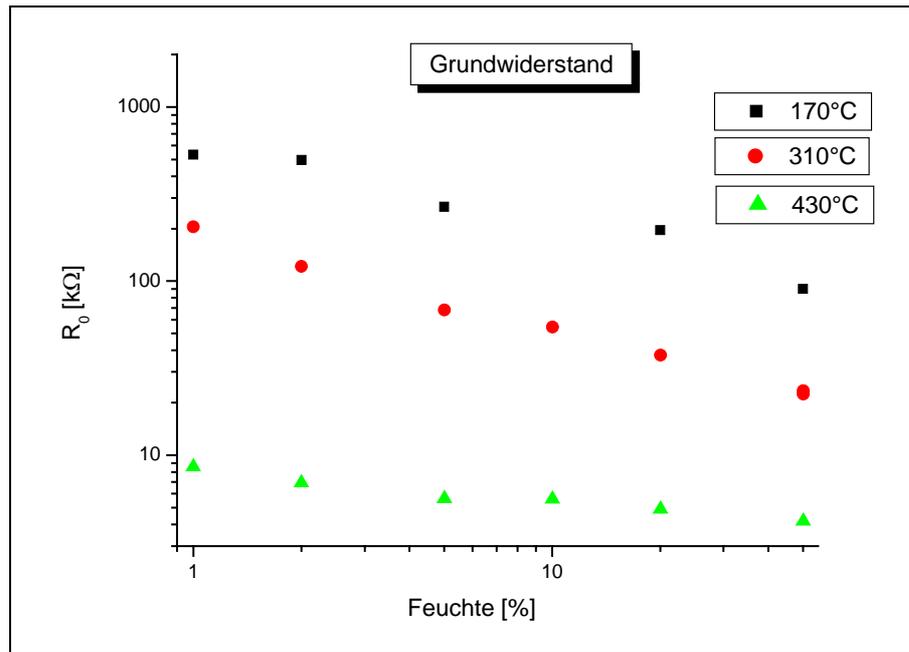


Abbildung 5-60: Grundwiderstand in Abhängigkeit der relativen Feuchte – Mit zunehmender Feuchte nimmt der Grundwiderstand ab. Die Sensoren wurden mit 60 Minuten in Wasser gemahlenem Sol präpariert.

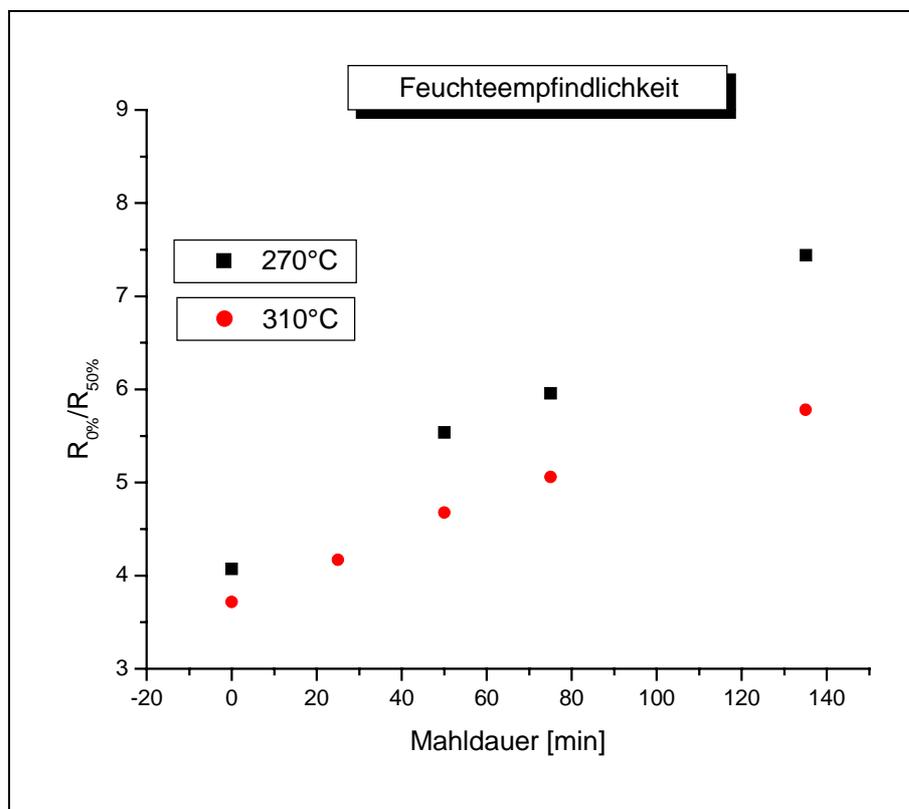


Abbildung 5-61: Quotient der Widerstände in trockener und feuchter Atmosphäre ($R_{0\%}/R_{50\%}$). Die Sole werden mit zunehmender Mahldauer feuchteempfindlicher. Die hier untersuchten Sensoren wurden mit wässrigen Solen präpariert.

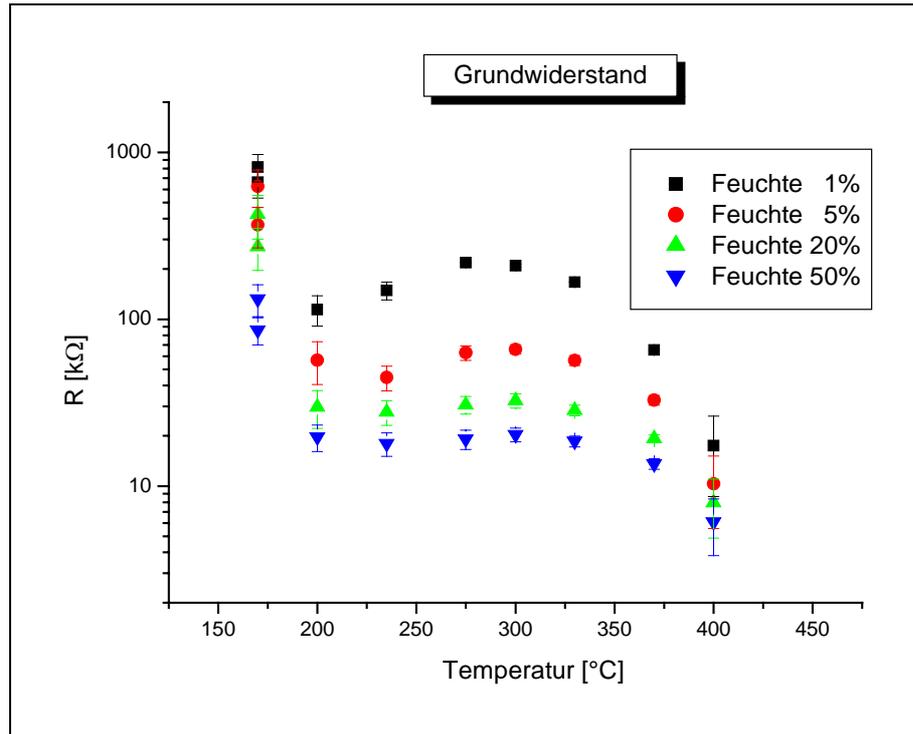


Abbildung 5-62: Grundwiderstand von 60 Minuten in Wasser gemahlenen Solen – Bei einer Temperatur von 300°C zeigt sich ein relatives Extremum. Die Werte werden über die Widerstände von zwei Sensoren mit jeweils drei Messungen gemittelt.

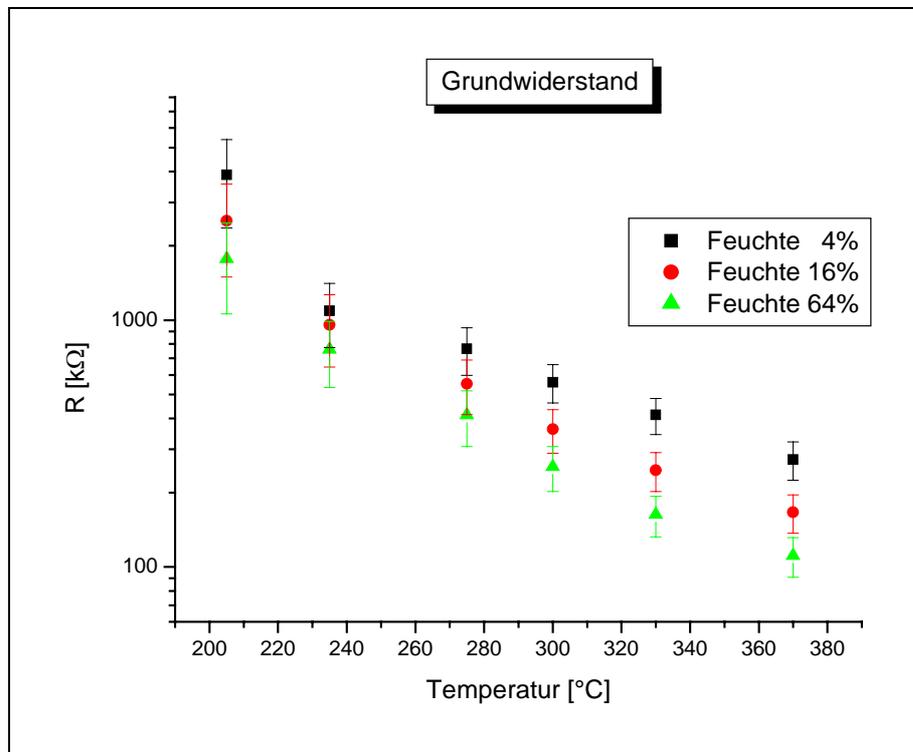


Abbildung 5-63: Grundwiderstand von 95 Minuten in organischem Dispersionsmittel gemahlenen Solen – Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Betriebstemperatur. Die Mittelwerte ergeben sich aus den Widerständen zweier Sensoren aus jeweils drei Messungen.

5.4.6 Reaktionszeiten

Die Widerstandsänderungen der Sensoren auf veränderte Gaszusammensetzung sind mit zunehmender Mahldauer schneller. Zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit der Sensoren wird die Zeit betrachtet, nach der das Signal 90% des Endwertes erreicht (T90-Zeit). Die Abhängigkeit der Reaktionszeit zur Mahldauer zeigt sich besonders bei NO₂-Konzentrationen in der Atmosphäre. Während gemahlene Sole nach vier bis sechs Minuten 90% des Endsignals erreichen, benötigt das ungemahlene Sol über neun Minuten (Abbildung 5-64, Tabelle 5-7).

Mahldauer [min]	Signal bei 800ppb NO ₂	T90-Zeit [min]	Signal 10 Minuten nach Gasende
0	2,85	9,2	1,489
60	3,17	6,2	1,114
120	4,07	4,2	1,095
480	4,36	6,0	1,059

Tabelle 5-7: Signal und T90-Zeit für verschiedene Mahldauern von in Wasser gemahlene Solen

Nach Ende der Gaskonzentration sinkt der Widerstand ab. Für gemahlene Sole zeigt sich hier ein schnelles Absinken auf den Grundwiderstand, während die Widerstände ungemahlener Sole nur langsam absinken.

Bei ungemahlene Solen ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen geringer als bei gemahlene Solen. In versinterte Bereiche kann das Gas nur langsam diffundieren, was die Widerstandsänderungen verlangsamt (vergleiche Kapitel 5.2.1).

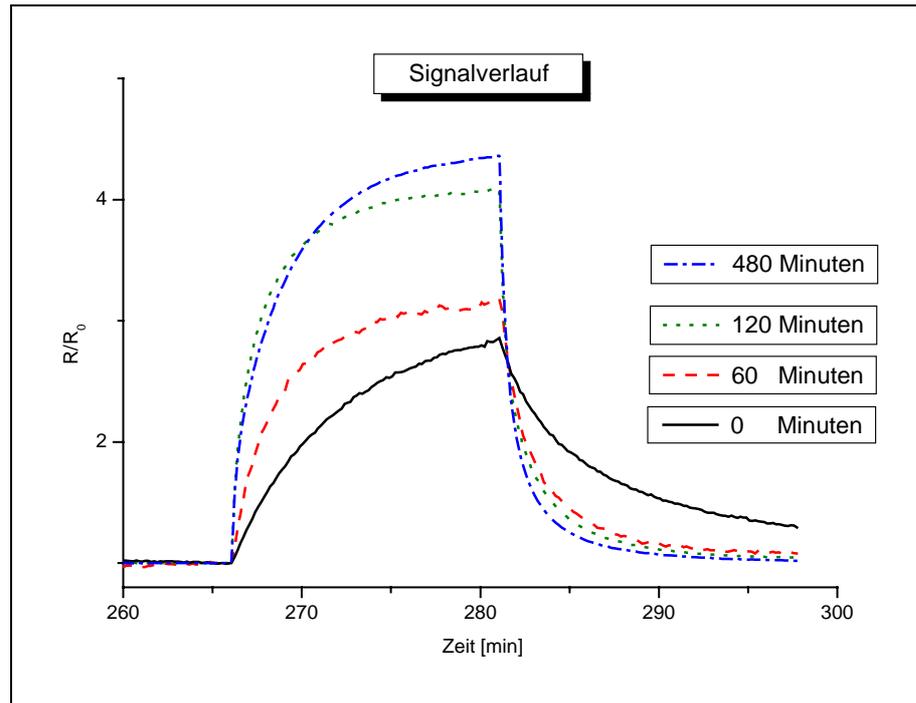


Abbildung 5-64: Widerstandsänderung von Sensoren, präpariert mit wässrigen Solen für verschiedene Mahldauern bei 200°C bei einem Gasangebot von 800ppb NO₂ – Die Widerstandsänderungen steigen mit zunehmender Mahldauer

5.4.7 NO₂-Konzentrationen

Messungen mit geringen Gaskonzentrationen stellen hohe Anforderungen an die verwendete Gasmischapparatur. Bei geringen Konzentrationen (unter 2 nm) reagiert NO₂ in den Zuleitungen zu NO. Messungen mit einem Chemolunzensgerät zeigen den Zusammenhang zwischen NO₂- und NO-Konzentrationen am Gasmischer (Abbildung 5-65). Ohne eine Vorspülung der Zuleitungen wird die gewünschte Konzentration nicht oder nur sehr langsam erreicht. Zu Beginn des Gasangebotes kann NO in der Gasatmosphäre nachgewiesen werden. Nach 10 Minuten vermindert sich die NO-Konzentration. Aus diesem Grund müssen die Zuleitungen bei Messungen mit NO₂-Konzentrationen ausreichend gespült werden. Hierbei ist zu beachten, dass schon nach kurzer Zeit NO₂ in den Zuleitungen zu NO reagiert. In Abbildung 5-66 wurden die Zuleitungen vor den eingestellten NO₂-Angeboten für 10 Minuten mit dem zur Verfügung stehenden NO₂-Gemisch (100 nm NO₂) gespült, nicht aber zwischen den Gasangeboten. Man erkennt das steigende NO/NO₂-Verhältnis bei den Gasangeboten.

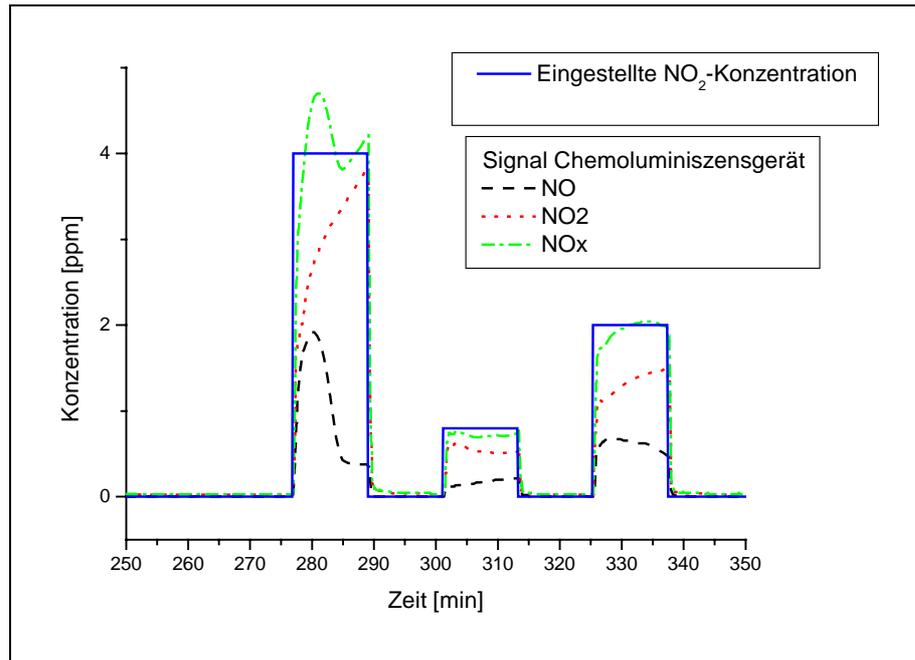


Abbildung 5-65: NO₂-Konzentrationen am Gasmischer ohne Vorspülen

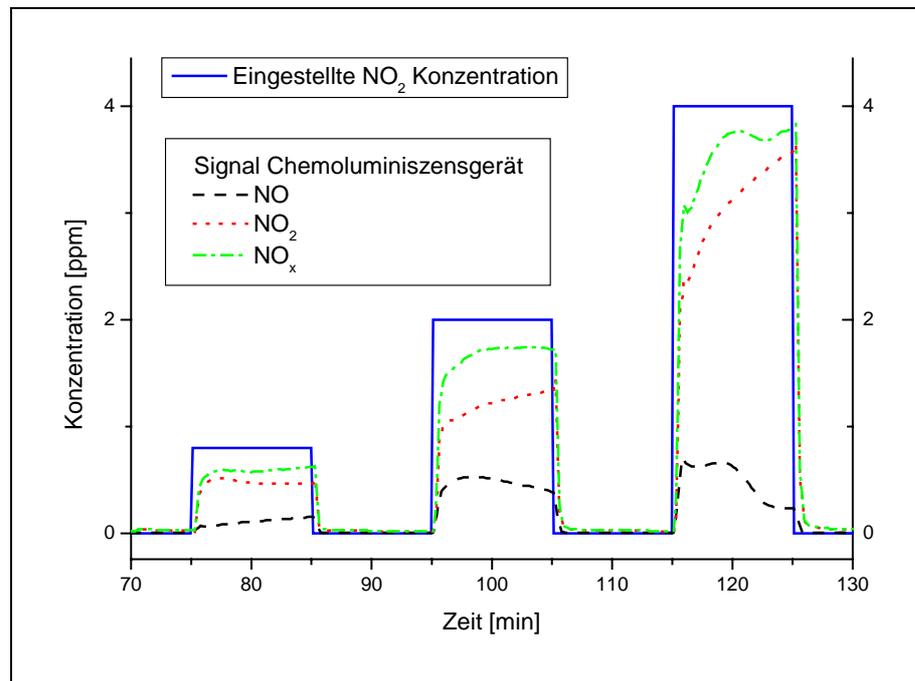


Abbildung 5-66: NO₂-Konzentrationen an der Gasmischanlage mit Vorspülen

6 Diskussion

6.1 Solpräparation

Das vorgestellte Verfahren zur Solpräparation kann für verschiedene Sol-Gel-Verfahren eingesetzt werden. Bei der Präparation des Sols werden die unterschiedlichen Inhaltsstoffe mit einem Dispersionsmittel gemischt und anschließend unter Zugabe von Perlen gemahlen.

Organische Dispersionsmittel gewährleisten die Herstellung reproduzierbarer Wirkschichten mit gleich bleibenden gassensitiven Eigenschaften. Eine Agglomeratbildung der SnO₂-Körner und die Entstehung von Rissen in der Wirkschicht werden auf diese Weise verhindert. Wasser als Dispersionsmittel führt zur Bildung von Agglomeraten im Sol. Diéguez [Diéguez1999] erwähnt ebenso die Agglomeratbildung und Ansammlungen von SnO₂-Körnern bei in Wasser gemahlene Solen.

Daher können sowohl die reproduzierbare Präparation der Sole als auch die gleichmäßige Herstellung der Sensoren nicht ausreichend gewährleistet werden.

Das hergestellte Sol eignet sich zum Drucken auf unterschiedliche Substrate, so auch auf Membransubstrate. Auf Grund der flexiblen Produktion können Erkenntnisse in Herstellung und Zusammensetzung schnell umgesetzt werden.

6.2 Morphologie

In organischem Dispersionsmittel gemahlene und präparierte Sole zeigen eine deutliche Zunahme von Körnern bis 37 nm gegenüber ungemahlene Solen, bei denen der Großteil der Körner zwischen 37 nm und 112 nm liegt (Abbildung 5-31). Die Korngrößen der gemahlene Solen ermöglichen eine komplette Verarmung einzelner Körner oder Kanäle zwischen den Körnern in Abhängigkeit anwesender Gase. So kann beispielsweise die Sensitivität auf CO deutlich verbessert werden (Abbildung 5-30).

Die durch organische Dispersionsmittel unterbundene Agglomeratbildung begünstigt die Herausbildung von Mesoporen in der Wirkschicht. Der Anteil kleiner Körner wird wesentlich erhöht. Es entsteht eine dichte Packung der Körner ohne Bildung zusammenhängender versinterter Bereiche. Das Verhältnis der Oberfläche zum

Volumen kann so deutlich gesteigert werden. Gase können so besser in die Wirkschicht diffundieren und mit der Oberfläche reagieren.

Wie oben erläutert, begünstigt die Präparation der Sole in Wasser zur Herstellung von SnO₂-Sensoren die Agglomeratbildung. Dies führt zu inhomogenen Wirkschichten mit starken Versinterungen und großen Poren. Durch das Mahlen können die Agglomerate nur teilweise wieder aufgebrochen werden, was die Homogenität der Oberfläche leicht verbessert. Es entstehen Mesoporen, die die Diffusion der Gase in die Wirkschicht ermöglichen. Eine Reduzierung der Korngröße kann hier nicht erreicht werden.

Diéguez [Diéguez1999, 2000b] ermittelt bei ungemahlene Solen Korngrößen zwischen 3 nm und 100 nm. Der Mahlvorgang trennt bestehende Agglomerate auf; die Körner werden um 15% bis 50% verkleinert. Gleichmäßige Poren und ein höheres Verhältnis der Oberfläche zum Volumen sind die Folge, was die Sensitivität der Sensoren verbessert. Ponce [Ponce2003] erreicht durch Mahlen des SnO₂-Pulvers eine Verkleinerung der Körner von 250 nm bis 420 nm auf 100 nm bis 250 nm. Schichten mit großen Körnern zeigen eine hochporöse Struktur mit Löchern und Rissen.

Bei der Präparation von TiO₂-Schichten mittels Sol-Gel-Verfahren belegt Beling [Beling2001] die Ausprägung unterschiedlicher Poren in den Schichten in Abhängigkeit von den verwendeten Präparationsverfahren. In Abhängigkeit des Dispersionsmittels kann eine poröse Schicht ohne Risse hergestellt werden.

Beim Mahlen von WO₃-Pulver in einer Perlmühle ergibt sich im Rahmen des Verbundprojektes MEGAS [MEGAS2001] eine Reduzierung der Größe der Kornstrukturen von 50 µm auf 12 µm nach 20 Minuten und auf 1,2 µm nach zwei Stunden Mahldauer.

6.3 Sensitivität in Abhängigkeit der Morphologie

In organischem Dispersionsmittel präparierte und gemahlene Sole zeigen eine deutlich verbesserte Sensitivität auf die ausgewählten Testgase CO, H₂ und NO₂. Die Sensitivität erhöht sich um bis zu 50%.

Blaustein [Blaustein1999] und Castro [Castro2000] erreichen in ihren Untersuchungen eine Sensitivitätssteigerung von SnO₂-Sensoren durch Verringerung der Korngröße von 200 nm auf 100 nm. Die erhöhte Sensitivität erklären sie mit der besseren Diffusion von

Sauerstoff in die Fehlstellen des Festkörpers sowie mit einer möglichen Überlappung der Verarmungszonen, was zur Verarmung des gesamten Korninneren führt. Zu gleichen Ergebnissen kommt auch Ponce [Ponce2003] in seinen Messungen.

Storm [Storm2001] geht bei der Herstellung von Dickschichtsensoren von Körnern größer als 100 nm aus, bei denen keine Verarmung auftritt. In seinen Modellrechnungen zeigt er bei Dünnschichtsensoren für Korngrößen bis 50 nm eine mögliche Verarmung und daraus resultierend eine gesteigerte Sensitivität. Wang [Wang1995] erwartet eine gesteigerte Sensitivität der Wirkschichten für Korngrößen kleiner als 40 nm durch kanalmodulierte Übergänge. Ulrich [Ulrich2003] berechnet eine deutliche Sensitivitätssteigerung bei einer Verkleinerung der Korngrößen von 50 nm auf 30 nm.

Berechnungen von Yamazoe [Yamazoe1990] bezüglich des Einflusses der Morphologie auf die Sensitivität der Wirkschichten lassen eine stark erhöhte Sensitivität für Korngrößen kleiner als 12 nm erwarten, da diese komplett verarmen können und dann nur noch beschränkt zur Leitfähigkeit der Schicht beitragen. Rantala [Rantala1998] geht von einer deutlichen Verbesserung der Sensitivität für Korngrößen kleiner als 10 nm, Santos [Santos1999] errechnet diese Grenze für 7 nm.

Name	Veröffentl. im Jahr	Korngröße, bei der eine deutliche Sensitivitätssteigerung zu erwarten ist
Blaustein, Castro	1999	< 100 nm
Ponce	2003	< 100 nm
Storm	2001	< 50 nm
Wang	1995	< 40 nm
Ulrich	2003	< 30 nm
Yamazoe	1990	< 12 nm
Rantala	1998	< 10 nm
Santos	1999	< 7 nm

Tabelle 6-1: Übersicht ausgewählter Untersuchungen zum Einfluss der Korngrößen auf die Sensitivität von SnO₂-Sensoren.

Matsunaga [Matsunaga2002] und Sakai [Sakai2001] haben ein Modell entwickelt, das den Einfluss der Porengröße auf die Sensitivität beschreibt. Durch Mesoporen wird hier eine gute Diffusion in die Wirkschicht gewährleistet und das Oberfläche-Volumen-Verhältnis verbessert, wodurch die Sensitivität gesteigert wird.

Diéguez [Diéguez1999] dokumentiert in seinen Untersuchungen Änderungen der Energieniveaus des im SnO_2 gebundenen Sauerstoffs, verursacht durch das Mahlen des Sols in Wasser. Die Änderungen der sensitiven Eigenschaften sind nach seinen Berechnungen nicht allein durch die Verkleinerung der Korngrößen erklärbar. Als Erklärung vermutet er die Entstehung neuer zusätzlicher Oberflächenniveaus.

Bei Messungen von Dutraive [Dutraive1995] verringert sich die CO-Empfindlichkeit mit zunehmender Sintertemperatur, da die Korngröße zunimmt und sich Risse in der Wirkschicht bilden. Die Umwandlung von NO_2 zu NO an der Oberfläche wird bei Messungen unter anderem von Ruhland [Ruhland1998] beobachtet.

6.4 Modelle

Um den Einfluss der Korngrößen und der Diffusion von Gasen in die Wirkschicht zu untersuchen, werden im Folgenden die Modelle von Wang et. al. und Sakai et. al. vorgestellt. Diese Modelle unterstützen die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse.

6.4.1 Variation der Korngröße

Zur Abschätzung des Einflusses der Korngröße auf die Sensitivität der Sensoren werden die Modelle von Yamazoe, [Yamazoe1991] Santos et. al. [Santos1999], Wang et al [Wang1995] und Ulrich [Ulrich2003] herangezogen.

Die Leitfähigkeit polykristalliner Metalloxidschichten wird in einem Modell von Yamazoe 1991 vorgestellt. Es beschreibt die Leitfähigkeit polykristalliner Metalloxidschichten in Abhängigkeit der Kornübergänge und der Variation der Korngrößen. Wang [Wang1995] und Ulrich [Ulrich2003] stellen erweiterte Berechnungen bezüglich unterschiedlicher Kontaktierungen zwischen den Körnern auf. Dort bilden sich Schottky-Kontakte und Bereiche mit hohen Ladungsträgerdichten. Diese Kanäle können in Abhängigkeit des Korndurchmessers und anwesender Gase an Ladungsträgern verarmen und so vom offenen Zustand in den geschlossenen Zustand

übergehen, da sie nur noch bedingt einen Ladungsaustausch zwischen den einzelnen Körnern gewährleisten. Demnach ist bei der Verkleinerung der Korngröße eine Sensitivitätssteigerung zu erwarten.

In den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wird die Korngröße des SnO₂-Pulvers durch das Mahlen in der Perlmühle reduziert (Kapitel 5.2.2, Abbildung 5-29). Die Korngröße liegt bei den gemahlten Solen zwischen 20 nm und 40 nm (Abbildung 5-30). Durch die Verwendung eines organischen Dispersionsmittels zur Solpräparation wird die Morphologie der Wirkschichten so beeinflusst, dass eine Vielzahl kleiner Körner mit gleichmäßig ausgeprägten Kornübergängen entsteht (Abbildung 5-19, Abbildung 5-20).

In Abhängigkeit der an der Kornoberfläche ionosorbierten Sauerstoffmoleküle bildet sich eine Randschicht mit verringerter Elektronendichte aus (vergleiche Kapitel 3.1). Eine Änderung der Weite dieser Verarmungsschicht und damit der Energiebarriere ist die wesentliche Ursache für die gassensitiven Eigenschaften von Metalloxidsensoren. Die Ladungsträgerdichte n_d in der Verarmungszone beträgt:

$$n_d = n_b \exp\left(-\frac{qV_B(x)}{k_B T}\right) \quad (6.1)$$

An den Kontaktflächen sind die einzelnen Körner durch Schottky-Kontakte miteinander verbunden. Der Ladungstransport erfolgt im Wesentlichen durch thermische Emission von Elektronen. Die Schottky-Näherung liefert den Zusammenhang zwischen der Potenzialbarriere und der Weite der Verarmungszone durch (2.8) und (2.9).

$$V_B = \frac{eN_d w^2}{2\epsilon} = eN_d \frac{(d_G - d_g)^2}{8\epsilon} \quad (6.2)$$

d_G : Mittlerer Korndurchmesser

d_g : Durchmesser des nicht verarmten Korninneren

Die Stromdichte j an den Korngrenzen beträgt nach Wang [Wang1995]:

$$j = en_b \left(\frac{k_B T}{2mn_n}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-eV_B}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{eV_a}{k_B T}\right) - 1\right] \quad (6.3)$$

n_b : Dichte der freien Elektronen im Korninneren

m_n : Effektive Masse des Elektrons

V_a : Spannung an einem Kornübergang

Der Spannungsabfall am Kornübergang V_a wird annäherungsweise beschrieben durch dem das Produkt aus der Stärke des Elektrischen-Feldes und dem mittleren Korndurchmessers d_G , da die Spannung im Wesentlichen an den Korngrenzen abfällt.

Durch die Entwicklung der Reihendarstellung für $\frac{eV_B}{kT} \ll 1$ der Exponentialfunktion kann (6.3) vereinfacht werden:

$$j = e^2 n_b \left(\frac{1}{2\pi m_n k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{eV_B}{k_B T}\right) V_a \quad (6.4)$$

Die Stromdichte ergibt sich nach dem Ohmschen Gesetz.

$$j = \sigma E \quad (6.5)$$

Für den Strom an einem Kornübergang gilt:

$$I_{GB} = A_{GB} \sigma \frac{V_B}{d_G} \quad (6.6)$$

A_{GB} : Kontaktfläche zwischen den Körnern

Für den Widerstand R_{GB} an den Korngrenzen für einen Schottky-Kontakt folgt dann:

$$R_{GB} = \frac{L}{A_{GB} \sigma} = \frac{(2\pi m_n k_B T)^{1/2}}{A_{GB} e^2 n_b} \exp\left(\frac{eV_B}{k_B T}\right) \quad (6.7)$$

Der Widerstand R_{GB} der Schottky-Kontakte ist somit abhängig von der Kontaktfläche und der Höhe der Potenzialbarriere. In Modellrechnungen ergibt sich die Größe der Kontaktfläche durch $A_{GB} = a d_G^2$. Der Widerstand eines Schottky-Kontaktes steigt mit abnehmender Größe der Kontaktfläche zwischen den Körnern (Abbildung 6-1). Da sich

bei der Berechnung der Sensitivität $S = \frac{R_{gas}}{R_0}$ der Einfluss der Kontaktflächen

herauskürzen lässt, ergibt sich keine Änderung der Sensitivität der Schottky-Kontakte mit abnehmender Korngröße und damit verbundener abnehmende Kontaktfläche (Abbildung 6-2).

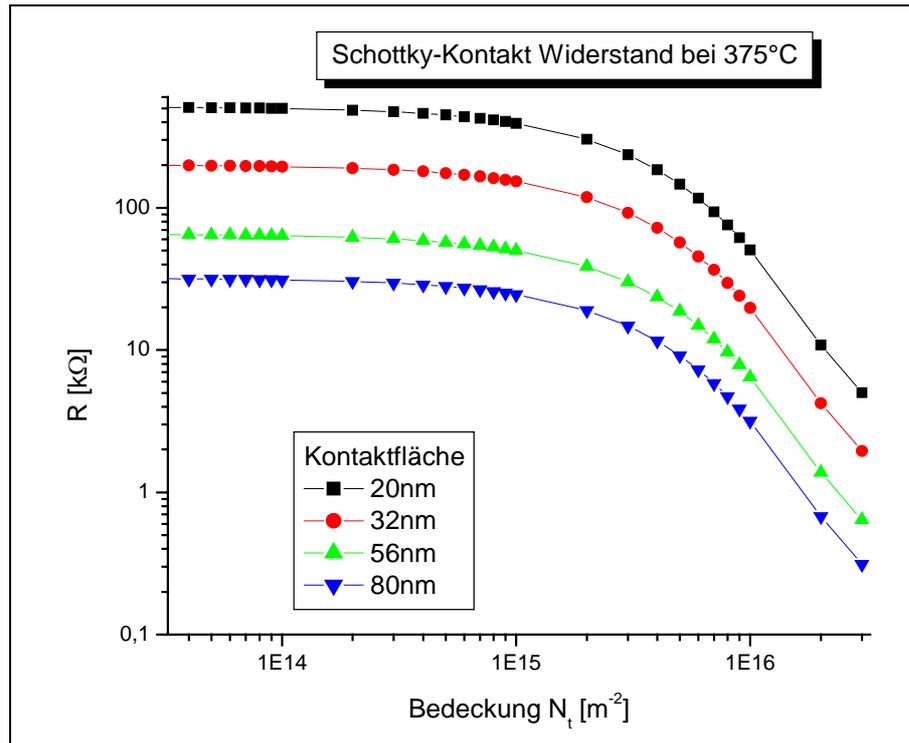


Abbildung 6-1: Widerstand der Schottky-Kontakte in Abhängigkeit der Bedeckung an der Oberfläche mit reduzierenden Gasen für verschiedene Korngrößen

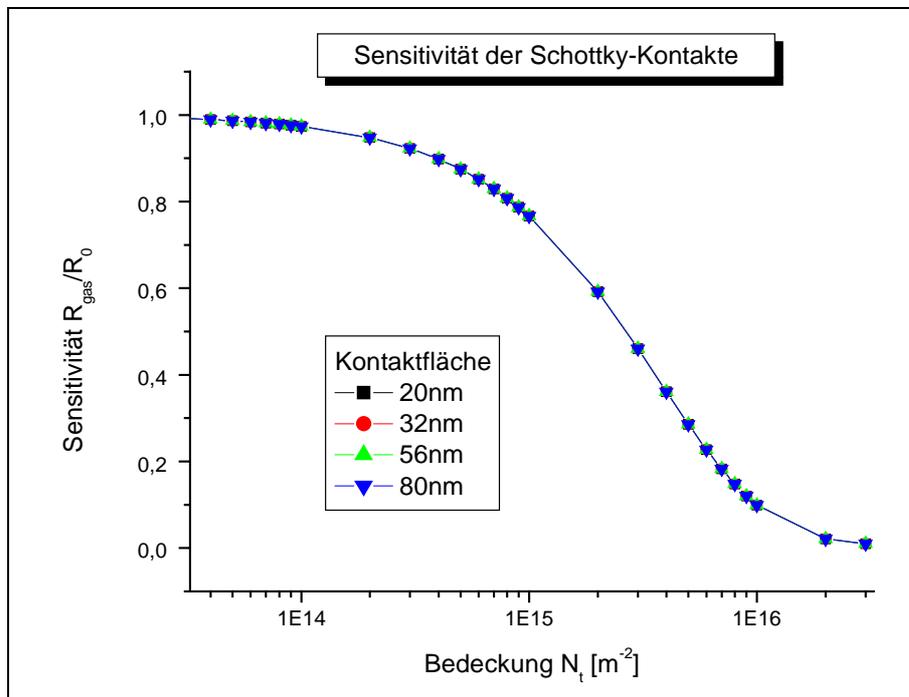


Abbildung 6-2: Sensitivität der Schottky-Kontakte in Abhängigkeit von der Bedeckung an der Oberfläche mit reduzierenden Gasen für verschieden große Kontaktflächen.

Bei hinreichend gut versinterten Schichten bilden sich Kanäle mit hoher Ladungsträgerdichte zwischen den Körnern. Diese ermöglichen einen ohm'schen Ladungstransport und werden daher als „offene Kanäle“ bezeichnet.

Die Größe des nicht verarmten Korninneren ergibt sich aus der Größe bzw. dem Durchmesser des Kanals d_N und der Breite der Verarmungsschicht w , deren Weite als konstant über dem ganzen Korn bzw. dem Kanal angesehen wird. In der ladungsverarmten Zone wird eine sehr geringe Elektronendichte n_d angenommen (6.1). Wang schätzt das elektrische Feld über dem Kanalübergang durch den Quotienten des Spannungsabfalls über dem Kanal U_N und dem Durchmesser d_N des Kanals ab.

$$E_N = \frac{U_N}{d_N} \quad (6.8)$$

U_N : Spannungsabfall über dem Kanal

d_G : Durchmesser des Kanals

Der Strom in einem Kornübergang wird dann dargestellt durch

$$I_N = \pi e E_N \left[\left(\frac{d_N}{2} - w \right)^2 \mu_b n_b + \left[\left(\frac{d_N}{2} \right)^2 - \left(\frac{d_N}{2} - w \right)^2 \right] \mu_d n_d \right] \quad (6.9)$$

μ_b, μ_d : Beweglichkeit der Elektronen der nicht verarmten und verarmten Schicht

d_N : Durchmesser des Kanals

Für den Widerstand eines Kanalübergangs ergibt sich danach

$$R_N = \frac{d_N}{\pi e E_N \left[\left(\frac{d_N}{2} - w \right)^2 \mu_b n_b + \left[\left(\frac{d_N}{2} \right)^2 - \left(\frac{d_N}{2} - w \right)^2 \right] \mu_d n_d \right]} \quad (6.10)$$

Zur Abschätzung des Einflusses der Korngrößen auf die Sensitivität der Sensoren wird eine Beweglichkeit der Elektronen von $0,075 \text{ m}^2$ angenommen. Der Durchmesser des Kanals zwischen den Körnern sei linear von der Korngröße abhängig.

$$d_N = \alpha d_G \quad (6.11)$$

Wang und Ulrich setzen hier $\alpha = 0,8$. Entscheidend für die Sensitivität bei diesem Modell ist die Weite des Kanals. Es zeigt sich, dass für Körner kleiner 40 nm bzw. Kanaldurchmesser kleiner als 30 nm, der Widerstand der Übergänge stark zunimmt (Abbildung 6-3), die Sensitivität der Sensoren wird deutlich verbessert (Abbildung 6-4). Berechnungen mit $\alpha = 0,5$ zeigen eine erhöhte Sensitivität der Wirkschichten (Abbildung 6-5). Der Widerstand sinkt bei einem Kanaldurchmesser von 56 nm bei einer Bedeckung von $8 \cdot 10^{15}$ bei den hier aufgestellten Annahmen auf den Faktor 0,8 (Abbildung 6-4). Die gleiche Widerstandsverminderung kann schon bei einer Bedeckung von $7 \cdot 10^{14}$ erreicht werden, wenn die Kanalweite auf 20 nm sinkt (Abbildung 6-6, Abbildung 6-7, Abbildung 6-8).

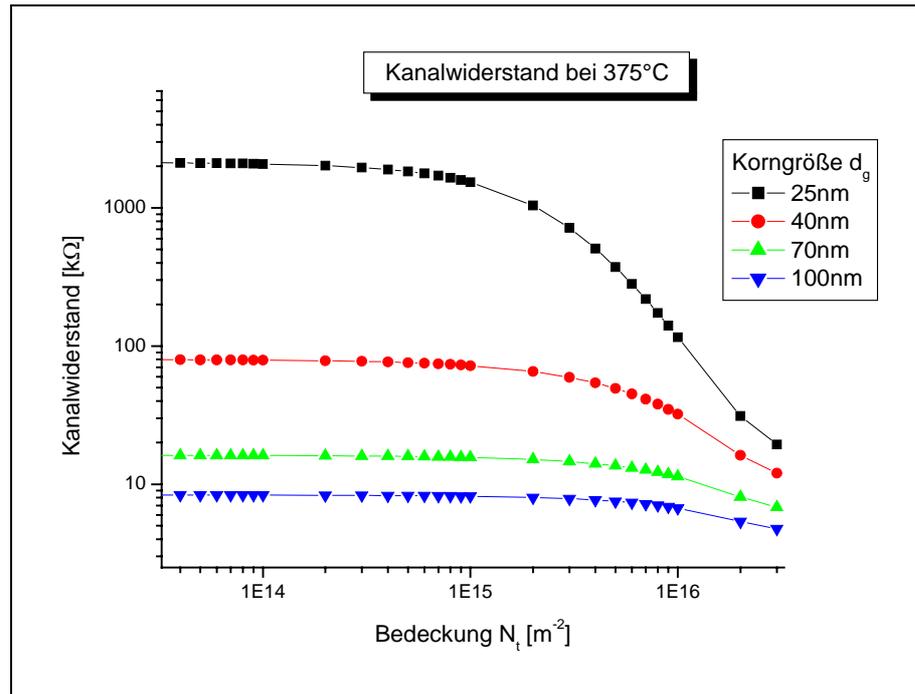


Abbildung 6-3: Widerstand eines Kanals in Abhängigkeit von der Bedeckungsrate bei 375°C und $\alpha = 0,8$ für verschiedene Korngrößen.

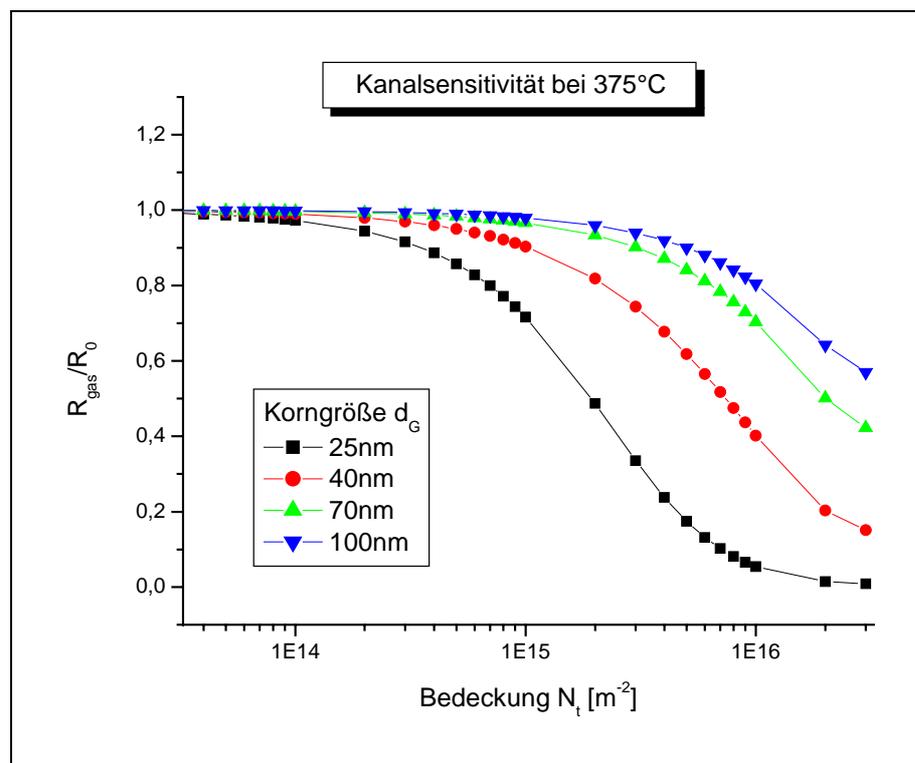


Abbildung 6-4: Sensitivität eines Kanals in Abhängigkeit von der Bedeckungsrate bei 375°C und $\alpha = 0,8$ für verschiedene Korngrößen.

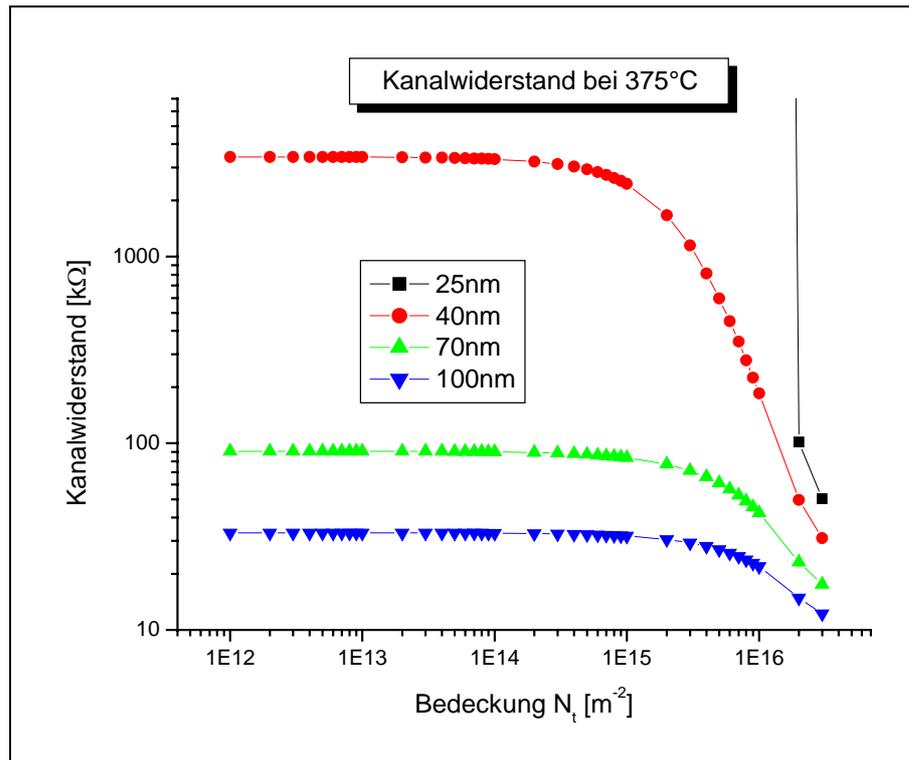


Abbildung 6-5: Widerstand eines Kanals in Abhängigkeit von der Bedeckungsrate bei 375°C und $\alpha = 0,5$ für verschiedene Korngrößen.

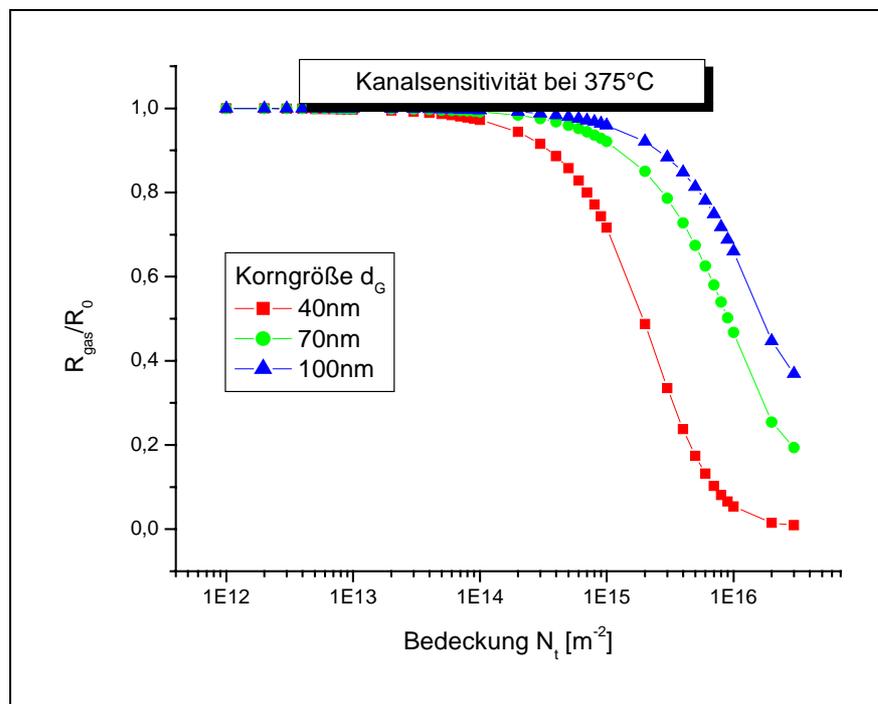


Abbildung 6-6: Sensitivität eines Kanals in Abhängigkeit von der Bedeckungsrate bei 375°C und $\alpha = 0,5$ für verschiedene Korngrößen.

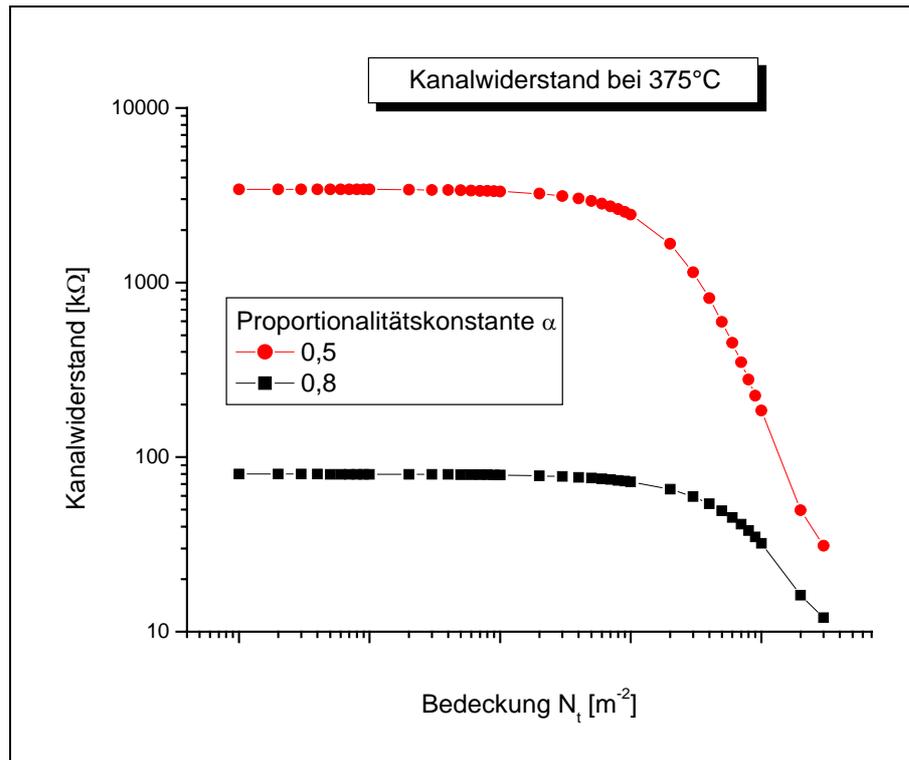


Abbildung 6-7: Kanalwiderstand in Abhängigkeit von der Bedeckung an der Oberfläche bei einer Korngröße von 40 nm für eine Kanalweite von 20 nm und 32 nm.

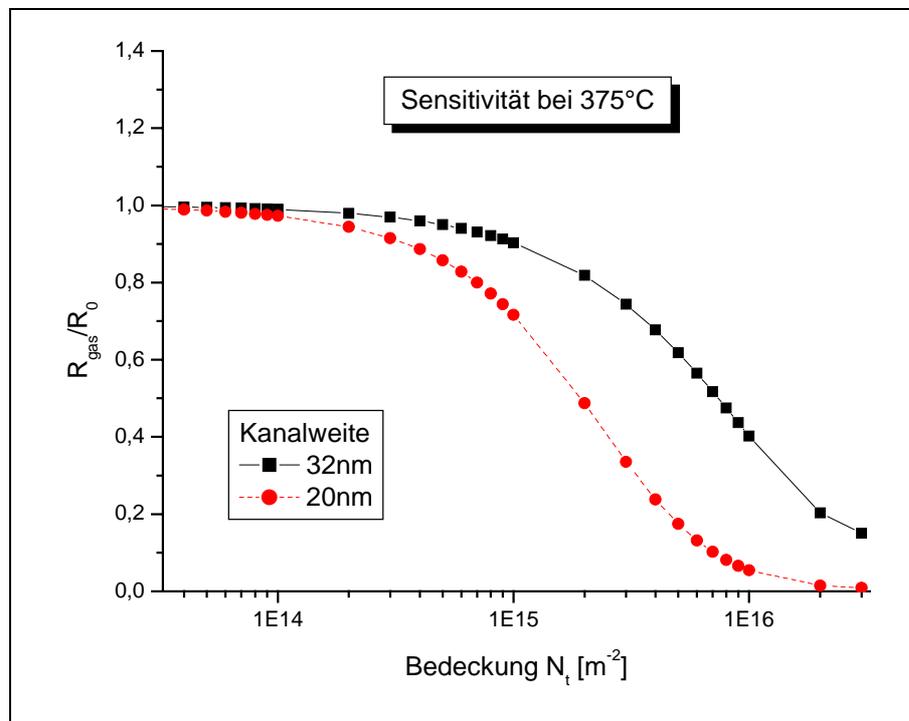


Abbildung 6-8: Kanalsensitivität für verschiedene Kanalweiten

Polykristalline Schichten bestehen aus einer Vielzahl von Körnern unterschiedlicher Größe. Durch verschiedene Präparations- und Tempverfahren ergeben sich Differenzen bei der Kontaktierung der Körner untereinander. Es entwickeln sich variierende Kanaldurchmesser, die bei den Berechnungen berücksichtigt werden müssen. Es ist nicht ersichtlich, unter welchen Bedingungen die unterschiedlichen Kontaktierungen zwischen den Körnern der Schicht entstehen. Das Modell lässt jedoch den grundlegenden Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Sensitivität erkennen. Durch die Bildung von Kanälen mit Durchmessern unter 30nm zwischen den SnO₂-Körnern wird die Sensitivität der Sensoren erheblich verbessert.

Das diesen Berechnungen zu Grunde liegende Modell bestätigt die Verbesserung der Sensitivität der Wirkschichten bei einer Verkleinerung der Körner bzw. der Kanäle zwischen den Körnern. So lässt sich durch die Verminderung des Kanaldurchmessers eine Widerstandsänderung schon bei geringer Bedeckung mit reduzierenden Gasen an der Oberfläche erreichen. Bei Korngrößen unter 40 nm kann die Verarmung des Kornes eine wesentliche Erhöhung des Widerstandes bewirken. Das Korn wird somit zu einer Art Kanal zwischen zwei größeren Körnern.

Die gezeigte Sensitivitätsverbesserung der in den hier vorgestellten Untersuchungen präparierten Sensoren kann auf Grund dieser Modellrechnungen auf veränderte Kanalübergänge zwischen den Körnern zurückgeführt werden. Durch den zunehmenden Anteil von Körnern zwischen 20 nm und 40 nm und den nur teilweise versinterten Schichten erfolgt der Ladungstransport vermehrt über Kanäle, die wegen ihres geringen Durchmessers in Abhängigkeit des Gases vom offenen in den geschlossenen Zustand übergehen. Es ergeben sich erhöhte Widerstandsänderungen schon bei geringen Konzentrationen in der Atmosphäre.

6.4.2 Diffusion in die Wirkschicht

Das Modell von Sakai [Sakai2001] berechnet die Diffusion in poröse Schichten. Anwesende Gase gelangen durch Knudsendiffusion in die Schicht und adsorbieren an den Metalloxidkörner, wodurch der Widerstand der Wirkschicht beeinflusst wird.

Wird eine poröse Sensorschicht einem Gas ausgesetzt, führt dies zu Oberflächenreaktionen und zur Diffusion des Gases in die Sensorschicht. In

Abhängigkeit von der Porengröße kommt es zur Molekulardiffusion, Oberflächendiffusion und Knudsendiffusion.

Die Annahme der porösen SnO₂-Wirkschicht wird durch die hier dargelegten REM-Aufnahmen (Kapitel 5.2.1) bestätigt. Sensoren, die mit einem gemahlene Sol präpariert werden, besitzen poröse Wirkschichten. Es bilden sich eine Vielzahl von Mesoporen (Abbildung 5-19, Abbildung 5-20,

Abbildung 5-24, Abbildung 5-25) gegenüber wenigen Makroporen in ungemahlene Solen (Abbildung 5-17, Abbildung 5-18, Abbildung 5-23). Da die Porengrößen der Wirkschicht in der Größenordnung der freien Weglänge der Gasmoleküle liegen, kann zur Beschreibung der Diffusionseigenschaften die Knudsendiffusion zu Grunde gelegt werden.

Die Knudsendiffusionskonstante D_K hängt sowohl von der Temperatur T und dem Porenradius r_p als auch vom Molekulargewicht M ab.

$$D_K = \frac{4}{3} r_p \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (6.12)$$

Unter der Annahme, die Diffusion der Gase in die Schicht sei linear zeitabhängig, stellt Sakai [Sakai2001] für die Knudsendiffusion folgende Gleichung auf.

$$\frac{\delta C_{gas}}{\delta t} = D_K \frac{\delta^2 C_{gas}}{\delta x^2} - k C_{gas} \quad (6.13)$$

C_{gas} : Konzentration des Gases an der Stelle x

k : Reaktionskonstante für Oberflächenreaktionen

Gleichung (6.13) gibt die Diffusion eines Gases in eine Pore der Wirkschicht an. Durch eine große Anzahl an Poren wird die Diffusion in die Wirkschicht weiter begünstigt. Die Anzahl der Poren N_p ist abhängig von der Größe der Körner bzw. der zusammengesinterten Bereiche in der Wirkschicht.

Für die Diffusion in die Schicht folgt dann:

$$\frac{\delta C_{gas}}{\delta t} = D_K N_p \frac{\delta^2 C_{gas}}{\delta x^2} - k C_{gas} = \Pi \frac{\delta^2 C_{gas}}{\delta x^2} - k C_{gas} \quad (6.14)$$

Π : $D_K N_p$

Zur Vereinfachung wird die Sauerstoffkonzentration in der Schicht als konstant angenommen. Im Gleichgewicht, also für

$$\frac{\delta C_{gas}}{\delta t} = 0 \quad (6.15)$$

kann (6.15) vereinfacht werden zu

$$0 = \Pi \frac{\delta^2 C_{gas}}{\delta x^2} - k C_{gas} \quad (6.16)$$

mit der Lösung

$$C_{gas}(x) = C_1 \exp\left(x\sqrt{\frac{k}{\Pi}}\right) + C_2 \exp\left(-x\sqrt{\frac{k}{\Pi}}\right) \quad (6.17)$$

Zur Berechnung der Gaskonzentration in der Wirkschicht wird das Modell einer „doppelten“ Schicht der Dicke L verwendet, wobei an $x = 0$ eine Spiegelschicht angehängt wird.

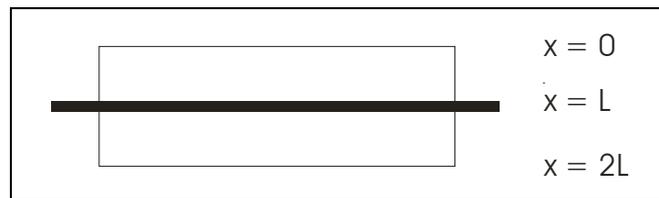


Abbildung 6-9: Zur Vereinfachung der Berechnung der Knudsendiffusion wird eine doppelte Wirkschicht angenommen.

Mit den entsprechenden Randbedingungen $C_{gas} = C_{gas,s}$ bei $x = 0$ (Konzentration an der Oberfläche) und $C_{gas} = C_{gas,s}$ bei $x = 2L$ ergibt sich für die Konzentration C_{gas} eines Gases in Abhängigkeit der Schichttiefe x .

$$C_{gas}(x) = C_{gas,s} \frac{\sinh\left(x\sqrt{\frac{k}{\Pi}}\right) + \sinh\left((2L-x)\sqrt{\frac{k}{\Pi}}\right)}{\sinh\left(2L\sqrt{\frac{k}{\Pi}}\right)} \quad (6.18)$$

Mit zunehmendem $\sqrt{\frac{k}{\Pi}}$ sinkt die Konzentration C_A in der Schicht. Bei hohen Werten kommt es nur zu kleinen Eindringtiefen in die Schicht. Auf Grund der linearen Abhängigkeit von der mittleren Porengröße r und der Anzahl der Poren ergibt sich ein

unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Porenanzahl und der Diffusion in die Wirkschicht (Abbildung 6-10).

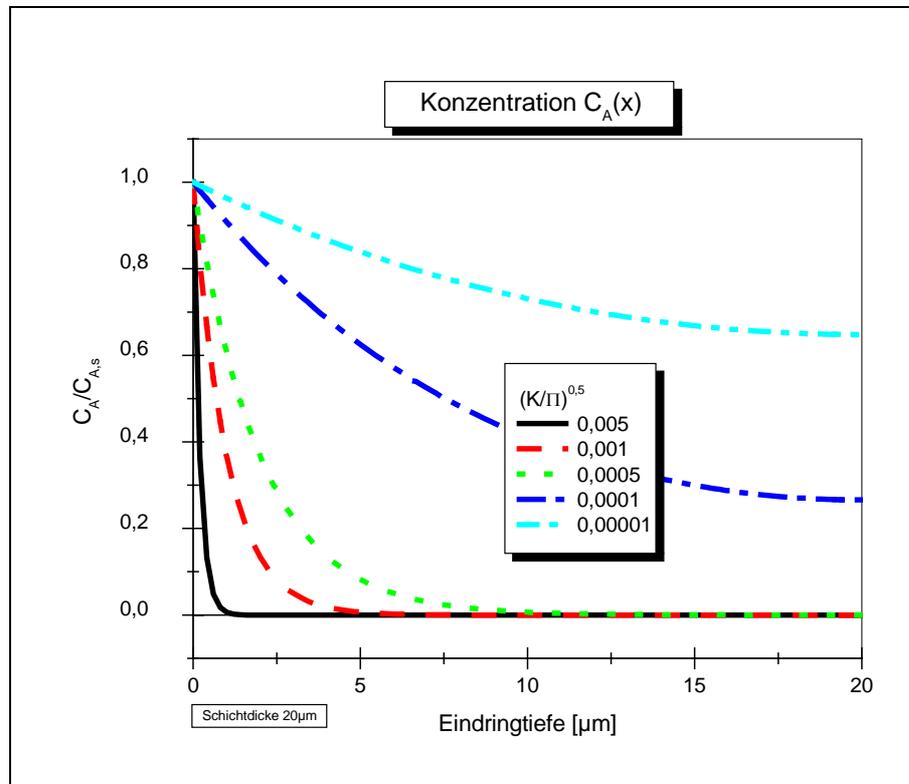


Abbildung 6-10: Konzentration eines Gases für unterschiedlich poröse Schichten bei einer 20 µm dicken Sensorschicht. Durch die Verwendung eines organischen Dispersionsmittels und dem Mahlen des Sols kann die Anzahl und der Radius der Poren vergrößert werden.

Zur Berechnung des Gesamtwiderstands wird die Wirkschicht in eine Vielzahl infinitesimaler Schichten unterteilt, deren Leitwert $\sigma_i = \sigma(x)$ linear mit der Gaskonzentration C_{gas} an der Stelle x zusammenhängt.

$$\sigma(x) = \sigma_0(1 + aC_{\text{gas}}) \quad (6.19)$$

σ_0 : Leitwert der Schicht an Luft

a : Gasabhängige Konstante, negativ für oxidierende Gase, positiv für reduzierende Gase

Durch Integration über die Schichtdicke ergibt sich der Schichtwiderstand

$$\frac{1}{R_0} = \int_0^L \sigma_0 dx \quad (6.20)$$

$$\frac{1}{R_A} = \int_0^L \sigma_x dx \quad (6.21)$$

Zur Vereinfachung wird eine Variable m eingeführt.

$$m = L \sqrt{\frac{k}{\Pi}} \quad (6.22)$$

m hängt von der Porengröße und der Porenanzahl in der Wirkschicht ab. Mit steigender Porengröße und Porenanzahl sinkt m .

Für die Sensitivität S einer Schicht gilt dann:

$$S = \frac{R_A}{R_0} = \frac{m}{m + aC_{gas,s} \tanh(m)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{m} aC_{gas,s} \tanh(m)} \quad (6.23)$$

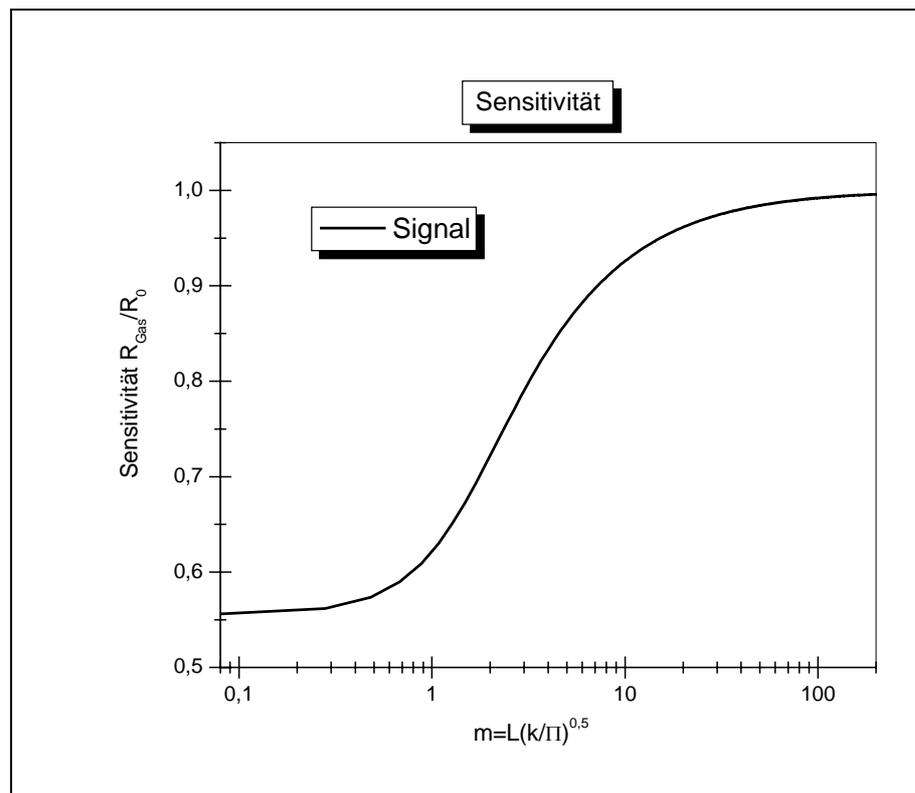


Abbildung 6-11: Abhängigkeit der Sensitivität von m

Das Mahlen in der Perlmühle und die Verwendung organischer Dispersionsmittel sichern eine hohe Porosität der Wirkschichten. Durch die im organischen Dispersionsmittel vorhandenen Cellulosen wird die Sedimentation während des Tempervorgangs reduziert, was zum einen die Anzahl der Poren deutlich erhöht und

zum anderen die Porengröße beeinflusst. Die geringere Dichte vergrößert die effektive Oberfläche und somit die Anzahl der Adsorptionsplätze (vergleiche Kapitel 3.2). Der Wert des für die Diffusion in die Schicht entscheidenden Terms $\sqrt{\frac{k}{\Pi}}$ kann durch die Vergrößerung und die höhere Anzahl der Poren deutlich reduziert werden (Abbildung 6-12, vergleiche Abbildung 6-10, Abbildung 5-18 und Abbildung 5-20).

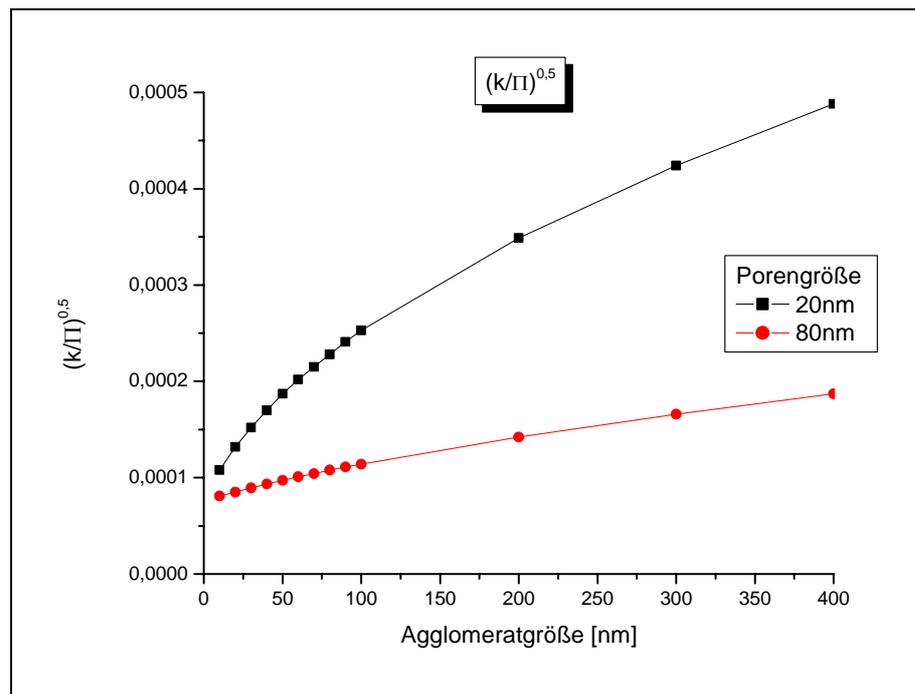


Abbildung 6-12: $\sqrt{\frac{k}{\Pi}}$ in Abhängigkeit der Agglomeratgröße – Durch den Mahlvorgang werden die Agglomerate aufgebrochen und die Porengröße vergrößert. Dies führt zu einer Verringerung von $\sqrt{\frac{k}{\Pi}}$.

Durch Verminderung der Agglomeratgröße und Vergrößerung der Porengröße verbessert sich das Signal von 0,8 auf bis 0,6. Eine weitere deutliche Sensitivitätssteigerung wird für die Verringerung der Schichtdicke erwartet, wie sie bei der Präparation mittels des Maskendruckes erreicht wird (Abbildung 6-13).

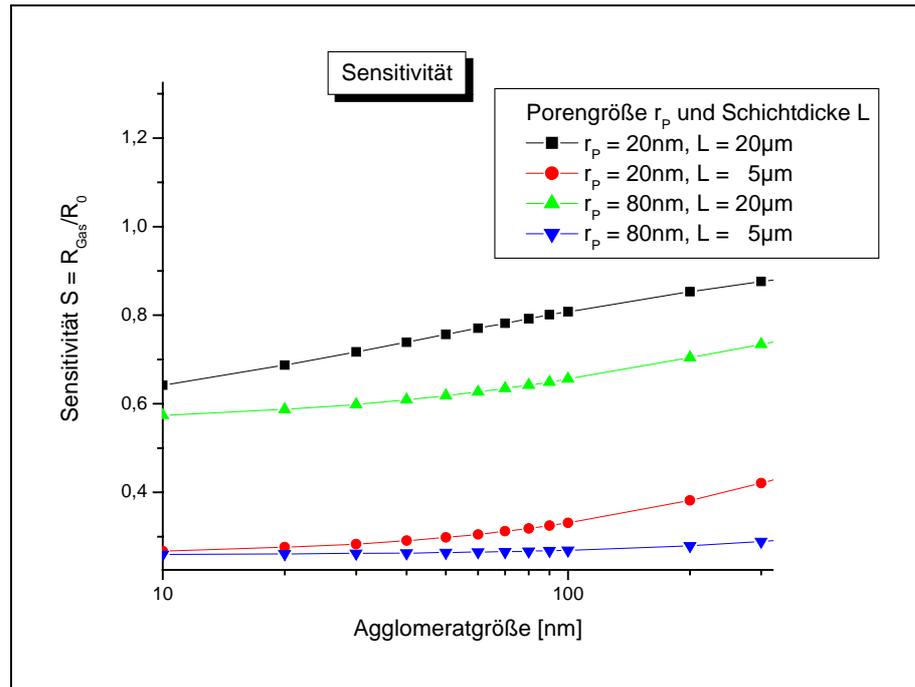


Abbildung 6-13: Sensitivität in Abhängigkeit der Porengröße für zwei Schichtdicken

Die Verwendung des hier beschriebenen Modells zur Berechnung der Sensitivität lässt Raum für Modifikationen. Das Modell geht davon aus, dass in die Schicht diffundierende Gase den Leitwert ab einer infinitesimalen Eindringtiefe beeinflussen. Bei der Herstellung der Wirkschichten kommt es zu unterschiedlichen effektiven Schichtdicken in Abhängigkeit der Sensorpräparation (Abbildung 5-27, Abbildung 5-28). Die durch adsorbierte Gase hervorgerufenen Änderungen der Verarmungszonen bewirken jedoch erst dann eine Änderung des Widerstands der gesamten Wirkschicht, wenn die jeweilige Schicht für den Stromtransport zur Verfügung steht. Das Modell muss also dahingehend modifiziert werden, dass zur Widerstandsberechnung die Integration nur bis zur effektiven Schichthöhe erfolgt, während die Gaskonzentration bei der effektiven Schichthöhe schon abgesunken ist.

Die Sensitivität des Sensors ist demnach abhängig von

- der mittleren Porengröße
- der Anzahl der Poren
- der effektiven Schichtdicke
- der Molmasse des Gases

- der tatsächlichen Schichtdicke
- der Temperatur der Schicht
- und der Reaktionskonstanten.

Eine Verringerung der tatsächlichen Schichtdicken bewirkt eine Sensitivitätssteigerung der Wirkschichten. Die Präparation der Sensoren durch Sieb- oder Maskendruck mit den hier vorgestellten Verfahren ermöglicht die Herstellung von 5 µm dicken Schichten, was bei der gefundenen Korngröße etwa 100 Lagen entspricht. So wird eine hohe Gaskonzentration in der Wirkschicht erreicht. Die Poren in den Wirkschichten lassen sich auf Grund ihrer stark unterschiedlichen Größe und Form nur bedingt durch eine mittlere Porengröße beschreiben. Dickschichtsensoren besitzen neben den hier verwendeten Mesoporen eine von der Morphologie abhängige Dichte von Makroporen mit Radien wesentlich größer als 100 nm [Ponce2003]. Sie ermöglichen eine Molekulardiffusion in die Wirkschicht. Dickschichten können so durch eine Vielzahl dünner poröser Schichten modelliert werden.

Die Darstellung des von Sakai aufgestellten Modells verdeutlicht den entscheidenden Einfluss der morphologischen Eigenschaften auf die Widerstandsänderungen der Sensoren. Eine hohe Porosität sichert eine gute Diffusion in die Wirkschicht und somit eine gute Sensitivität. Durch den Mahlvorgang wird die Agglomeratbildung in den Wirkschichten verringert und so eine gute Porosität der Schichten erreicht. Organische Dispersionsmittel beeinflussen durch Cellulosen die Porengröße und so die Porosität der Schichten. Die Sensitivität der Sensoren verbessert sich durch diese Maßnahmen um bis zu 30%.

7 Schluss und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Metalloxidsensoren entwickelt. Es ergeben sich reproduzierbare, sensitive und stabile Sensoren.

Durch den Herstellungsprozess des druckfähigen Sols mit organischem Dispersionsmittel werden die Morphologie und damit die Sensitivität der Wirkschichten wesentlich beeinflusst. Das Mahlen des Sols in einer Perlmühle bewirkt die Zunahme des Kornanteils zwischen 20 nm und 50 nm von 40% auf 80%, der Anteil der Körner über 50 nm reduziert sich entsprechend. Dadurch verbessert sich die Sensitivität auf Testgase um 50%.

Die gewünschte Verkleinerung der Korngröße und damit der Kanäle zwischen den Körnern (vergleiche Kapitel 6.4.1) und die geforderte Porenvergrößerung zur Verbesserung der Diffusion in die Wirkschicht (vergleiche Kapitel 6.4.2) ergeben die Notwendigkeit einer hochporösen Wirkschicht mit kleinen Körnern als Lösung der diametralen Forderungen zur Sensitivitätssteigerung. Durch die hier vorgestellten Präparationsschritte wird die Herstellung einer solchen Schicht ermöglicht. Eine gute Diffusion von Gasen in die Wirkschichten wird ermöglicht, wodurch eine erhöhte Anzahl von Adsorptionsplätzen den zu detektierenden Molekülen zur Verfügung steht. Die Verkleinerung der Körner ergibt wegen der damit verbundenen Verkleinerung der Kanäle eine wesentlich gesteigerte Empfindlichkeit der Sensoren.

Das vorgestellte Solpräparationsverfahren bietet hohe Flexibilität, die eine gute Umsetzung der Erkenntnisse zur Herstellung von Metalloxidsensoren ermöglicht. Die Wirkschichten können mit dem hier entwickelten Sol auf beliebige Substrate, insbesondere auch auf Membransubstrate, aufgebracht werden.

Zur Aufbringung des Sols auf die Substrate eignen sich sowohl Suspensionsverfahren als auch unterschiedliche Druckprozesse. Diese Techniken zeichnen sich im Besonderen durch die praktikable und schnelle Umsetzung neuer Forschungserkenntnisse aus.

Für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet kann der Einfluss der Schichtdicke auf die Sensitivität der Sensoren betrachtet werden. Die entwickelten MembranSubstrat-

sensoren mit verringerter Schichtdicke lassen eine nochmals gesteigerte Sensitivität erwarten. Verschiedene Elektrodengeometrien sowie die Möglichkeit extrem schneller Heizzyklen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen, die am Institut für Angewandte Physik durchgeführt werden.

Durch die flexible Sensorherstellung können verschiedene Materialien als Wirkschicht verwendet und der Einfluss des Mahlvorgangs auf die Sensitivität analysiert werden.

8 Literaturverzeichnis

- [de Angelis 1995] de Angelis, L., Riva, R.:
Selectivity and stability of a tin dioxide sensor for methan,
Sensors and Actuators B28 (1995) 25-29
- [Benner 2002] Benner, N. P.:
BMBF-Projekt KOMET 650, Projektbericht 2.7, Halbleiter –
Gassensorik für die Rauchgasanalyse, Justus-Liebig-Universität.
Institut für Angewandte Physik. Gießen (2002)
- [Blaustein 1999] Blaustein, G., Castro, M. S., Aldao, C. M.:
Influence of frozen distributions of oxygen vacancies on the tin
oxide conductance, Sensors and Actuators B55 (1999) 33-37
- [Brattain 1952] Brattain, J. B.:
Surface properties of germanium, Bell. Syst. Tech. J32 (1952) 1.
- [Castro 2000] Castro, M. S., Aldao, C. M.:
Effects of thermal treatments on the conductance of tin oxide,
Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 303-307
- [Cirera 1999] Cirera, A., Diéguez, A., Diaz, R. u. a.:
New method to obtain small-sized SnO₂ powders for gas sensors,
Sensors and Actuators B58 (1999) 360-364
- [Cirera 2000] Cirera, A., Cornet, A.; Morante, J. R. u. a. :
Comparative structural study between sputtered and liquid
pyrolysis nanocrystalline SnO₂, Mater. Sci. Eng. B69-70 (2000)
406-410

-
- [Cirera 2001] Cirera, A., Vilà, A., Cornet, A. u. a.:
Properties of nanocrystalline SnO₂ obtained by means of a microwave process, *Materials Science and Engineering C15* (2001) 203-205
- [Delabie 1997] Delabie, L., Honoré, M., Lenaerts, S. u. a.:
The effect of sintering and Pd-doping on the conversion of CO to CO₂ and SnO₂ gas sensor materials, *Sensors and Actuators B44* (1997) 446-451
- [Dièguez 1999] Dièguez, A., Romano-Rodríguez, A., Morante, J. R. u.a.:
Nanoparticle engineering for gas sensor optimisation: improved sol-gel fabricated nanocrystalline SnO₂ thick film gas sensor for NO₂ detection by calcination, catalytic metal introduction and grinding treatments, *Sensors and Actuators B60* (1999) 125-137
- [Dièguez 2000a] Dièguez, A., Romano-Rodríguez, A., Alay, J. L. u. a.:
Parameter optimisation in SnO₂ gas sensors for NO₂ detection with low cross-sensitivity to CO: sol-gel preparation, film preparation, powder calcination, doping and grinding, *Sensors and Actuators B65* (2000) 166-168
- [Dièguez 2000b] Dièguez, A., Vilà, A., Cabot, A. u.a.:
Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of calcinated SnO₂ sol-gel nanocrystals, *Sensors and Actuators B68* (2000) 94-99
- [Diehl 2000] Diehl, C.:
Signalentstehung und –auswertung von Oxidsensoren bei gleichzeitiger Anwesenheit oxidierender und reduzierender Gase, *Dissertation, Justus-Liebig-Universität: Gießen* (2000)
- [Ding 2001] Ding, J., McAvoy, T. J., Cavicchi, R. E., Semancik, S.:
Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors, *Sensors and Actuators B77* (2001) 597-613

-
- [Dutraive 1995] Dutraive, M. S., Lalauze, R., Pijolat, C.:
Sintering, catalytic effects and defect chemistry in polycrystalline tin dioxide, Sensors and Actuators B26-27 (1995) 38-44
- [Eicker 1981] Eicker, H., Kartenberg, H.-J., Jakob, H.:
Untersuchungen neuer Meßverfahren mit Metalloxidhalbleitern zur Überwachung von Kohlenmonoxid-Konzentrationen, Technisches Messen 48. Jahrgang, Heft 12, 421-430, 1981
- [Endres 1996] Endres, H.-E., Göttler, W., Hartinger, R. u. a.:
A thin-film SnO₂ sensor system for simultaneous detection of CO and NO₂ with neutral signal evaluation, Sensors and Actuators B35-36 (1996) 353-357
- [Felde 2000] Felde, N.:
Entwicklung eines In - situ Gassensor – Messsystems für Garvorgänge, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (2000)
- [Fellenberg 1992] Fellenberg, G.:
Chemie der Umweltbelastung, B.G. Teubner Stuttgart 1992
- [FIGARO] Internetpräsenz der Firma Figaro
www.figarosensor.com
- [Galatis 2001] Galatis, K., Li, Y. X., Wlodarski, W., Kalantar-zadeh, K.:
Sol-gel prepared MoO₃-WO₃ thin-films for O₂ gas sensing, Sensors and Actuators B77 (2001) 478-483
- [Geistlinger 1996] Geistlinger, H., Eiserle, I., Flietner, B., Winter, R.:
Dipole- and charge transfer contributions to the work function change of semiconducting thin films: experiment and theory, Sensors and Actuators B34 (1996) 499-505

-
- [Golovanov 1996] Golovanov, V., Solis, J. L., Lantto, V. u. a.:
Different thick-film methods in printing of one-electrode
semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B34* (1996)
401-406
- [Guidi 2002] Guidi, V., Carotta, M. A., Cavicchi, B.:
Gas sensing through thick film technology, *Sensors and Actuators*
B84 (2002) 72-77
- [Heraeus] Heraeus:
Datenblatt Sensorsubstrate, *Elektronische Mitteilung*
- [Holleberg 1995] Hollemann, A. F., Wilberg, E., Wiberg, N.:
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, New York de Gruyter
101. Auflage (1995)
- [Holtstiege 2003] Holtstiege, T., Mokwa, W.:
BMBF-Projekt QuickSpec. Entwicklung von Low-Power
Sensorsubstraten. Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik I,
RWTH Aachen 1. Öffentliches Statusseminar Gießen
(18.09.2003)
- [Jiminez 2001] Jiminez, I., Cirera, A, Folch, J., Cornet, A., Morante, J. R.:
Innovative method of pulverisation coating of prestabilized
nanopowders for mass production of gas sensors, *Sensors and*
Actuators B78 (2001) 78-82
- [Jin 1998] Jin, Z., Zhou, H.-J., Jin, Z.-L., Savinelli, R. F., Liu, C.-C.:
Application of nano-crystalline porous tin oxide thin films for
CO sensing, *Sensors and Actuators B52* (1998) 188-194

-
- [Kappler 2001] Kappler, J.:
Characterisation of high-performance SnO₂ gas sensors for CO detection by in situ techniques, Dissertationsschrift zur Erlangung des Doktorgrades an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen (2001) In: Robertson, J.: Electronic structures of SnO₂, GeO₂, PdO₂, TeO₂, and MgF₂, J. Phys. C12, (1979) 4767-4776
- [Kawahara 1998] Kawahara, A., Katsuki, H., Egashira, M.:
Fabrication of semiconductor oxide thick films by slide-off transfer printing and their NO₂-sensing properties, Sensors and Actuators B49 (1998) 273-278
- [Kawahara 2000] Kawahara, A., Yoshihara, K., Katsuki, H. u. a.:
Gas-sensing properties of semiconductor heterolayers fabricated by a slide-off transfer printing method, Sensors and Actuators B65 (2000) 17-22
- [Kelleter 1997] Kelleter, J.:
Künstliche Nase für gasförmige Emissionen aus unvollständiger Verbrennung, Aufbau und Erprobung aus unvollständiger Verbrennung, Dissertationsschrift zur Erlangung des Doktorgrades am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, Aachen: Shaker Verlag (1997)
- [MEGAS 2001] Abschlussbericht des BMBF-Projekt MEGAS (2001)
- [KOENEN] KOENEN
Produktinformationen der Firma KOENEN
- [Kohl 1989] Kohl, D.:
Surface Processes in the Detection of reducing gases with SnO₂ - based devices, Sensors and Actuators 18 (1989) 71-113

-
- [Lim 1996] Lim, C., Oh, S.:
Microstructure evolution and gas sensitivities of Pd-doped SnO₂-based sensor prepared by three different catalyst-addition Processes, Sensors and Actuators B30 (1996) 223-231
- [Lins 1996] Lins, E.:
Experimenteller Aufbau und Untersuchung eines Gassensorsystems zur Zustandserkennung, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1996)
- [Madou 1989] Madou, M. J., Morrison, S. R.:
Chemical Sensing with Solid State Devices, Academic Press Inc.(1989)
- [Matsunaga 2002] Matsunaga, N., Sakai, G., Shimanoe, K. u. a.:
Diffusion equation-based study of thin film semiconductor gas sensor-response transient, Sensors and Actuators B83 (2002) 216-221
- [MEGAS 2001] Skiera, D., Baumann, S., Becker, F., Kohl, D.
Schlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt „Multi-Elektroden-Gassensorsystem“ – MEGAS – Teilprojekt „Charakterisierung von Nachweismechanismen“, Förderkennzeichen 16SV807/0
- [Michel 1995] Michel, H.-J., Leiste, H., Halbritter, J.:
Structural and electrical characterization of PVD-deposited SnO₂ films for gas-sensor application, Sensors and Actuators B 24-25 (1995) 568-572
- [Oto 2001] Sensors and Actuators B77 (2001) 525-528
- [Ponce 2003] Ponce, M. A., Aldao, C. M., Castro, M. S.:
Influence of particle size on the conductance of SnO₂ thick films, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 2105-2111

-
- [Rantala 1998] Rantala, T., Lantto, V., Rantala, T.:
Computational approaches to the chemical sensitivity of
semiconducting tin dioxide, *Sensors and Actuators B47* (1998)
59-64
- [Ruhland 1998] Ruhland, B., Becker, Th., Müller, G.:
Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO₂ surfaces,
Sensors and Actuators B50 (1998) 85-94
- [Sakai 2001] Sakai, G., Matsunaga, N., Shimanoe, K., Yamazoe, N.:
Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film
semiconducting gas sensor, *Sensors and Actuators B80* (2001)
125-131
- [Santos 1999] Santos, J. P., de Agapito, J.A.:
The interaction of oxygen with nanocrystalline SnO₂ thin films in
the framework of the electron theory of adsorption, *Thin solid
films* 338 (1999) 276-280
- [Schäfer 1998] Schäfer, C.:
Künstliche Nase, eine Anwendung im Haushalt (Kontrolle der
Fettalterung unter Anwendungsbedingungen mit
Halbleitersensoren), Staatsexamensarbeit, Justus-Liebig-
Universität Gießen (1998)
- [Schweizer-
Berberich 1996] Schweizer-Berberich, M., Zheng, J. G., Weimar, U., Göpel, W.,
Bârsan, N., Pentia, E., Tomescu, A.:
The effect of Pt and Pd surface doping on the response of
nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO, *Sensors and
Actuators B31* (1996) 71-75
- [Scott 2001] Scott, C.:
Stoichiometry and microstructure effects on tungsten oxide
chemiresistive films. *Sensors and Actuators B77* (2001) 375-382

-
- [Seiyama 1962] Seiyama, T., Kato, A., Fujishi, K., Nagatani, M.:
A new detector for gaseous components using semiconductive thin films, Anal. Chem. 34 (1962), 1502-1504
- [Shockley1932] Shockley, W.:
Phys. Rev. 56 (1939), S. 317
- [Shimizu 2000] Shimizu, Y., Kai, S., Takao, Y., Hyodo, T., Egashira, M.:
Correlation between methylmercaptan gas-sensing properties and its surface chemistry of SnO₂-based sensor materials, Sensor and Actuators B65 (2000) 349-357
- [Skiera 2003] Skiera, D.:
Instabilität im Einschaltverhalten von WO₃-Gassensoren.
Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften. Justus-Liebig-Universität Fachbereich
Physik. Gießen (2003)
- [Starke 2002] Starke, T. K. H., Coles, G. S. V., Ferkel, H.:
High sensitivity NO₂ sensors for environmental monitoring
produces using laser ablated nanocrystalline metal oxides, Sensors
and Actuators B85 (2002) 239-245
- [Steinel] Steinel:
Datenblatt Sensorsubstrate für Ga₂O₃-Sensoren, Elektronische
Mitteilung. Steinel Solutions AG. Einsiedeln
- [Storm 2001] Storm, U.:
Entwicklung eines multifunktionalen Gassensorsubstrates zur
Optimierung der Gasselektivität, Dissertationsschrift zur
Erlangung des Doktorgrades am Fachbereich für Physik und
Elektrotechnik der Universität Bremen: Logos Verlag (2001)

-
- [Sung 2000] Sung, J.-H., Lee, Y.-S., Lim, J.-W. u. a.:
Sensing characteristics of tin-dioxide/gold sensor prepared by coprecipitation method, Sensors and Actuators B66 (2000) 149-152
- [Sympatec] Sympatec:
Benutzerhandbuch HELOS Zentraleinheit
- [Tamm1932] Tamm, I.:
Physik Z. Sowj. 1 (1932), S. 733
- [Tim 2001] Tim, H.:
Luftgütesensor Bosch, Seminarvortrag (2001) Gerlingen
- [TGRS] Technische Regel für Gefahrenstoffe (TRGS) 900. Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz – Ausgabe Oktober 2000 BArbBl, Nr. 10/00 S. 34
- [Ulrich 1999] Ulrich, M.:
Leitfähigkeitsmodell gassensitiver polykristalliner Metalloxidschichten unter Berücksichtigung von Perkolationseffekten. Dissertation. Justus-Liebig-Universität Gießen (1999)
- [UST] UST:
Datenblatt Sensorsubstrate, Elektronische Mitteilung. Firma UST. Geschwenda
- [Vicenzi 2001] Vicenzi, D., Butturi, M. A., Guidi, V. u. a.:
Development of a low-power thick-film gas sensor deposited by screen-printing technique onto a micromachined hotplate, Sensors and Actuators B77 (2001) 95-99
- [VMAGetzmann] VMA Getzmann:
Datenblatt Dispermat LC

-
- [Wada 2000] Wada, K., Egsshira, M.:
Hydrogen sensing properties of SnO₂ subjected to surface
chemical modification with ethoxysilanes, Sensors and Actuators
B62 (2000) 211-219
- [Wang 1995] Wang, X., Yee, S. S., Carey, P.:
Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled
sensitivity of metal-oxide gas sensors, Sensors and Actuators B24-
25 (1995) 454-457
- [Weimar 1995] Weimar, U., Göpel, W.:
A.C. measurement on tin oxide sensors to improve selectivities
and sensitivities, Sensors and Actuators B26-27 (1995) 13-18
- [Williams 1995] Williams, G., Coles, G. S. V.:
The influence of deposition on the performance of tin dioxide NO₂
sensors prepared by radio-frequency magnetron sputtering,
Sensors and Actuators B24-25 (1995) 469-473
- [Wolkenstein] Wolkenstein, T:
Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern, Berlin: VEB
Deutscher Verlag der Wissenschaften (1964)
- [Xu 1991] Xu, C., Tamaki, J., Yamazoe, N.:
Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based
elements, Sensors and Actuators B3 (1991) 147-151
- [Yamazoe 1991] Yamazoe, N.:
New approaches for improving semiconductor gas sensors,
Sensors and Actuators B5 (1991) 1-19
- [Zhang 2000] Zhang, G., Liu, M.:
Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas
sensors, Sensors and Actuators B69 (2000) 144-152

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1:	Bandverbiegung an der Oberfläche durch (a) Donator- und (b) Akzeptorzustände [Madou1989].....	7
Abbildung 3-2:	Verarmungsrandschicht und Bandverbiegung an den Korngrenzen von polykristallinem SnO ₂ unter Luftatmosphäre [Madou1989].....	8
Abbildung 3-3:	Offener Kanal – Bereiche hoher Ladungsträgerdichte sind verbunden.	10
Abbildung 3-4:	Geschlossener Kanal – Durch vermehrte Adsorption von Sauerstoff hat sich die Weite der Verarmungszone erhöht, die Bereiche hoher Ladungsträgerdichte sind nicht verbunden.	11
Abbildung 3-5:	Potenzielle Energie E_{Pot} eines Zwei-Teilchen-Modells in Abhängigkeit vom Abstand r der beiden Atome – Die minimale potenzielle Energie ist $-E_{Pot,0}$, wobei $E_{Pot,0}$ näherungsweise einer Energie entspricht, die zur Trennung der beiden Atome benötigt wird.	14
Abbildung 3-6 :	Lennard-Jones Modell der Physisorption und Chemisorption [Storm2001]	15
Abbildung 4-1:	Substrat der Firma Heraeus.....	29
Abbildung 4-2:	Prinzip der Platinmäanderstruktur zum Heizen des Substrats	30
Abbildung 4-3:	Prinzipaufbau eines UST-Substrates mit U-Heizer und Interdigitalelektrodenstruktur	32
Abbildung 4-4:	Interdigitalstruktur eines UST-Substrates	32
Abbildung 4-5:	UST-Leersubstrat auf TO39 Sockel	32
Abbildung 4-6:	Querschnitt durch ein Membransubstrat, entwickelt am Institut für Werkstofftechnik der RWTH Aachen	33
Abbildung 4-7:	Prinzip des Siebdrucks: Ein feinmaschiges in bestimmten Bereichen offenes Gewebe (Sieb) befindet sich in einem definierten Abstand (Absprung) über dem Substrat. Beim Drucken wird das viskose Druckgut mit einer Rakel durch das Sieb gepresst, sodass ein Druckbild entsteht. Dabei legt sich das Sieb unter der Rakel an das Substrat und springt auf Grund der Siebspannung hinter der Rakel sofort wieder ab.	37
Abbildung 4-8:	Temperprofil der in dieser Arbeit präparierten Sensoren	38
Abbildung 4-9:	Perlmühle	39
Abbildung 4-10:	Dissolverscheibe	40
Abbildung 4-11:	Doppelwandiger Mahlbecher mit Wasseranschlüssen zum Kühlen ...	40
Abbildung 4-12:	Mahleinsatz	40
Abbildung 4-13:	Perlen (\varnothing 0,7mm - 1,2mm).....	40

Abbildung 4-14:	Prinzip der Apparatur zum Trennen der Perlen vom Sol.....	41
Abbildung 4-15:	Drucker der Firma EKRA Typ S50. Links zu sehen ist der Drucktisch mit Flut- und Druckrakel, Spannrahmen und hierin eingespanntem Sieb. Rechts ist die Aufnahme für den Substrathalter und die Kameras zur optischen Justierung der Platte.	42
Abbildung 4-16:	Detailaufnahme Sieb mit Druckrakel im Halbautomaten.....	42
Abbildung 4-17:	Vorrichtung zur Fixierung von Substraten.....	43
Abbildung 4-18:	Sieb im Spannrahmen	43
Abbildung 4-19:	Flutrakel	43
Abbildung 4-20:	Detailaufnahme mit passenden Aussparungen für Steinel-Substrate und Löchern zur Vakuumfixierung.....	43
Abbildung 4-21:	Detailaufnahme, Sieb passend für 4-Zoll Waver.....	43
Abbildung 4-22:	Druckrakel mit Gummilippe	43
Abbildung 4-23:	Grundwiderstand R_0 – Mit Definition des Grundwiderstandes lassen sich relative Widerstandsänderungen der Sensoren vergleichen. Das Signal ist ein Maß für die Sensitivität der Wirkschichten.	46
Abbildung 4-24:	Prinzip der Laserbeugung	47
Abbildung 5-1:	Grundwiderstand von Sensoren, präpariert auf Heraeus-Substraten	50
Abbildung 5-2:	NO ₂ -Signal von Sensoren, präpariert auf Heraeus-Substraten, in Abhängigkeit der Temperatur für zwei Feuchten - Bei 64% relativer Feuchte vermindert sich das Signal.	50
Abbildung 5-3:	CO-Signal von Sensoren, präpariert auf Heraeus-Substraten, in Abhängigkeit der Temperatur für zwei Feuchten – Bei 64% relativer Feuchte vermindert sich das Signal.	51
Abbildung 5-4:	Grundwiderstand gedruckter Sensoren auf Steinel-Substraten in Abhängigkeit der Betriebstemperatur für verschiedene Feuchten - Der Grundwiderstand von vier Sensoren wird über zwei Messungen gemittelt, es zeigt sich eine geringe Mittelwertabweichung.....	52
Abbildung 5-5:	NO ₂ - Signal gedruckter Sensoren auf Steinel-Substraten in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Feuchten – Es zeigt sich ein geringer Feuchteinfluss	52
Abbildung 5-6:	CO-Signal gedruckter Sensoren auf Steinel-Substraten in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Feuchten.....	53
Abbildung 5-7:	Widerstandsverlauf von SnO ₂ -Sensoren beim Einschalten einer Messspannung.....	54
Abbildung 5-8:	NO ₂ -Signal bei 800ppb in Abhängigkeit der Messspannung für verschiedene Feuchten bei einer Temperatur von 240°C – Die Daten sind aus den Signalen von drei Sensoren mit jeweils zwei Messungen gemittelt.	55

Abbildung 5-9:	CO-Signal bei-5 ppm in Abhängigkeit der Messspannung für verschiedene Feuchten bei einer Temperatur von 240°C – Die Daten sind aus den Signalen von drei Sensoren mit jeweils zwei Messungen gemittelt.	55
Abbildung 5-10:	Partikelgrößenverteilung der Körner für verschieden lange Mahldauern	57
Abbildung 5-11:	Doughnut-Effekt	58
Abbildung 5-12:	Abnahme der Agglomerate durch Zugabe von Tensiden	58
Abbildung 5-13:	Rissbildung auf Siliziumwavern bei der Verwendung von wässrigen Solen, aufgenommen mit einem Lichtmikroskop bei 200facher Vergrößerung.	60
Abbildung 5-14:	SnO ₂ -Schicht auf Siliziumwavern bei der Verwendung von Dispersionsmittel auf Lösemittelbasis, aufgenommen mit einem Lichtmikroskop bei 200facher Vergrößerung – Man erkennt Einschlüsse in der Wirkschicht.	60
Abbildung 5-15:	Heraeus-Substrat, präpariert mit organischem Sol	61
Abbildung 5-16:	UST-Substrat, präpariert mit organischem Sol	61
Abbildung 5-17:	REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert in organischem Dispersionsmittel – Es bildet sich eine homogene Oberfläche.	62
Abbildung 5-18:	REM-Aufnahme mit 100.000facher Vergrößerung – wie Abbildung zuvor	62
Abbildung 5-19:	REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert in organischem Dispersionsmittel 120 Minuten gemahlen – Es bildet sich eine homogene Oberfläche mit einer Vielzahl kleiner Körner und Poren.	63
Abbildung 5-20:	REM-Aufnahme mit 50.000facher Vergrößerung – wie Abbildung zuvor	63
Abbildung 5-21:	REM-Aufnahme mit 100facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit in Wasser gemahlenem und mit Tensiden versetztem Sol – durch diese Zugabe bildet sich Schaum, Lufteinschlüsse und Risse entstehen.	64
Abbildung 5-22:	REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit wässrigem Sol – Es zeigen sich große Poren und kammartige Spitzen in der Oberfläche	65
Abbildung 5-23:	REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit 30 Minuten in Wasser gemahlenem Sol – Es zeigen sich große Poren und kammartige Spitzen in der Oberfläche. Dieses wird durch die Agglomeratbildung beim Mahlen in der Perlmühle verursacht	66

Abbildung 5-24:	REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit 120 Minuten in Wasser gemahlenem Sol – Die Oberfläche ist homogener und gleichmäßiger. Es zeigen sich deutlich weniger versinterte Bereiche.....	66
Abbildung 5-25:	REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit 480 Minuten in Wasser gemahlenem Sol – Die Oberfläche ist homogen, die Verteilung der Körner gleichmäßig....	67
Abbildung 5-26:	REM-Aufnahme mit 30.000facher Vergrößerung eines Sensors, präpariert mit 660 Minuten in Wasser gemahlenem Sol – Es zeigen sich Bereiche mit starker Versinterung sowie einer Vielzahl kleiner Körner um die Versinterungen.	67
Abbildung 5-27:	Schematischer Schnitt durch einen Sensor mit unebener Oberfläche – Der Ladungstransport erfolgt im Wesentlichen im Bereich der effektiven Höhe der Schicht.	68
Abbildung 5-28:	Schematischer Schnitt durch einen Sensor mit ebener Oberfläche – Durch die gleichmäßige Schicht tragen mehr Adsorptionsplätze zur Widerstandsänderung bei.....	68
Abbildung 5-29:	Korngrößenverteilung in der Wirkschicht bei in organischem Dispersionsmittel gemahlenen Solen.....	70
Abbildung 5-30:	Korngrößenverteilung bei 120 Minuten in organischem Dispersionsmittel gemahlenem Sol	71
Abbildung 5-31:	Korngrößenverteilung in der Wirkschicht bei in organischem Dispersionsmittel gemahlenen Solen.....	72
Abbildung 5-32:	UST-Substrat, präpariert mit wässrigem Sol – Rissbildung.....	74
Abbildung 5-33:	UST-Substrat, präpariert mit wässrigem Sol – Ein Tropfen auf der Oberfläche führt zu einer ungleichmäßigen Wirkschicht.....	74
Abbildung 5-34:	Gedruckte SnO ₂ -Schichten auf SiO ₂ -Waver	75
Abbildung 5-35:	Detailaufnahme, die bedruckten Flächen betragen etwa 600 µm x 600 µm.	75
Abbildung 5-36:	Höhenprofil der Wirkschichten auf dem Siliziumwaver	75
Abbildung 5-37:	Mittels Maskendruck präparierter Siliziumwaver mit unterschiedlichen Sensorlayouts.....	76
Abbildung 5-38:	Vereinzelter und kontaktierter Sensor	76
Abbildung 5-39:	Querschnitt bzgl. Rakelrichtung – Die Schichten sind an den Ränder erhöht, man spricht von einer Überhöhung.....	77
Abbildung 5-40:	Längsschnitt bzgl. Rakelrichtung	77
Abbildung 5-41:	Dreidimensionales Höhenprofil eines am IWE mit dem hier hergestellten Sol gedruckten Sensors	77

- Abbildung 5-42: Grundwiderstand R_0 von Sensoren, präpariert in wässrigen Solen bei 50% Feuchte in Abhängigkeit der Mahldauer für 200°C und 400°C – Der Grundwiderstand steigt bei kurzen und sehr langen Mahldauern, die Streuung bei Mahldauern bis 60 Minuten ist sehr hoch. Die Mittelwerte werden über die Widerstände von drei Sensoren mit bis zu fünf Messungen errechnet. 80
- Abbildung 5-43: Grundwiderstand in Abhängigkeit der Mahldauer bei 50% Feuchte bei 200°C und 400°C von Sensoren einer später in wässrigen Solen präparierten Charge – Auch hier steigt der Grundwiderstand für kurze und sehr lange Mahldauern. Die Mittelwerte werden über die Widerstände von drei Sensoren mit jeweils drei Messungen errechnet. 80
- Abbildung 5-44: Grundwiderstand der Sensoren in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Mahldauern und 50% relativer Feuchte – Zwischen 200°C und 350°C ergibt sich ein Plateau. Der Widerstand für das 230 Minuten gemahlene Sol ist stark erhöht. Die Temperatur ist der wesentliche Parameter, dies weist auf eine vermehrte Anzahl von thermisch aktivierten Kornübergängen hin. 81
- Abbildung 5-45: Grundwiderstand der Sensoren in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Mahldauern und 1% relativer Feuchte – In trockener Atmosphäre sind die Widerstände höher als bei 50% relativer Feuchte. Man erkennt ein Plateau zwischen 200°C und 350°C. Der Widerstand für das 230 Minuten gemahlene Sol ist stark erhöht. 82
- Abbildung 5-46: Grundwiderstand von Sensoren, präpariert in organischem Dispersionsmittel – Der Widerstand nimmt mit zunehmender Mahldauer und Temperatur ab. Die Streubreite der Sensoren ist wesentlich geringer als bei in Wasser präparierten Solen. Die Mittelwerte werden über die Widerstände von drei Sensoren mit jeweils drei Messungen errechnet. 83
- Abbildung 5-47: CO-Signal in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Feuchten – Mit zunehmender Feuchte ergibt sich eine geringere Widerstandsänderung auf die CO-Konzentration. 84
- Abbildung 5-48: Signalverlauf von zwei Sensoren, präpariert in wässrigem Sol – Das 120 Minuten gemahlene Sol weist größere CO-Sensitivität als das ungemahlene auf. 85
- Abbildung 5-49: CO-Signal in Abhängigkeit der Mahldauer bei 310°C – Die Mittelwerte werden über die Widerstände von zwei Sensoren mit bis zu sechs Messungen errechnet, Präparation A. 86
- Abbildung 5-50: CO-Signal in Abhängigkeit der Mahldauer bei 275°C für verschiedene Feuchten eines später in Wasser präparierten Sols, Präparation B. 86
- Abbildung 5-51: CO-Signal von Sensoren, präpariert mit wässrigem Sol, in Abhängigkeit der Konzentration bei einer Temperatur von 270°C.. 88

-
- Abbildung 5-52: CO-Signal in Abhängigkeit der Konzentration für Sensoren, präpariert in wässrigem Sol bei einer Temperatur von 270°C – Die Werte werden aus den Widerstandswerten von jeweils vier Sensoren mit bis zu fünf Messungen gemittelt..... 88
- Abbildung 5-53: CO-Signal in Abhängigkeit der Konzentration bei einer Temperatur von 270°C für Sensoren, präpariert mit organischem Dispersionsmittel – Die Werte wurden aus den Widerstandswerten von jeweils drei Sensoren mit drei Messungen gemittelt. Verbesserte Sensitivität bei 120 Minuten gemahlenen Solen..... 89
- Abbildung 5-54: NO₂-Signal in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Feuchten. Aufgetragen sind die Werte eines Sensors, präpariert mit 60 Minuten gemahlenem wässrigem Sol. Das NO₂-Signal ist für niedrige Temperaturen sehr ausgeprägt und nimmt mit zunehmender Temperatur schnell ab..... 91
- Abbildung 5-55: NO₂-Signal von Sensoren präpariert mit wässrigem Sol bei 800ppb in Abhängigkeit der Mahldauer bei verschiedenen Temperaturen. Die Widerstandsverminderung ist in trockener Atmosphäre ausgeprägter. 92
- Abbildung 5-56: NO₂-Signal von Sensoren präpariert mit wässrigem Sol bei 800ppb NO₂ in Abhängigkeit der Mahldauer bei verschiedenen Temperaturen. Die Werte sind gemittelt aus den Werten von drei Sensoren mit jeweils drei Messungen..... 92
- Abbildung 5-57: H₂-Signal in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Feuchten. Aufgetragen sind die Werte eines Sensors, der mit einem 60 Minuten gemahlenem wässrigem Sol präpariert wurde. Das Signal ist besonders ausgeprägt bei einer Temperatur von 300°C. In trockener Atmosphäre sind die Signale besser als in feuchter Atmosphäre..... 93
- Abbildung 5-58: H₂-Signal in Abhängigkeit der Mahldauer für verschiedene Feuchten bei 235°C. Das Signal ist für 95 Minuten gemahlene Sole ausgeprägter..... 94
- Abbildung 5-59: Widerstand der SnO₂-Sensoren bei verschiedenen relativen Feuchten – Mit zunehmender Mahldauer zeigen die Sensoren eine erhöhte Feuchteempfindlichkeit. 95
- Abbildung 5-60: Grundwiderstand in Abhängigkeit der relativen Feuchte – Mit zunehmender Feuchte nimmt der Grundwiderstand ab. Die Sensoren wurden mit 60 Minuten in Wasser gemahlenem Sol präpariert. 96
- Abbildung 5-61: Quotient der Widerstände in trockener und feuchter Atmosphäre (R₀%/R₅₀%). Die Sole werden mit zunehmender Mahldauer feuchteempfindlicher. Die hier untersuchten Sensoren wurden mit wässrigen Solen präpariert..... 96
- Abbildung 5-62: Grundwiderstand von 60 Minuten in Wasser gemahlen Solen – Bei einer Temperatur von 300°C zeigt sich ein relatives Extremum. Die Werte werden über die Widerstände von zwei Sensoren mit jeweils drei Messungen gemittelt..... 97

Abbildung 5-63:	Grundwiderstand von 95 Minuten in organischem Dispersionsmittel gemahlene Solen – Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Betriebstemperatur. Die Mittelwerte ergeben sich aus den Widerständen zweier Sensoren aus jeweils drei Messungen.....	97
Abbildung 5-64:	Widerstandsänderung von Sensoren, präpariert mit wässrigen Solen für verschiedene Mahldauern bei 200°C bei einem Gasangebot von 800ppb NO ₂ – Die Widerstandsänderungen steigen mit zunehmender Mahldauer.....	99
Abbildung 5-65:	NO ₂ -Konzentrationen am Gasmischer ohne Vorspülen.....	100
Abbildung 5-66:	NO ₂ -Konzentrationen an der Gasmischanlage mit Vorspülen.....	100
Abbildung 6-1:	Widerstand der Schottky-Kontakte in Abhängigkeit der Bedeckung an der Oberfläche mit reduzierenden Gasen für verschiedene Korngrößen	107
Abbildung 6-2:	Sensitivität der Schottky-Kontakte in Abhängigkeit von der Bedeckung an der Oberfläche mit reduzierenden Gasen für verschieden große Kontaktflächen.....	107
Abbildung 6-3:	Widerstand eines Kanals in Abhängigkeit von der Bedeckungsrate bei 375°C und $\alpha = 0,8$ für verschiedene Korngrößen.....	110
Abbildung 6-4:	Sensitivität eines Kanals in Abhängigkeit von der Bedeckungsrate bei 375°C und $\alpha = 0,8$ für verschiedene Korngrößen.....	110
Abbildung 6-5:	Widerstand eines Kanals in Abhängigkeit von der Bedeckungsrate bei 375°C und $\alpha = 0,5$ für verschiedene Korngrößen.....	111
Abbildung 6-6:	Sensitivität eines Kanals in Abhängigkeit von der Bedeckungsrate bei 375°C und $\alpha = 0,5$ für verschiedene Korngrößen.....	111
Abbildung 6-7:	Kanalwiderstand in Abhängigkeit von der Bedeckung an der Oberfläche bei einer Korngröße von 40 nm für eine Kanalweite von 20 nm und 32 nm.	112
Abbildung 6-8:	Kanalsensitivität für verschiedene Kanalweiten.....	112
Abbildung 6-9:	Zur Vereinfachung der Berechnung der Knudsendiffusion wird eine doppelte Wirkschicht angenommen.....	115
Abbildung 6-10:	Konzentration eines Gases für unterschiedlich poröse Schichten bei einer 20 μm dicken Sensorschicht. Durch die Verwendung eines organischen Dispersionsmittels und dem Mahlen des Sols kann die Anzahl und der Radius der Poren vergrößert werden.....	116
Abbildung 6-11:	Abhängigkeit der Sensitivität von m	117
Abbildung 6-12:	$\sqrt{\frac{k}{\Pi}}$ in Abhängigkeit der Agglomeratgröße – Durch den Mahlvorgang werden die Agglomerate aufgebrochen und die Porengröße vergrößert. Dies führt zu einer Verringerung von $\sqrt{\frac{k}{\Pi}}$	118

Abbildung 6-13: Sensitivität in Abhängigkeit der Porengröße für zwei Schichtdicken ..	119
---	-----

10 Anhang

Herstellerverzeichnis

Sieb und Raket

Koenen GmbH
Otto-Hahn-Str. 40
D-85521 Ottobrunn
<http://www.koenen.de>

Perlmühle und Zubehör:

VMA Getzmann GMBH
Verfahrenstechnik
Euelerhammerstraße 13
51580 Reichshof
www.vma-getzmann.de

Dispersions- und Lösemittel:

Clariant
Am Unisyspark 1
65843 Sulzbach
www.clariant.de

ESL-Europe
8 Commercial Road
Berkshire
www.electroscience.com

Ferro
Postfach 1451
63404 Hanau
www.ferro.de

SnO₂-Pulver

Merck KG
Frankfurter Straße 250
64293 Darmstadt
www.merck.de

Sensorsubstrate

UST Umwelt Sensor Technik
Gewerbegebiet Süd
98716 Geschwenda

Steinel Solutions AG
Allmeindstrasse 10
CH-8840 Einsiedeln

Heraeus
Sensor Technology
Reinhard-Heraeus-Ring 23
63801 Kleinsostheim
Germany

Drucker und Zubehör

EKRA Germany GmbH
Zeppelinstraße 16, D-74357
Bönnigheim, Germany

Gase

Messer Griesheim GmbH
In der Steinwiese 5
57074 Siegen
Tel. (0271) 6904-0
Fax (0271) 6904-160

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Dieter Kohl danke ich für seine Unterstützung durch Hinweise und Diskussionen bei der Erstellung dieser Arbeit. Die Vermittlung von Einsichten und Erkenntnissen wird sicher auch bei zukünftigen Entscheidungsprozessen sehr hilfreich sein.

Für die gute Zusammenarbeit bei verschiedenen Projekten und für die daraus resultierenden erfolgreichen Ergebnisse möchte ich unter anderem Dr. Frank Becker, Dr. Daniel Skiera, Dipl. Phys. Natalia Felde, Dipl. Phys. Tilman Sauerwald, Ralf Imhof und allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe herzlich danken. Insbesondere möchte ich mich auch bei Alexandra Gabriel für die administrative und emotionale Unterstützung bedanken.

Der Arbeitsgruppe Sensorik im Institut für Angewandte Physik gilt mein ausdrücklicher Dank. Die überaus freundliche und angenehme Atmosphäre sowie die zahlreichen auch fachfremden Diskussionen haben zum Gelingen dieser Arbeit entscheidend beigetragen.

Die Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt am Institut für Angewandte Physik haben durch ihre kompetente Arbeit bei der Erstellung der notwendigen Apparatur zur Solpräparation zum Erfolg der Untersuchungen beigetragen.

Renate Blackert und Kati Kühn danke ich für ihre Unterstützung.

Meine Eltern haben mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht. Vielen Dank!

Meine geliebte Frau Annette hat mit ihrer großen Geduld und ihrem Beistand während der langen Schreibabende tatkräftig zur Erstellung dieser Arbeit beigetragen. Danke! Unserem zukünftigen Kind verdanke ich einen zusätzlichen Motivationsschub.