

Instabilität im Einschaltverhalten von WO_3 – Gassensoren

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Daniel Skiera
aus Lich

Institut für Angewandte Physik
der Justus-Liebig-Universität Gießen
November 2003

Dekan:

Prof. Dr. Volker Metag

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Claus - Dieter Kohl

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Günter Thummes

Tag der mündlichen Prüfung:

18.12.2003

Zusammenfassung	I
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Oxidische Halbleiter	3
2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit im Kristallvolumen	3
2.1.2 Einfluss von Grenzflächen	8
2.1.3 Wechselwirkung von Gasen mit Halbleiteroberflächen.....	12
2.1.4 Nichtgleichgewichtszustand	16
2.1.5 Leitfähigkeit von polykristallinen Dickschichten.....	17
2.2 Impedanzspektroskopie	22
2.3 Materialeigenschaften von WO ₃	28
3 Experimentelles.....	31
3.1 Sensoren	31
3.2 Gasmischapparatur	34
3.3 Pyrometer	36
4 Systementwicklung	37
4.1 PC-basiertes Messsystem	37
4.2 InAlo – Software zur interaktiven Algorithmenoptimierung	41
5 Ergebnisse	43
5.1 Sensorcharakterisierung.....	43
5.1.1 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der sensitiven Schicht	43
5.1.2 Schichttemperatur in Abhängigkeit des Heizwiderstands.....	44
5.1.3 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	46
5.1.4 U(I) – Kennlinie der Sensoren.....	52
5.1.5 Sensoreigenschaften bei Gasangebot	55
5.2 Sensorkonditionierung.....	61
5.3 Impedanzmessung im Zeitbereich	68
5.3.1 Einfluss der Messspannung	83
5.3.2 Einfluss der Temperatur	90
5.3.3 Einfluss der Feuchte und des Sauerstoffgehalts	93
5.3.4 Einfluss von NO ₂ – , CO – und Ethanol – Angebot	100
5.3.5 Impedanzmessung im Zeitbereich mit Temperatursprung.....	105
5.4 Spannungszyklische Messungen	111
5.5 Simulationsrechnungen	120
6 Diskussion	126
6.1 Impedanzmessungen im Zeitbereich	126
6.2 Spannungszyklische Messungen – Selektiver Nachweis	131
6.3 Sensoreigenschaften bei Gasangebot – Sensorkonditionierung	133
6.4 Vergleich der Simulationsrechnungen mit den Messungen	134
6.5 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	135
6.6 U(I) – Kennlinien.....	137
Anhang A.....	138
Anhang B	142
Abbildungsverzeichnis.....	143
Literaturverzeichnis	149
Stichwortverzeichnis.....	155

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Leitwertseigenschaften von WO_3 – Dickschichtsensoren untersucht. Im Vordergrund steht das zeitliche Verhalten des Leitwerts nach Ein- bzw. Abschalten einer Spannung. Das Anlegen einer Messspannung ist einer der Auslöser für die Drift der Signale von Gassensoren.

Die Leitwertbestimmung erfolgt mittels *Impedanzspektroskopie im Zeitbereich*. Dabei wird die Stromantwort des Sensors auf einen Spannungssprung gemessen. Das Anlegen einer Spannung versetzt die sensitive Schicht in einen Nichtgleichgewichtszustand. Bei der Einstellung eines neuen Gleichgewichts (Polarisation ändert sich) treten mindestens zwei temperatur- und spannungsabhängige Effekte mit typischen Zeiten zwischen einigen 10 ms und mehreren 100 s auf. Der Leitwertverlauf nach dem Abschalten der Messspannung (Relaxation) zeigt ebenfalls mindestens zwei Effekte mit typischen Zeiten im Bereich von 10 ms bis zu einigen 100 s. Mit Hilfe der 4-Punkt-Elektrodenstruktur lässt sich der Spannungsabfall für drei Schichtbereiche entlang der Strompfade bestimmen. Aus dem Spannungsabfall und dem Sensorstrom kann jeweils formal ein zeitabhängiger Leitwert berechnet werden. Es zeigt sich, dass die so berechneten Leitwerte während der Polarisation und der Relaxation ein unterschiedliches Verhalten aufweisen: Der Leitwert des Schichtbereichs an der positiven Elektrode durchläuft während der Polarisation ein Minimum und während der Relaxation ein Maximum. Der Leitwert des Schichtbereichs an der negativen Elektrode durchläuft während der Polarisation ein Maximum und während der Relaxation ein Minimum.

Eine Möglichkeit des selektiven Nachweises von Gasen ist die Verwendung von Sensorarrays. Neben der Verwendung von mehreren Sensoren als paralleles Sensorarray, kann über eine zyklische Variation der Betriebsparameter ein zeitsequentielles Sensorarray erzeugt werden. Übliche Methoden für zeitsequentielle Sensorarrays sind z.B. Temperatur-zyklen oder das Anlegen zyklisch variierte externe Felder [Ahl03]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein *PC-basiertes Messsystem* entwickelt, das den Betrieb eines 4-Punkt-Sensors mit zyklisch variierte Messspannung ermöglicht. Zur Visualisierung und Auswertung der Messdaten wurde ein Programm zur *Interaktiven Algorithmenoptimierung (InAlo)* entwickelt. Mit Hilfe dieser Software konnten aus den *spannungszyklischen Messungen* Signale generiert werden, die bei Detektion von NO_2 die Querempfindlichkeit auf Ethanol und Feuchte verringern.

Die während der Polarisierung und der Relaxation (siehe oben) auftretenden Effekte zeigen ein temperaturabhängiges Verhalten. Mit steigender Temperatur werden die typischen Zeiten kleiner. Das ermöglicht es, den Sensor durch ein spezielles Temperatur-Messspannungsprofil in einem polarisierten Zustand „einzufrieren“. Durch Anlegen einer Gleichspannung bei einer hohen Temperatur und nachfolgendem Abkühlen, wurde die Empfindlichkeit der sensitiven Schicht entlang der Strompfade verändert. Die Unterschiede der Sensitivität auf einen Wechsel des Sauerstoffgehalts lagen nach einer solchen **Sensorkonditionierung** bei einem Faktor 2. Der Effekt ist reversibel und durch Ausheizen konnte der Sensor in Bezug auf die Sensitivität der einzelnen Schichtbereiche wieder homogenisiert werden.

Zur Erklärung der Polarisations- und Relaxationseffekte wurden **Simulationsrechnungen** durchgeführt. Der „schnelle“ Prozess wurde dabei auf bewegliche Donatoren und der „langsame“ Prozess auf Umbesetzung von Oberflächenzuständen zurückgeführt. Das Anlegen einer Gleichspannung führt nach diesem Modell zu einer Veränderung der Konzentration von Donatoren entlang des Strompfads [Was00]. Die unterschiedliche Donatordichte hat eine Veränderung des Schichtwiderstands entlang des Strompfads zur Folge. Der „langsame“ Effekte der Umbesetzung von Oberflächenzuständen gleicht dann die Unterschiede des Schichtwiderstands aus. Im polarisierten Zustand hat der Bereich an der positiven Elektrode eine niedrigere Donatordichte und eine geringere Sauerstoffbedeckung als der Bereich an der negativen Elektrode.

Des Weiteren wurde die **Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit** bestimmt. Die Leitfähigkeit der Sensoren zeigt ein temperaturaktiviertes Verhalten. Für die Temperaturbereiche von 300°C bis 400°C bzw. von 450°C bis 550°C ergeben sich für die untersuchten Sensoren zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit. Dies wird analog zu [Ahl03] auf einen Wechsel der dominanten Sauerstoffspezies auf der Oberfläche von O_2^- zu O^- zurückgeführt.

Die **$U(I)$ – Kennlinien** der untersuchten Sensoren zeigen ein lineares von der Polarität der angelegten Spannung unabhängiges Verhalten. Im betrachteten Spannungsbereich treten daher keine die Leitfähigkeit bestimmenden Effekte am Metall/Halbleiter – Kontakt auf.

1 Einleitung

Halbleitergassensoren stellen eine kostengünstige Möglichkeit zur Detektion von oxidierenden und reduzierenden Gasen dar. Zwei wichtige Aspekte für den Einsatz von Halbleitergassensoren sind die Selektivität und Stabilität der Sensoren.

Ein Problem in Bezug auf die Stabilität stellt die Drift des Leitwerts dar. So wurde z.B. in [Kam01] die Leitwertdrift von SnO_2 Sensoren nach einem Wechsel des Sauerstoffpartialdrucks untersucht. Der zeitbestimmende Prozess ist dabei die Reaktion des Sauerstoffs mit der Sensoroberfläche. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit Hilfe der Impedanzspektroskopie im Zeitbereich der Einfluss der Messspannung auf mögliche Drieffekte bei WO_3 - Sensoren untersucht.

Ein Einsatzgebiet von HL-Gassensoren, in dem die Selektivität eine große Rolle spielt, ist z.B. die Lüftungskappensteuerung im Auto. Dazu detektiert der Sensor im wesentlichen den NO_x – Gehalt der angesaugten Luft. Aufgrund des Sensorprinzips reagiert der Sensor jedoch nicht nur auf NO_x , sondern mehr oder weniger auch auf die meisten anderen oxidierenden oder reduzierenden Gase. Oxidierende Gase verursachen bei n-halbleitenden Metalloxiden einen Widerstandsanstieg und reduzierende einen -abfall. Ein Gemisch aus reduzierenden (z.B. CO) und oxidierenden (z.B. NO_2) Gasen kann zu einer Maskierung des Sensorsignals führen und „schlechte“ Luft kann in den Innenraum des Fahrzeugs gelangen [USP93]. Eine Lösung des Problems kann in der Verwendung von Sensorarrays bestehen. In [Ahl03] sind zwei Möglichkeiten zur Realisierung eines Sensorarrays dargestellt: Zum einen die Verwendung von verschiedenen Sensoren als paralleles Array und zum anderen die Verwendung eines Sensors mit zyklisch variierenden Betriebsparametern als zeitsequentielles Array. Für zeitsequentiellen Arrays sind in [Ahl03] Verfahren mit zyklisch variiertem Sensortemperatur und zeitabhängigen externen Feldern genannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren mit zyklisch variiertem Messspannung entwickelt, das eine Unterscheidung zwischen NO_x und CO auch in Gasmischungen mit *einem* bei konstanter Temperatur betriebenen Sensor ermöglicht.

Eine weitere Möglichkeit der Selektivitätssteigerung kann durch den Einsatz von Mehrelektroden substraten erreicht werden [Meg03]. Um die Effekte die zu einer verbesserten

Selektivität führen genauer zu untersuchen, werden in der vorliegenden Arbeit Messungen an WO_3 – Sensoren mit einer 4-Punkt-Elektrodenstruktur vorgestellt.

2 Grundlagen

Das Prinzip der Gasetektion mit Hilfe von halbleitenden Metalloxiden basiert auf der Veränderung von Materialeigenschaften wie z.B. Leitfähigkeit, Austrittsarbeit oder Thermospannung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der umgebenden Gasatmosphäre. Die Ursache der Veränderung beruht entweder auf einer direkten Wechselwirkung der Gasteilchen mit der Oberfläche des Sensormaterials oder auf einer Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen mit Oberflächenadsorbaten. Um ein möglichst großes Verhältnis zwischen der Oberfläche, an der die entscheidenden Prozesse ablaufen, und dem Volumen zu erreichen, verwendet man meist poröse Schichten aus polykristallinen Materialien. Im Folgenden werden die Grundlagen des Stromtransports in polykristallinen Metalloxid-Dickschichten und der Einfluss von adsorbierten Gasen auf die Leitfähigkeit dargestellt. Des Weiteren werden die Methode der Impedanzspektroskopie im Zeit- und Frequenzbereich und die Materialeigenschaften von WO_3 beschrieben.

2.1 Oxidische Halbleiter

2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit im Kristallvolumen

Die Volumenleitfähigkeit des Korninneren ist aus einem ionischen und einem elektronischen Anteil zusammengesetzt.

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_{ion} \quad (2.1)$$

Die *elektronische Leitfähigkeit* lässt sich als Summe der Stromleitung durch Elektronen im Leitungsband und Elektronenlöcher im Valenzband beschreiben. Damit ergibt sich die Leitfähigkeit σ_e zu:

$$\sigma_e = nq_n\mu_n + pq_p\mu_p \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnen n und p die Ladungsträgerdichten im Leitungs- bzw. Valenzband, q die jeweilige Ladung und μ die Beweglichkeit. Bei tiefen Temperaturen ist μ durch Streuung an Gitterdefekten bestimmt. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Einfluss der Streuung an

Phononen zu und ist im Temperaturbereich, in dem Halbleitersensoren typischerweise betrieben werden, der bestimmende Prozess. Die Beweglichkeit ist dann proportional zu $T^{-3/2}$ [Mad89].

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das Produkt aus Löcherdichte p und Elektronendichte n folgendermaßen bestimmt:

$$np = N_V N_L \cdot \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right) \quad (2.3)$$

N_L und N_V bezeichnen die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- bzw. Valenzband. E_G ist die Energie der Bandlücke. Die effektive Zustandsdichte ist dabei eine Funktion der Temperatur und der effektiven Masse der jeweiligen Ladungsträger. Für intrinsische Halbleiter ist die Dichte der Elektronen im Leitungsband und der Löcher im Valenzband gleich. Mit einer Bandlückenenergie von z.B. 2,6 eV und einer effektiven Zustandsdichte nahe der Bandkanten des Valenz- bzw. Leitungsband von typischerweise 10^{19} cm^{-3} [Mad89] ergibt sich bei 300°C eine Ladungsträgerdichte im Leitungsband von ca. 10^7 cm^{-3} .

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialien handelt es sich um n-leitende Metalloxide. Die n-leitenden Eigenschaften ergeben sich durch Sauerstofffehlstellen. Entfernt man ein Sauerstoffatom aus einem Metalloxidgitter, so bleiben am Ort des Sauerstoffs zwei schwach gebundene Elektronen der metallischen Bindungspartner des Sauerstoffs übrig, deren energetische Lage sich in der Bandlücke befindet. Sie wirken als Elektronendonatoren. Typische Fehlstellendichten für Metalloxide liegen in der Größenordnung von 10^{17} cm^{-3} bis 10^{19} cm^{-3} . Neben den Sauerstofffehlstellen können auch andere Gitterdefekte oder Verunreinigungen zusätzliche Energieniveaus in der Bandlücke bilden, die als Elektronenakzeptoren oder –donatoren wirken. Die Teilchendichte in den jeweiligen Zuständen ergibt sich aus der Bestzungswahrscheinlichkeit, die durch die Fermistatistik gegeben ist und der Zustandsdichte N_L . Die Ladungsträgerdichte des Leitungsbands errechnet sich daher zu

$$n = N_L \cdot \frac{1}{1 + e^{-\frac{E_L - E_F}{kT}}} \quad (2.4)$$

Die Lage des Fermi-niveaus E_F ergibt sich dabei aus der Bedingung, dass das Volumen elektrisch neutral und daher die Summe der Ladungsdichte des Leitungsbands $q_n n$, des Valenzbands $q_p p$ und der ionisierten Akzeptor- und Donatorzustände $q_i N_i$ gleich null ist.

$$0 = q_n n + q_p p + \sum_i q_i N_i \quad (2.5)$$

In der folgenden Abbildung sind die Energieniveaus und Zustandsdichten für ein n-leitendes Metalloxid schematisch dargestellt. Die flachen Donatorniveaus E'_D entsprechen im unterstöchiometrischen Metalloxid einfach ionisierten und die tiefen Donatorniveaus E''_D zweifach ionisierten Sauerstofffehlstellen. Für SnO_2 liegen die Werte für E'_D und E''_D bei 30meV bzw. 150meV [Sam73] und für ZnO bei 50meV bzw. 2eV [Gup90].

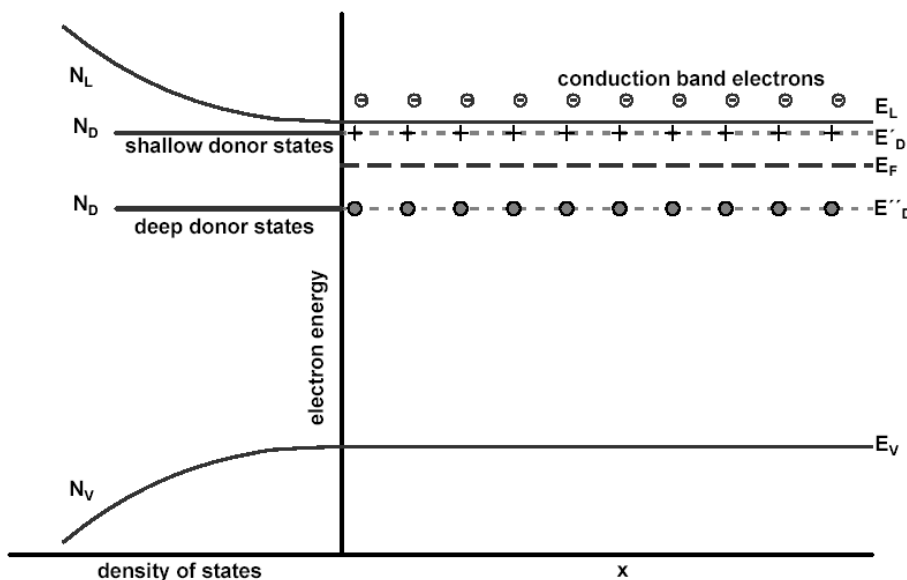


Abbildung 2.1 Bandschema und Zustandsdichten für einen n-dotierten Halbleiter

Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte im Leitungsband lässt sich in drei Bereiche unterteilen. Bei tiefen Temperaturen liegt das Fermi-niveau über dem flachen Donatorniveau und nur ein kleiner Teil der Donatoren ist ionisiert ($N_D^+ < N_D$). Die Ladungsträgerdichte ist dann durch thermische Ionisierung der flachen Donatoren mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = E_L - E'_D$ bestimmt. Der Bereich wird als Störstellenreserve bezeichnet. Mit steigender Temperatur senkt sich das Fermi-niveau unter das Donatorniveau in Richtung des Valenzbandes und nahezu alle flachen Donatoren sind ionisiert ($N_D^+ = N_D = n$). In diesem Bereich ist die Ladungsträgerdichte gleich der Donatordichte. Man spricht vom Erschöpfungsbereich. Mit weiter steigender Temperatur werden tiefer liegende

Donatorniveaus ionisiert, bis letztendlich die thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband mit der Aktivierungsenergie E_G dominiert – der Halbleiter befindet sich im Eigenleitungsbereich.

Die **ionische Leitfähigkeit** ergibt sich aus der Summe der Leitfähigkeiten für die am Ladungstransport teilnehmenden Ionen:

$$\sigma_{ion} = \sum_i c_i \cdot z_i q_i \cdot \mu_i \quad (2.6)$$

mit der Ionenkonzentration c_i , der Ionenladung z_i , der Elementarladung q_i und der Beweglichkeit der Ionen μ_i . Mögliche Ladungsträger für unterstöchiometrisches WO_3 sind z.B. ionisierte Sauerstofffehlstellen.

Der Ladungstransport in Ionenkristallen kann durch drei elementare Sprungprozesse stattfinden: Ionen auf Zwischengitterplätzen springen durch Überwinden einer Potentialbarriere auf benachbarte Zwischengitterplätze (Abbildung 2.2a). Ionen auf regulären Gitterplätzen stoßen ein benachbartes Teilchen aus einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz und nehmen dessen Platz ein (Abbildung 2.2b). Ein Ion springt in eine benachbarte Fehlstelle und hinterlässt einen freien Gitterplatz (Abbildung 2.2c), so dass man analog zur p-Leitung bei Halbleitern von einer ionischen *Löcherleitung* sprechen kann.

Die treibende Kraft für einen solchen Teilchen- oder Ladungstransport ist ein Konzentrations- oder ein Potentialgradient. Die durch einen Konzentrationsgradient hervorgerufene Teilchenstromdichte j wird Diffusionsstrom genannt und durch das Ficksche Gesetz beschrieben.

$$j = D(-\nabla c) \quad (\text{Ficksche Gesetz}) \quad (2.7)$$

Die Stromdichte i aufgrund von elektrischen Potentialgradienten bezeichnet man als Driftstrom beschrieben durch das Ohmsche Gesetz.

$$i = \sigma(-\nabla\Phi) \quad (\text{Ohmsche Gesetz}) \quad (2.8)$$

Der Diffusionskoeffizient D und die Leitfähigkeit σ sind im Falle geladener Teilchen über die Nernst-Einstein-Gleichung verknüpft.

$$\sigma = \frac{cz^2 q^2 D}{kT} \quad (2.9)$$

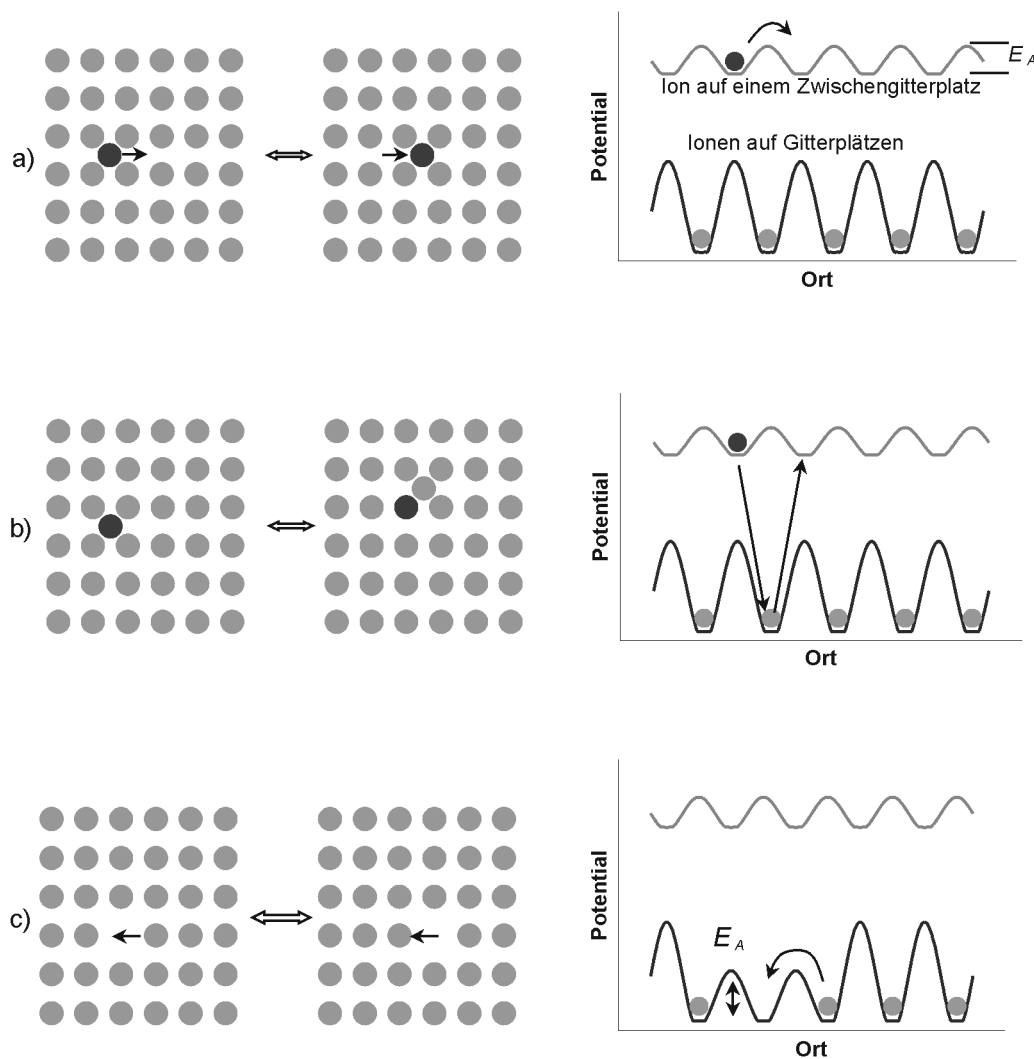


Abbildung 2.2 Elementare Sprungmechanismen im Untergitter einer Ionensorte in ionischen Kristallen.

Ausgehend von einer geringen Fehlstellenkonzentration und damit vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen den Störstellen, zeigt die Beweglichkeit ein thermisch aktiviertes Verhalten [Mai00] mit

$$\mu_i \propto \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.10)$$

Die Potentialbarriere E_A für Sauerstofffehlstellendiffusion beträgt z.B. für SnO_2 0,9eV [Kam01] und für WO_3 1,3 eV [Sik80].

In n-halbleitenden Metalloxiden sind ionisierte Sauerstofffehlstellen die dominierenden ionischen Ladungsträger. Die Beweglichkeit ist in der Regel zwischen 100 – 1000 mal niedriger als die der elektronischen Ladungsträger [Mad89]. Da die Ladungsträgerkonzentrationen in der gleichen Größenordnung liegen, ist der Beitrag der ionischen Leitfähigkeit zur Gesamtleitfähigkeit meist zu vernachlässigen.

Aufgrund der hohen Bildungsenthalpie im Volumen findet die Bildung von Sauerstofffehlstellen im betrachteten Temperaturbereich an der Kornoberfläche statt. Unter der Annahme einfach ionisierter Fehlstellen ergeben sich folgende Reaktionen [Mad89]:



Ist die Beweglichkeit der Fehlstellen groß genug, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoffpartialdruck und der Fehlstellenkonzentration im Korn ein.

2.1.2 Einfluss von Grenzflächen

Die Korngrenze stellt eine Störung des periodischen Gitters dar. Dadurch verändern sich die elektronischen Zustände, da nicht mehr alle Bindungen abgesättigt sind (dangling bonds). Es entstehen lokalisierte Oberflächendonatoren oder –akzeptoren. In Abbildung 2.3 sind die Energieniveaus an der Oberfläche und im Halbleiter vor und nach der Besetzung von Oberflächenakzeptoren dargestellt.

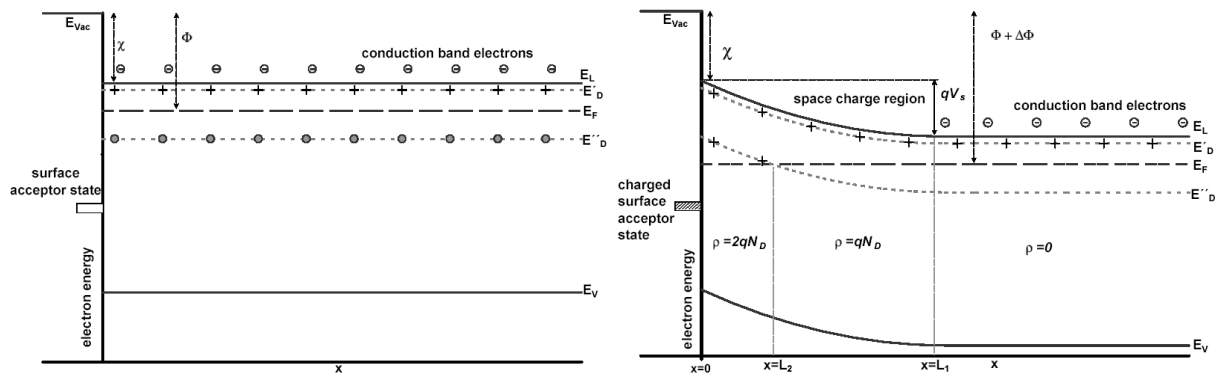


Abbildung 2.3 Im linken Bild sind die Energieniveaus im Bereich der Korngrenze ohne ein Oberflächenladung und im rechten Bild mit einer negativen Oberflächenladung dargestellt.

Geht man von einer neutralen Oberfläche auf, so ergibt sich der Flachbandfall mit der Austrittsarbeit Φ und der Elektronenaffinität χ . Da sich der Akzeptorzustand im Flachbandfall energetisch unter dem Fermienergie befindet, wird er im thermodynamischen Gleichgewicht mit Elektronen besetzt. Dadurch bildet sich an der Oberfläche eine negative Oberflächenladung mit der Flächenladungsdichte Q_s aus. Da im n-Halbleiter praktisch keine beweglichen positiven Ladungsträger existieren wird die negative Oberflächenladung im Halbleiter durch eine positive Raumladung aus ortsfesten ionisierten Donatoren kompensiert. Das führt wie in Abbildung 2.3 dargestellt zu einer Absenkung der Energieniveaus im Halbleiterinneren. Zur Berechnung des Verlaufs der Energieniveaus geht man in der Schottky-Näherung davon aus, dass die positive Raumladungszone ein kastenförmiges Profil hat, d.h. vollständig an Elektronen verarmt ist. Für den Fall zweifach ionisierbarer Sauerstofffehlstellen gibt es zwei Bereiche der Raumladungszone. Ist die Bandverbiegung so groß, dass das Fermienergie E_F unter das Energieniveau E''_D sinkt, so bildet sich eine Raumladungszone der Breite L_2 mit einer Ladungsdichte von $2qN_D$ (alle Sauerstofffehlstellen sind zweifach ionisiert) aus. Mit $x=0$ an der Oberfläche ist bei $x=L_2$ die Energie der zweifach ionisierten Sauerstofffehlstelle gleich der Fermienergie. Weiter ins Halbleiterinnere schließt sich eine Raumladungszone mit einfach ionisierten Sauerstofffehlstellen bis zu $x=L_1$ an. Vernachlässigt man die Ladungsdichte von Akzeptoren und Löchern, so ergibt sich aus der Neutralitätsbedingung

$$Q_s = \int_0^{L_1} \rho(x) dx \quad (2.12)$$

die Ladungsdichte zu

$$\rho(x) = \begin{cases} q(2N_D^+(x) - n(x)) & \text{für } 0 < x < L_2 \\ q(N_D^+(x) - n(x)) & \text{für } L_2 < x < L_1 \\ 0 & \text{für } x \geq L_1 \end{cases} \quad (2.13)$$

Mit der Schottky – Näherung (Vernachlässigung des Anteils $q \cdot n(x)$ in Gleichung (2.13)) ergibt sich der Potentialverlauf senkrecht zur Oberfläche durch Lösen der eindimensionalen Poissongleichung

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon_{HL}\varepsilon_0} \quad (2.14)$$

zu

$$\Psi(x) = \begin{cases} \frac{qN_D}{2\varepsilon_{HL}\varepsilon_0}(L_2 - L_1)^2 + \frac{qN_D}{\varepsilon_{HL}\varepsilon_0}(x - L_2)^2 & \text{für } 0 < x < L_2 \\ \frac{qN_D}{2\varepsilon_{HL}\varepsilon_0}(x - L_1)^2 & \text{für } L_2 < x < L_1 \\ 0 & \text{für } x \geq L_1 \end{cases}$$

Zusammen mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} \Psi(L_1) &= 0 \\ E(L_1) &= \frac{d\Psi}{dx}(L_1) = 0 \\ E(L_2^-) &= E(L_2^+) \\ E_D''(L_2) &= E_F \end{aligned} \quad (2.15)$$

ergibt sich damit der in Abbildung 2.4 dargestellte Verlauf der Flächenladungsdichte $\rho(x)$, des elektrischen Feldes $E(x)$ und des Potentials $\Psi(x)$.

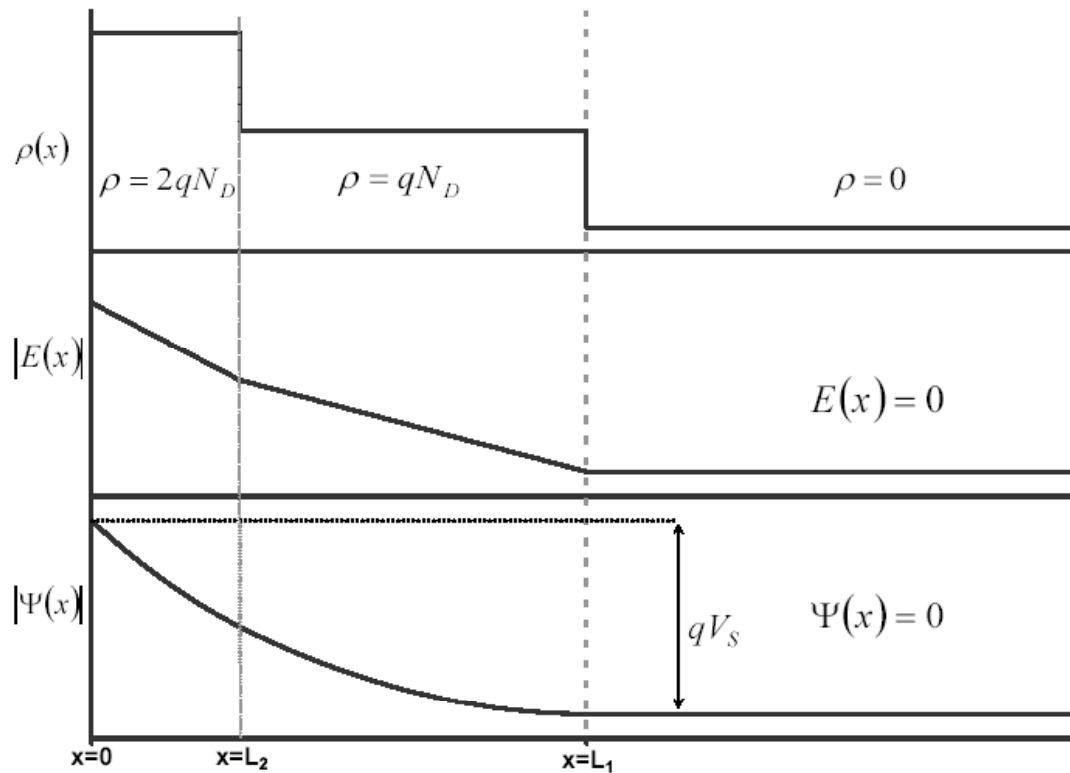


Abbildung 2.4 Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte im Leitungsband, des elektrischen Feldes und des Potentials in der Raumladungszone im Falle der Schottky-Näherung.

Bei einer großen Oberflächenzustandsdichte kann das Fermi-niveau durch Besetzung der Oberflächenzustände so weit sinken, dass es den energetischen Bereich der Oberflächenzustände erreicht. Dann liegen alle weiteren möglichen Oberflächenzustände über dem Fermi-niveau und werden nicht mehr besetzt. Das Fermi-niveau nimmt daher die energetische Lage des Oberflächenzustands an – man spricht von *Fermi energy pinning*.

Treten bei der Messung der Leitfähigkeit nur niedrige Feldstärken auf, so kann die kinetische Energie, die die Leitungsbandelektronen durch das elektrische Feld bekommen, gegenüber der thermischen Energie vernachlässigt werden. Daher ist der Ladungstransport über die Potentialbarriere durch die Dichte n_{cb} der Elektronen im Leitungsband bestimmt, die genügend thermische Energie besitzen um die Potentialbarriere qV_s zu überwinden. Mit der Boltzmann-Näherung der Fermi-verteilten Elektronen im Leitungsband berechnet sich n_{cb} zu

$$n_{cb} = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \quad (2.16)$$

Die Leitfähigkeit über die Barriere hängt daher exponentiell von der Bandverbiegung ab.

Geht man von kleinen Bandverbiegungen aus, so dass die zweite Ionisierung der Sauerstofffehlstellen vernachlässigt werden kann ($L_2 = 0$), ergibt sich für die Breite L_1 der Raumladungszone

$$L_1 = \frac{Q_s}{qN_D^+} \quad (2.17)$$

womit sich für die Bandverbiegung

$$\Psi(0) = qV_s = \frac{Q_s^2}{2N_D^+ \epsilon_0 \epsilon_{HL}} \quad (2.18)$$

ergibt.

Die Höhe der Potentialbarriere ist daher für kleine Bandverbiegungen ($qV_s \ll E_G$) proportional zum Quadrat der Oberflächenladung Q_s und sinkt mit $(N_D^+)^{-1}$ bei steigender Donatorendichte N_D^+ . Treten auch zweifach ionisierte Sauerstofffehlstellen auf, führt dies zu einer Verringerung der Bandverbiegung.

2.1.3 Wechselwirkung von Gasen mit Halbleiteroberflächen

Man unterscheidet zwei Arten der Adsorption von Gasen an Halbleiteroberflächen. Zum einen die Physisorption, bei der die attraktive Wirkung auf schwache Van-der-Waals Wechselwirkungen beruht, und zum anderen die Chemisorption, bei der eine Überlagerung der Wellenfunktionen stattfindet und das Gasteilchen mit der Oberfläche eine chemische Bindung eingeht. Dazu geht oft eine Dissoziation des Gasmoleküls einher. Abbildung 2.5 zeigt das Lennard-Jones – Modell für eine dissoziative Adsorption. Dabei sind jeweils die Potentiale für Physisorption und Chemisorption in Abhängigkeit des Abstands zwischen Gasteilchen und Halbleiteroberfläche dargestellt. Durch Überlagerung der beiden ergeben sich zwei Energieminima, die durch eine Energiebarriere ΔE_A getrennt sind. Die

Bindungsenergien ΔH_{phys} liegen für Physisorption typischerweise unterhalb von $0,5\text{eV/Teilchen}$ und für Chemisorption ΔH_{chem} oberhalb von $0,5\text{eV/Teilchen}$ [Hen91]. Durch die unterschiedlichen Bindungsenergien überwiegt bei tiefen Temperaturen die Physisorption und bei höheren Temperaturen die Chemisorption.

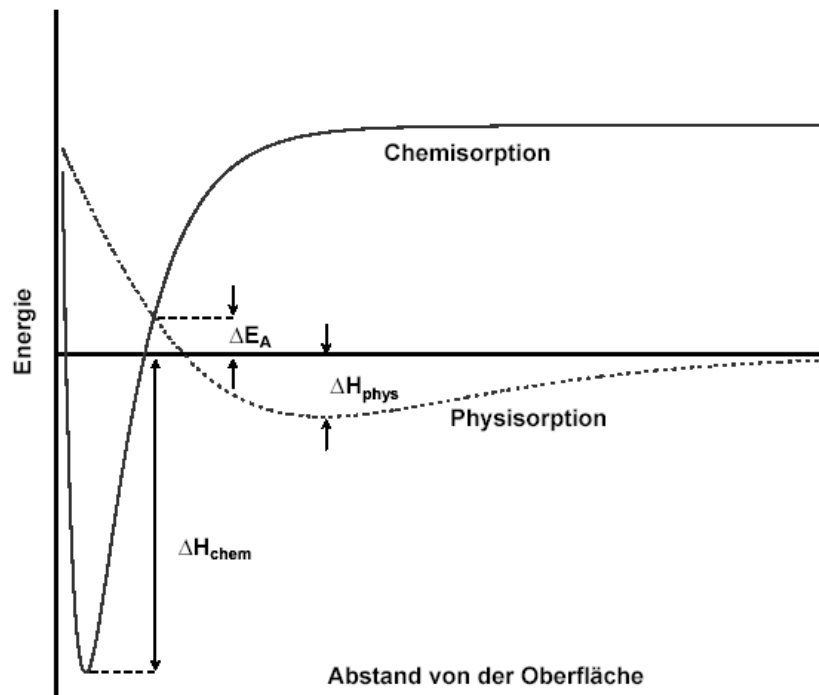


Abbildung 2.5: Lennard-Jones-Modell der Physisorption und Chemisorption

Im sogenannten **Charge Transfer Modell** (CTM) wird davon ausgegangen, dass eine chemische Wechselwirkung der Gasteilchen mit der Oberfläche immer von einem Ladungsaustausch begleitet ist [Sch92]. Der Adsorptionsprozess lässt sich gemäß dem Lennard-Jones-Modell in zwei Abschnitte unterteilen: Ein Gasteilchen nähert sich der Oberfläche, wird durch Van-der-Waals Kräfte angezogen und nimmt das Energieminimum der Physisorption ein. Durch thermische Anregung kann es die Potentialbarriere $E_A + \Delta H_{phys}$ überwinden, dissoziieren und über einen Ladungsaustausch das tiefere Energieniveau ΔH_{chem} der Chemisorption besetzen. Analog zur Besetzung von intrinsischen Oberflächenzuständen (siehe Abschnitt 2.1.2) führt die Ladungsverschiebung zu einer Veränderung der Ladungsträgerkonzentration im Bereich der Verarmungsrandschicht und kann als eine Änderung der Leitfähigkeit gemessen werden.

Das *Wolkenstein-Modell* (WM) stellt gegenüber dem CTM einen Zusammenhang zwischen der Gas/Festkörperwechselwirkung und der Bandstruktur des Halbleiters her. Dabei erfolgt die Chemisorption nicht über einen physisorbierten Zwischenzustand. Im WM wird ein Teilchen zunächst über Van-der-Waals Kräfte zur Oberfläche gezogen. Wenn mit dem nächsten Oberflächenatom kein bindendes Molekülorbital gebildet werden kann, dann wirken bei weiterer Annäherung abstoßende Kräfte und das Teilchen verbleibt im Potentialminimum der Physisorption. Ist jedoch durch Überlappung der Wellenfunktion eine chemische Bindung möglich, so geht das Teilchen direkt in einen chemisorbierten Zustand über und es existiert kein Gleichgewichtszustand der Physisorption. Man unterscheidet zwei Zustände der Chemisorption. Zunächst besetzt das adsorbierte Teilchen den Zustand der schwachen Chemisorption E_a^0 . Dabei bildet das adsorbierte Teilchen mit einem Oberflächenteilchen einen neutralen gebundenen Zustand. Ausgehend vom neutralen Zwischenzustand kann durch Einfang eines Elektrons aus dem Leitungsband der Zustand der starken Chemisorption E_a^- besetzt werden. Das Teilchen ist dann nicht mehr direkt an einem Oberflächenteilchen gebunden, sondern bildet einen geladenen Oberflächenzustand und wird analog zur Ionenbindung durch elektrostatische Anziehung gebunden – man spricht von der Ionosorption. In Abbildung 2.6 sind die Energieniveaus für starke und schwache Chemisorption an einer Halbleiteroberfläche dargestellt.

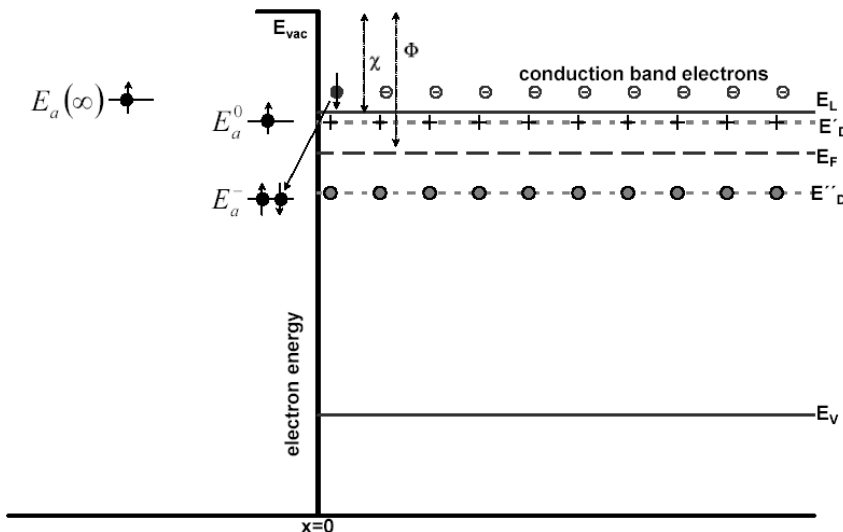


Abbildung 2.6 Modell der Chemisorption nach Wolkenstein [Wol 64]. Ein Teilchen in großer Entfernung zur Oberfläche mit der Energie $E_a(\infty)$ nähert sich der Oberfläche und bildet mit einem Oberflächenteilchen einen gebundenen Zustand mit der Energie E_a^0 (Zweiteilchenenergie). Durch Einfang eines Elektrons kann das Teilchen einen Oberflächenzustand mit der Energie E_a^- besetzen.

Neben den intrinsischen Oberflächenzuständen (siehe Abschnitt 2.1.2) stellen die ionosorbierten Teilchen eine zusätzliche Oberflächenladung dar. Die gesamte Oberflächenladungsdichte Q_s ergibt sich dann aus der Summe der Ladungsdichte Q_i auf Grund von intrinsischen Oberflächenzuständen und der Flächendichte N_{sc} der stark chemisorbierten Teilchen.

$$Q_s = Q_i + qN_{sc} \quad (2.19)$$

Wie in Abschnitt 2.1.2 dargestellt lässt sich daraus durch Lösen der Poissongleichung die Bandverbiegung berechnen. Ausgehend von einfach ionisierten Sauerstofffehlstellen der Dichte N_D^+ und unter Vernachlässigung der intrinsischen Oberflächenzuständen ergibt sich analog zu Gleichung (2.18) für die Bandverbiegung in Abhängigkeit der Flächendichte N_{sc}

$$qV_s = \frac{q^2 N_{sc}^2}{2N_D^+ \epsilon_0 \epsilon_{HL}} \quad (2.20)$$

In Normalatmosphäre sind adsorbierte Sauerstoffspezies die dominierenden Gasteilchen an der Oberfläche. Die Bandverbiegung wird im wesentlichen durch die Oberflächenladung und damit durch die Konzentration an geladenen Sauerstoffspezies an der Oberfläche bestimmt. Die geladenen Sauerstoffspezies bilden sich durch folgende Reaktionen, wobei alle Teilchen als adsorbiert angenommen werden.



Die Bildung hängt von der Dichte der Elektronen an der Oberfläche und damit nach Gleichung (2.16) von der Temperatur und der Bandverbiegung ab. Nach Berechnungen von [Ran98] für SnO_2 überwiegt bei gleicher Gesamtbedeckung von $2,5 \times 10^{-3}$ unterhalb einer Temperatur von 450 K die Bedeckung mit O_2^- und oberhalb von 450 K die Bedeckung mit O^- . In Simulationsrechnungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ergibt sich daraus ein Hystereseverhalten der Leitfähigkeit [Ran01].

Bei Angebot von reduzierenden Gasen reagieren diese bevorzugt mit geladenen Sauerstoffspezies an der Oberfläche und reduzieren die Oberflächenladung und damit die Bandverbiegung, was zu einem niedrigerem Sensorwiderstand führt. Die gesamte Oberflächenladung wird dann durch die Kinetik der Bildung von geladenen Sauerstoffspezies (Reaktionsgleichung (2.21)) und der Kinetik der Reaktion des Gases mit dem geladenen Oberflächensauerstoff bestimmt.

2.1.4 Nichtgleichgewichtszustand

Nichtgleichgewichtszustände sind dadurch gekennzeichnet, dass sich die Besetzungsdichte von Zuständen zeitlich ändert. Im folgenden wird die zeitliche Änderung der Besetzungsdichte von Oberflächenzuständen betrachtet.

Für einen Oberflächenzustand mit der Zustandsdichte N_t und der Energie E_t kann die Änderung der Besetzungsdichte N_s durch folgende Ratengleichung beschrieben werden [McA01]

$$\frac{dN_s}{dt} = K_n n_s (N_t - N_s) - K'_n N_s \quad (2.22)$$

Der Einfang von Elektronen in den Oberflächenzustand ist proportional zur Dichte der Leitungsbandelektronen an der Oberfläche n_s und der Anzahl unbesetzter Zustände $(N_t - N_s)$. Die Entleerung der Oberflächenzustände ist proportional zur Dichte der Elektronen im Oberflächenzustand N_s . K_n und K'_n sind Ratenkonstanten für den Einfang von Elektronen in den Oberflächenzustand und für den Übergang von Elektronen vom Oberflächenzustand ins Leitungsband. Aus dieser Ratengleichung lässt sich folgende Gleichung ableiten:

$$\frac{1}{q} \frac{dQ_s}{dt} = \frac{dN_s}{dt} = K_n(T) \cdot N_D \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \cdot \left(N_t - N_s \cdot \left(1 + \exp\left(\frac{E_t - E_f}{kT}\right) \right) \right) \quad (2.23)$$

Ein detaillierte Herleitung ist in [McA01] zu finden. $K_n(T)$ ist ein temperaturabhängiger Faktor, der die Wahrscheinlichkeit des Elektroneinfangs in den Oberflächenzustand beschreibt. Der Faktor $N_D \cdot \exp(-qV_s/kT)$ drückt die Abhängigkeit des Elektroneneinfangs von der Dichte der Leitungsbandelektronen an der Kornoberfläche aus. Handelt es sich nicht um

einen intrinsischen Oberflächenzustand sondern um adsorbierten Sauerstoff, so ergibt sich für die zeitliche Änderung der Oberflächenladung durch Ionosorption von Sauerstoff analog zu Gleichung (2.23) nach [McA01] folgende Näherung

$$\frac{1}{q} \frac{dQ_s}{dt} = \frac{dN_s}{dt} = K_n(T) \cdot N_D \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \cdot \left(N_t - 2N_s \exp\left(\frac{E_t - E_f}{kT}\right)\right) \quad (2.24)$$

Hat sich für eine Temperatur T_1 ein Gleichgewicht mit einer Besetzungsdichte $N_s^{T_1}$ eingestellt, ist die Änderung der Besetzungsdichte gleich null. Daraus folgt

$$N_t - 2N_s^{T_1} \exp\left(\frac{E_t - E_f}{kT_1}\right) = 0$$

Erhöht man die Temperatur sprunghaft auf einen Wert T_2 folgt

$$\begin{aligned} N_t - 2N_s^{T_1} \exp\left(\frac{E_t - E_f}{kT_2}\right) &> 0 \\ \frac{dN_s}{dt} &> 0 \end{aligned}$$

und die Besetzung des Oberflächenzustands nimmt zu. Der Sensor befindet sich in einem Nichtgleichgewichtszustand. Die Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustands mit einer Besetzungsdichte $N_s^{T_2}$ wird durch Gleichung (2.23) bzw. (2.24) beschrieben.

2.1.5 Leitfähigkeit von polykristallinen Dickschichten

Ein n-halbleitender polykristalliner Dickschichtsensor besteht aus einer großen Anzahl verschieden stark versinterter Körner. Die Leitfähigkeitseigenschaften setzen sich aus einem Anteil des Kornvolumens und einem der Korn/Korn-Grenze zusammen. Die elektronische Leitfähigkeit über Korn/Korn – Grenzen ist durch den Einfluss der Verarmungsrandschichten (siehe Abschnitt 2.1.2) in der Regel viel kleiner als die Leitfähigkeit des Kornvolumens und daher meist die bestimmende Größe. Ein Maß für die Ausbreitung der

Verarmungsrandschicht stellt die Debye-Länge L_D (Abschirmlänge) dar. Sie gibt die Strecke an, nach der eine stationäre Ladungsdichteabweichung auf $1/e$ abgeklungen ist.

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}{e^2 n_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

Für den Fall, dass der Korndurchmesser sehr viel kleiner als L_D ist, führt die Besetzung von geladenen Oberflächenzuständen nicht zu einer Bandverbiegung und es bildet sich keine Verarmungsrandschicht aus, sondern die geladenen Oberflächenzustände bestimmen die Ladungsträgerdichte des gesamten Korns. Die Annahme der korngrenzbestimmten Leitfähigkeit gilt daher nur für Schichten mit einer mittleren Korngröße, die über der Debye – Länge liegt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Schichten bestehen aus Körnern mit einer mittleren Korngröße von ca. 150-300nm, so dass im Folgenden nur der Fall der korngrenzbestimmten Leitfähigkeit betrachtet wird.

Die kapazitiven und resistiven Eigenschaften von polykristallinen Halbleitermaterialien werden häufig durch das in Abbildung 2.7 dargestellte Ersatzschaltbild beschrieben [Voll97]. Es setzt sich aus drei in Reihe geschalteten RC-Gliedern zusammen. R_{el} und C_{el} entsprechen der Kapazität und dem Widerstand des Kontakts zwischen der Elektrode und den Körnern, R_B und C_B stehen für den Widerstand und die Kapazität des Korninneren und R_{GB} und C_{GB} repräsentieren den Widerstand und die Kapazität der Korn/Korn – Grenze.

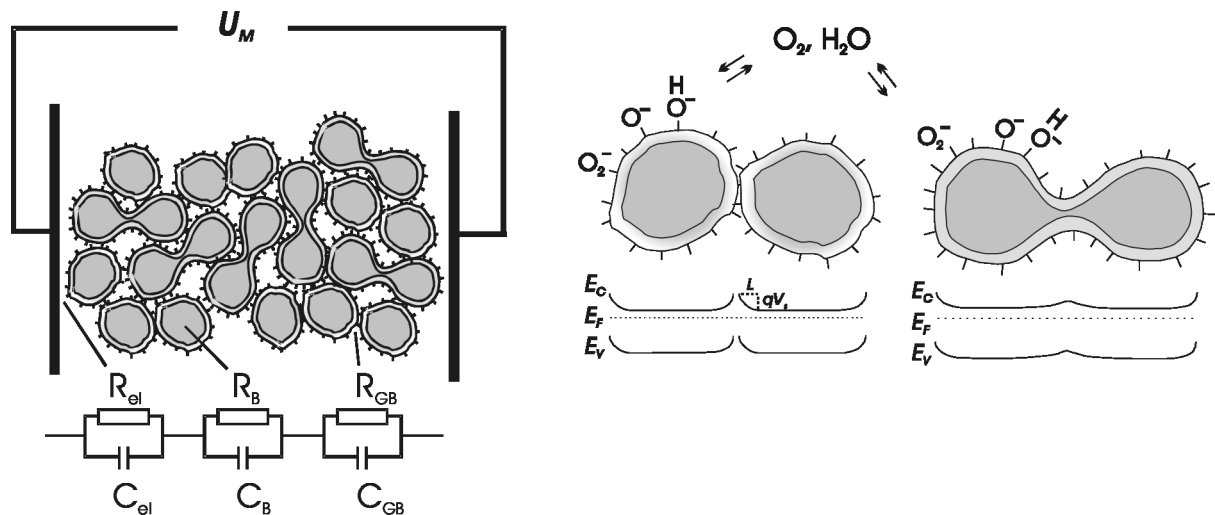


Abbildung 2.7 Links ist die Leitwertmessung an polykristallinen Dickschichtsensoren schematisch dargestellt. Die Messspannung U_M wird meist über Platinelektroden an die Schicht angelegt. Im rechten Bild sind zwei Arten von Korn/Korn - Kontakten dargestellt.

Eine Korn/Korn – Grenze besteht je nach Grad der Versinterung aus zwei verbundenen oder sich berührenden Körnern (Abbildung 2.7). Im Falle sich berührender Körner müssen die Ladungsträger die Energiebarriere qV_s überwinden (siehe Abschnitt 2.1.2). Besteht eine direkte Verbindung zwischen den Körnern, so bildet sich je nach Breite der Verbindung eine Potentialbarriere aus, die kleiner als die Bandverbiegung qV_s ist.

Da das Fermi-niveau nur für Gleichgewichtszustände definiert ist, benutzt man im Nichtgleichgewichtsfall das Quasiferminiveau, wobei sich die elektronische Stromdichte j_n aus der Beweglichkeit μ_n , der Ladungsträgerdichte n und dem Gradienten des Quasiferminiveaus E_{QF} ergibt.

$$j_n = \mu_n \cdot n \cdot \text{grad}(E_{QF}) \quad (2.26)$$

In Abbildung 2.8 sind die Energieniveaus einer Korn/Korn – Grenze mit und ohne äußere Spannung dargestellt. Ausgehend von einer Breite der Potentialbarriere, bei der Tunneleffekte vernachlässigbar sind, ist der Strom über die Potentialbarriere im wesentlichen durch die Dichte n_s der Elektronen bestimmt, die genügend kinetische Energie besitzen um die Potentialbarriere zu überwinden. Nach dem Modell der thermionischen Emission ergibt sich für die Stromdichte über die Barriere

$$j_{K1 \rightarrow K2} = A^* T^2 \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \quad (2.27)$$

mit der Richardson-Konstante

$$A^* = 4\pi \cdot q \cdot m_{\text{eff}} \cdot k^2 / h^3 \quad (2.28)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Strömdichten von $j_{K1 \rightarrow K2}$ und $j_{K2 \rightarrow K1}$ gleich groß und der resultierende Gesamtstrom ist null. Legt man nun wie in Abbildung 2.8 dargestellt eine Spannung U_M an so ändern sich die Potentialbarrieren der beiden Körner. Die Barriere des Korns K1 erniedrigt sich um ΔV_1 und die des Korns K2 erhöht sich um ΔV_2 . Wobei die Summe aus ΔV_1 und ΔV_2 die Spannung U_M ergibt. Betrachtet man nun die Teilströmdichten $j_{K1 \rightarrow K2}$ und $j_{K2 \rightarrow K1}$ so errechnet sich die Gesamtstromdichte zu

$$j_{\text{ges}} = j_{K1 \rightarrow K2} - j_{K2 \rightarrow K1} = A^* T^2 \cdot \left(\exp\left(-\frac{q(V_s - \Delta V_1)}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{q(V_s + \Delta V_2)}{kT}\right) \right) \quad (2.29)$$

und mit

$$j_0 = A^* T^2 \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \quad (2.30)$$

ergibt sich

$$j_{\text{ges}} = j_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{q \cdot \Delta V_1}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{q \cdot \Delta V_2}{kT}\right) \right) \quad (2.31)$$

Die Größen ΔV_1 und ΔV_2 ergeben sich durch Lösen der Poisson – Gleichung (2.14) für folgende Bedingungen:

$$U_M = \Delta V_1 + \Delta V_2 \quad (2.32)$$

$$\Phi'(0^-) - \Phi'(0^+) = \frac{Q_s}{\epsilon \epsilon_0} \quad (2.33)$$

$$\Phi(-L_1) = \Delta V_1 \tag{2.34}$$

$$\Phi(L_2) = -\Delta V_2 \tag{2.35}$$

Ausführliche Beschreibungen des elektrischen Verhaltens von Korn/Korn Übergängen in polykristallinen Halbleitern finden sich z.B. in [Bla86], [Gre90], [Gro85], [Pik79] und [Pik84]. Für kleine Spannungen können die Exponentialterme in Gleichung (2.31) linear genähert werden und es ergibt sich eine ohmsche Leitfähigkeit [Mad89] mit

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \tag{2.36}$$

$$R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{qV_s}{kT}\right)$$

wobei G_0 proportional zur Elektronendichte im Leitungsband des Kornvolumens ist.

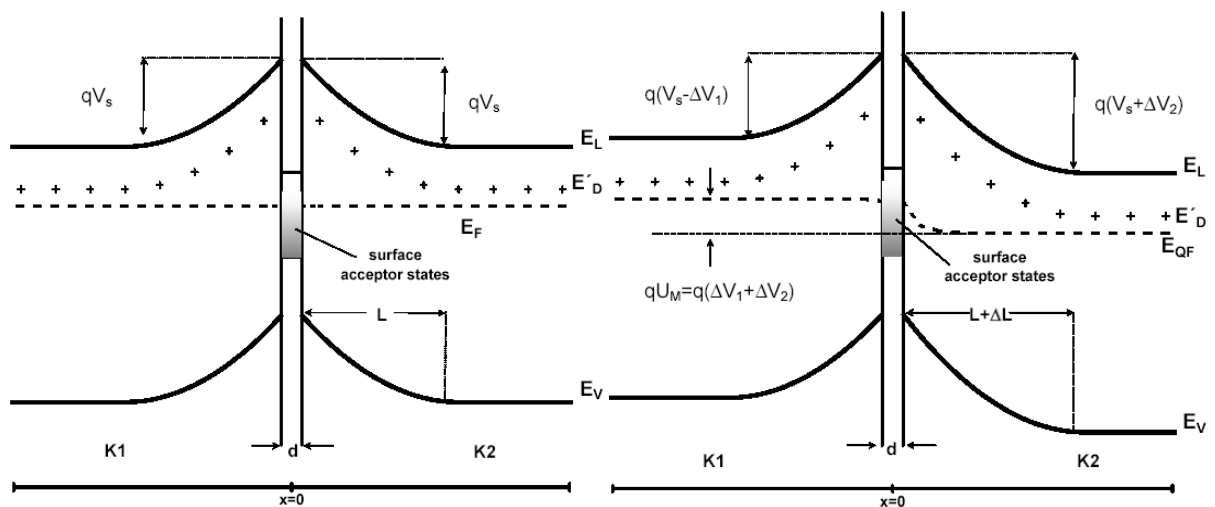


Abbildung 2.8 Energieschema eines Doppel-Schottky Kontakts zwischen zwei nicht verbundenen Körnern. Links ohne äußere Spannung und rechts mit äußerer Spannung $U = \Delta V_1 + \Delta V_2$.

2.2 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie bietet die Möglichkeit, Einflussgrößen der Leitfähigkeit mit unterschiedlichen Zeitkonstanten zu bestimmen. Eine ausführliche Beschreibung der Impedanzspektroskopie findet sich z.B. in [Mac87].

Zur Messung der elektrischen Eigenschaften eines Sensors wird zur Zeit $t=0$ eine Anregungsfunktion $u(t)$ der Dauer t_e an das System angelegt und die Antwortfunktion $i(t)$ aufgenommen. Ausgehend von einem linearen System lässt sich die Antwortfunktion durch Faltung der Anregungsfunktion mit einer Übertragungsfunktion $f(t)$ darstellen:

$$i(t) = (f * u)(t) \quad (2.37)$$

Die Übertragungsfunktion enthält dabei die Information über die elektrischen Eigenschaften des Systems. Handelt es sich bei der Anregungsfunktion um eine sinusförmige Spannung der Frequenz ω ist auf Grund der Annahme eines linearen Systems die Antwortfunktion auch eine sinusförmige Funktion der gleichen Frequenz. Vernachlässigt man Einschwingvorgänge lässt sich Gleichung (2.37) durch eine Fouriertransformation vereinfachen. Sie stellt eine Transformation vom Zeitbereich in den Frequenzbereich dar. Im Frequenzbereich lässt sich ein sinusförmiges Signal durch *eine* komplexe Zahl darstellen. Durch die Transformation geht die Faltung der Anregungsfunktion mit der Übertragungsfunktion in Gleichung (2.37) in ein Produkt aus zwei komplexen Zahlen über

$$I(\omega) = Y(\omega) \cdot U(\omega) \quad (2.38)$$

mit

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \int i(t) \cdot \exp(-i\omega t) dt \\ U(\omega) &= \int u(t) \cdot \exp(-i\omega t) dt \end{aligned} \quad (2.39)$$

Stellt man die Werte $I(\omega)$ und $U(\omega)$ als Vektoren in der komplexen Ebene dar, so entspricht die Länge des Vektors der Amplitude der Schwingung und der Winkel zur realen Achse der Phasenlage der Anregungs- bzw. Antwortfunktion (siehe Abbildung 2.9).

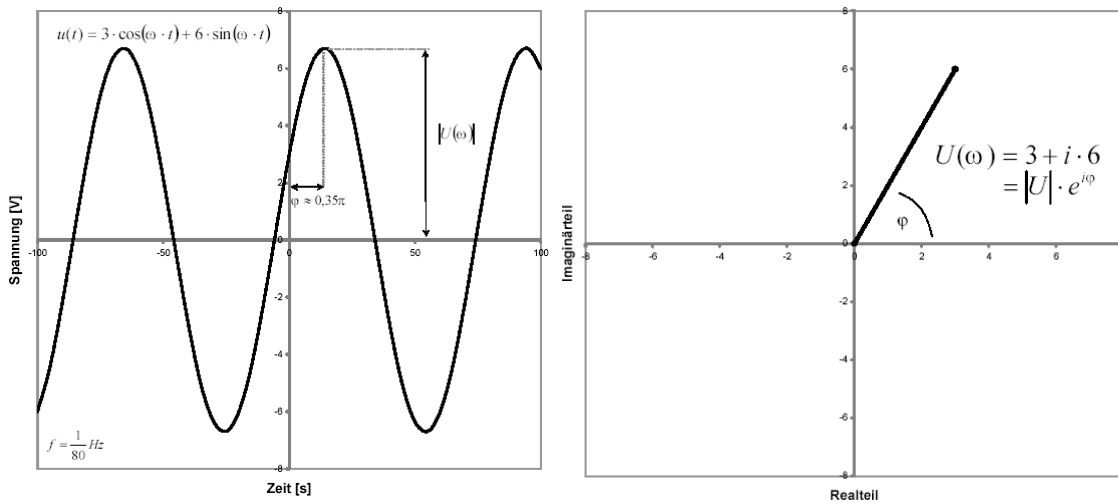


Abbildung 2.9 Links ist eine sinusförmige Wechselspannung der Frequenz $\omega=2\pi f$, der Amplitude $|U(\omega)|$ und der Phasenverschiebung φ im Zeitbereich dargestellt. Das rechte Bild zeigt die zugehörige Fouriertransformierte als Vektor in komplexen Ebene.

Die komplexe Admittanz $Y(\omega)$ oder Impedanz $Z(\omega)$ errechnet sich im Frequenzraum durch eine Division zweier komplexer Zahlen zu

$$Y(\omega) = \frac{i(\omega)}{u(\omega)} \quad (2.40)$$

$$Z(\omega) = \frac{u(\omega)}{i(\omega)}$$

Der Betrag der Impedanz gibt dabei das Amplitudenverhältnis von Anregungs- und Antwortfunktion und der Winkel die Phasenverschiebung wieder.

Für zeitabhängige nichtperiodische Signale, wie z.B. Einschaltvorgänge, muss die Fouriertransformation durch eine Laplacetransformation ersetzt werden

$$I(s) = Y(s) \cdot U(s) \quad (2.41)$$

mit

$$s = \sigma + i\omega \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} I(s) &= \int i(t) \cdot \exp(-st) dt \\ U(s) &= \int u(t) \cdot \exp(-st) dt \end{aligned} \tag{2.43}$$

Bei der Fouriertransformation entspricht das Integral in Gleichung (2.39) einer Projektion des Ursprungssignals auf eine Schwingung der Frequenz ω . Das Integral der Laplacetransformation entspricht dagegen der Projektion auf eine mit dem Faktor $e^{-\sigma}$ abklingende oder ansteigende Schwingung der Frequenz ω , wobei sich die Amplitude und die Phasenlage aus dem komplexen Wert der Laplacetransformierten an der Stelle s ergibt. Die Fouriertransformation stellt daher einen Spezialfall der zweiseitigen Laplacetransformation für $\sigma=0$ dar (zu zweiseitiger Laplacetransformation siehe [Föl00]). In der folgenden Abbildung ist ein Beispiel für eine Laplacetransformation graphisch dargestellt.

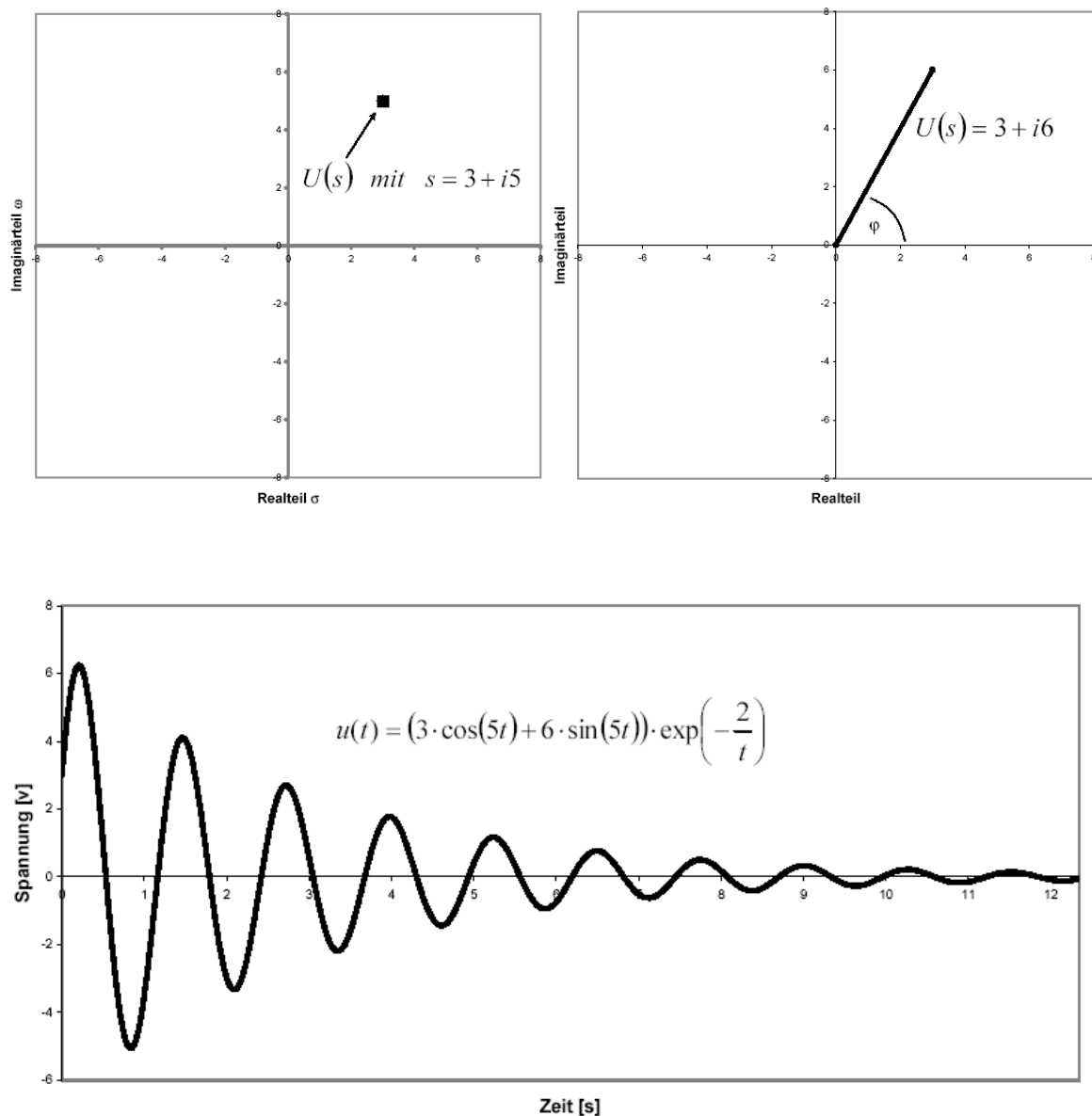


Abbildung 2.10 Oben links ist die komplexe Ebene des s -Bereichs dargestellt. Das Bild oben rechts zeigt den komplexen Wert der Laplacetransformierten $U(s)$ an der Stelle $s=3+i5$ als Vektor in der komplexen Ebene. Im unteren Bild ist die zugehörige Spannung $u(t)$ im Zeitbereich aufgetragen.

Handelt es sich bei der Anregungsfunktion um ein sinusförmiges Signal, so spricht man von einer Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich. Benutzt man als Anregungsfunktion dagegen einen Spannungssprung, so spricht man von einer Impedanzmessung im Zeitbereich.

Zur Berechnung der Stromantwort eines Doppel-RC-Glieds (nebenstehende Abbildung) auf einen Spannungssprung $U_0 \cdot \varepsilon(t)$ muss die komplexe Gesamtimpedanz Z_{ges} durch Addition der Einzelimpedanzen berechnet werden.

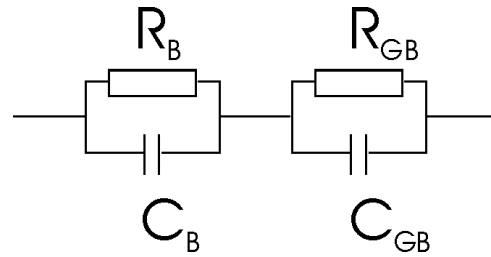


Abbildung 2.11

$$Z_{\text{ges}} = Z_B + Z_{GB} = \frac{1}{\frac{1}{R_B} + i\omega C_B} + \frac{1}{\frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB}} \quad (2.44)$$

Im Laplacebereich ergibt sich dann

$$Z_{\text{ges}}(s) = \frac{G_B + G_{GB} + s(C_B + C_{GB})}{(G_B + sC_B)(G_{GB} + sC_{GB})}, \text{ mit } G = \frac{1}{R} \quad (2.45)$$

Die Laplace-Transformierte der Anregungsfunktion lautet:

$$u(t) = U_0 \cdot \varepsilon(t) \quad \text{---} \bullet \quad U(s) = \frac{U_0}{s} \quad (2.46)$$

Die Stromantwort im Laplacebereich ergibt sich durch Multiplikation der Laplacetransformierten des Spannungssprungs und der Impedanz $Z_{\text{ges}}(s)$ und geeigneter Umformung [Vol97] zu

$$I(s) = U_0 \cdot \frac{G_B G_{GB}}{C_B + C_{GB}} \cdot \frac{1}{s \left(s + \frac{G_B + G_{GB}}{C_B + C_{GB}} \right)} + U_0 \cdot \frac{G_B C_{GB} + G_{GB} C_B}{C_B + C_{GB}} \cdot \frac{1}{s + \frac{G_B + G_{GB}}{C_B + C_{GB}}} + U_0 \cdot \frac{C_B C_{GB}}{C_B + C_{GB}} \cdot \frac{s}{s + \frac{G_B + G_{GB}}{C_B + C_{GB}}} \quad (2.47)$$

Durch Rücktransformation in den Zeitbereich ergibt sich mit

$$\tau = \frac{C_B + C_{GB}}{G_B + G_{GB}} = \frac{R_B R_{GB}}{R_B + R_{GB}} \cdot (C_B + C_{GB}) \quad (2.48)$$

und

$$\frac{1}{s\left(s + \frac{1}{\tau}\right)} \quad \text{---} \bullet \quad \tau \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (2.49)$$

$$\frac{1}{s + \frac{1}{\tau}} \quad \text{---} \bullet \quad \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.50)$$

$$\frac{s}{s + \frac{1}{\tau}} \quad \text{---} \bullet \quad \delta(t) - \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.51)$$

die Stromantwort im Zeitbereich zu

$$\begin{aligned} i(t) = & U_0 \cdot \frac{G_B G_{GB}}{G_B + G_{GB}} \cdot \tau \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) + U_0 \cdot \frac{G_B C_{GB} + G_{GB} C_B}{C_B + C_{GB}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \\ & + U_0 \cdot \frac{C_B C_{GB}}{C_B + C_{GB}} \cdot \left(\delta(t) - \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \end{aligned} \quad (2.52)$$

Bei einer Impedanzmessung im Zeitbereich kann an das Ergebnis für $i(t)$ eine dem Ersatzschaltbild entsprechende Funktion angefügt werden. Aus den Fitparametern lassen sich dann passende Kapazitäts- und Widerstandswerte berechnen.

2.3 Materialeigenschaften von WO_3

Wolframtrioxid kristallisiert in einer verzerrten ABO_3 Perovskitstruktur mit unbesetzten A Plätzen und einer Gitterkonstanten von 0,53nm [Poh00] (Abb. 2.12). Aufgrund der unbesetzten A Plätze neigt WO_3 zum Einbau von Fremdmetallen und bildet leicht Bronzen. Im stöchiometrischen Kristall liegt Wolfram in der Oxidationsstufe W^{6+} und Sauerstoff als O^{2-} vor. Wolframtrioxid zeigt eine Reihe von reversiblen Phasenübergängen. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Phasen und den jeweiligen Temperaturbereich [Sle97]. Im für Gassensoren interessanten Temperaturbereich kann das WO_3 in der orthorhombischen oder der monoklinen Phase vorliegen. Die Übergangstemperatur liegt bei ca. 300°C. Die Gitterkonstanten liegen in diesen Phasen bei ca. 0,7nm bis 0,8nm Der Schmelzpunkt von WO_3 liegt bei ca. 1480°C [Gme79].

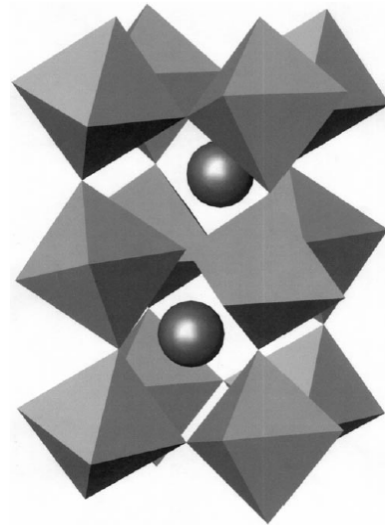


Abb. 2.12 ABO_3 – Perovskitstruktur. Der Sauerstoff sitzt an den Ecken der Octaeder, B in der Mitte des Octaeders und A sind die Kugeln zwischen den Octaedern [Vog99].

TABLE 1
Known Polymorphs of Tungsten Trioxide

Phase	Symmetry	Space group	Z	Temperature range (K) ^a	Reference
α - WO_3	Tetragonal	$P4_1mm$	2	1010–1170	[Keh52]Kehl <i>et al.</i> (31)
β - WO_3	Orthorhombic	$Pnmb$	8	600–1170	[Sal77] Salje (32)
γ - WO_3	Monoclinic	$P2_1/n$	8	290–600	[Tan60] Tanisaki (33) [Loo69] Loopstra and Rietveld (34)
δ - WO_3	Triclinic	$P\bar{1}$	8	230–290	[Die78] Diehl <i>et al.</i> (35)
ϵ - WO_3	Monoclinic	Pc	4	0–230	[Woo95] Woodward <i>et al.</i> (14) [Sal76] Salje (13)

Tabelle 2.1 Übersicht über die verschiedenen Phasen und den jeweiligen Temperaturbereich [Sle97].

Nach Berechnungen von [Hje96] bilden die p-Orbitale des Sauerstoffs das Valenzband und die d-Orbitale des Wolframs das Leitungsband. In [Man98] wird die optische Bandlücke von WO_3 – Dünnschichten je nach Präparationsbedingungen mit 2,95 – 3,36 eV und die indirekte Bandlücke mit 2,8 – 3,3eV angegeben. In [Gra95] wird die Energie der indirekten Bandlücke mit 2,6eV angegeben. In Sensoren verwendetes Wolframoxid liegt meist als polykristallines

unterstöchiometrisches WO_{3-x} vor. Für Werte von x>0,1 zeigt WO_{3-x} eine nahezu metallische Leitfähigkeit [Tri99]. Im Bereich kleiner x sind die dominierenden Defekte Sauerstofffehlstellen im Anionenuntergitter [Sik80]. Die Sauerstofffehlstelle bildet dabei Donatorzustände in der Bandlücke. Die erste Ionisierungsenergie der Fehlstelle wird in [Ber69] mit 40meV angegeben. Nach Messungen von Schmitt et al. an polykristallinen WO₃ – Dickschichten (50µm) liegt die relative Dielektrizitätskonstante im Bereich von ε_r = 200 für f=1Hz und ε_r = 10 für f=1GHz [Sch02]. Der spezifische Widerstand von WO₃ – Einkristallen zeigt im Temperaturbereich von 160°C bis 740°C [Saw59] bzw. 20°C bis 600°C [Cro63] einen Anstieg um etwa einen Faktor 3.

Für die Diffusionskonstante von Sauerstofffehlstellen in unterstöchiometrischem WO_{3-x} wurde in [Sik80] folgender Wert bestimmt:

$$D = 6,83 \cdot 10^{-2} \frac{cm^2}{s} \cdot \exp\left(-\frac{1,3eV}{kT}\right) \tag{2.53}$$

Polykristalline Schichten aus WO₃ zeigen eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht von Literaturwerten für die Aktivierungsenergie und den Temperaturbereich, in dem sie bestimmt wurden.

Aktivierungsenergie	Temperaturbereich	Phase	Literaturstelle
E _a = 0,79eV	300°C – 400°C	orthorhombisch	[Agu02]
E _a = 0,29eV	20°C – 300 °C	monoklin	[Agu02]
E _a = 0,56eV	250°C – 460°C	monoklin	[Bon81]
E _a = 1,22eV	460°C – 800°C	orthorhombisch	[Bon81]
E _a = 0,32eV	200°C – 500°C	monoklin	[Lee00]
E _a = 0,4eV	<300°C	monoklin	[Poh00]
E _a ≈ 1eV	>300°C	orthorhombisch	[Poh00]

Tabelle 2.2 Aktivierungsenergie

3 Experimentelles

3.1 Sensoren

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der Leitfähigkeitseigenschaften von WO_3 – Sensoren mit 4-Punkt-Elektrodenstruktur, die im Rahmen des BMBF – Verbundprojekts MEGAS [Meg02] entwickelt und von der Firma Siemens hergestellt wurden. Die Schicht besteht entweder aus reinem polykristallinem WO_3 oder aus einem Gemisch von WO_3 und TiO_2 und ist auf einem Al_2O_3 – Substrat (99,6%) mittels Siebdrucktechnik (Dickschichtsensoren) bzw. reaktivem Sputtern (Dünnschicht) aufgebracht. Bei der Herstellung der Dünnschichtsensoren wurde als Sputtergas ein Gemisch aus Argon und Sauerstoff verwendet. Die Siebdruckpaste bestand aus WO_3 – Pulver (Sensor wP1) bzw. einem Pulvergemisch aus 90% WO_3 und 10% TiO_2 . Als Zusätze wurden Ethylcellulose und Terpeneol verwendet. Nach dem Drucken bzw. Sputtern wurden die Sensoren für drei Stunden bei 800°C getempert. Die Dicke der Schicht liegt bei ca. $10\mu\text{m}$ für Dickschichtsensoren bzw. 100-200nm bei Dünnschichtsensoren [Kor99]. Detaillierte Informationen über die Sensoren finden sich in [Meg02]. In der folgenden Tabelle sind die verwendeten Sensoren und die jeweilige Vorgeschichte (in Bezug auf die Messungen in dieser Arbeit) aufgelistet.

Namen	Schicht	Elektroden	Messspannungen	Temperaturen	Gasangebote
P2	WO ₃ /TiO ₂ – Dickschicht	Platin	DC -2V bis +2V	20°C – 700°C	CO < 1000ppm NO ₂ < 500ppm NO < 500ppm
P4	WO ₃ /TiO ₂ – Dickschicht	Platin	DC -2V bis +2V	20°C – 700°C	CO < 100ppm NO ₂ < 100ppm NO < 100ppm
dP1, dP3	WO ₃ /TiO ₂ – Dünnschicht	Platin	DC -2V bis +2V	20°C – 700°C	CO < 1000ppm NO ₂ < 500ppm NO < 500ppm
nP1, nP3	WO ₃ /TiO ₂ – Dickschicht	Platin	-	-	-
wP1	WO ₃ – Dickschicht	Platin	-	-	-
G1, G4	WO ₂ /TiO ₂ – Dickschicht	Gold	DC -2V bis +2V	20°C – 700°C	CO < 100ppm NO ₂ < 100ppm NO < 100ppm

Tabelle 3.1 Überblick über die verwendeten Sensoren und deren Vorgeschichte in Bezug auf den Einsatz im Rahmen dieser Arbeit.

Die Messung der elektrischen Eigenschaften erfolgt über vier Platin- oder Goldelektroden, die einen Abstand und eine Breite von jeweils $15\mu\text{m}$ haben. Die Heizung des Sensors befindet sich auf der Rückseite des Substrats und besteht aus Platin. Die folgende Abbildung 3.1 zeigt die Elektrodenanordnung des Sensors.

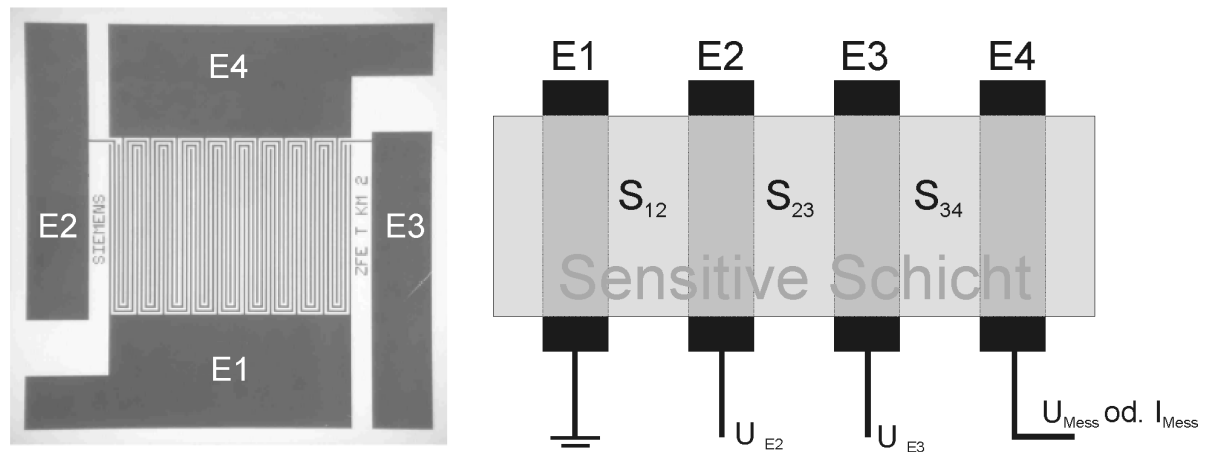


Abbildung 3.1 Das linke Bild zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der Elektrodenstruktur des Sensors. Rechts ist diese schematisch dargestellt. Der Schichtbereich zwischen der Elektrode E1 und E2 wird im folgenden mit S_{12} , der Schichtbereich zwischen E2 und E3 mit S_{23} und der Schichtbereich zwischen E3 und E4 mit S_{34} bezeichnet.

Über die beiden Elektroden E1 und E4 wird ein Messstrom I_{Mess} oder eine Messspannung U_{Mess} angelegt. An den Elektroden E2 und E3 werden die Spannungen U_{E2} und U_{E3} stromlos gemessen. Der Schichtbereich zwischen der auf Masse liegenden Elektrode E1 und der Elektrode E2 wird mit S_{12} , der Schichtbereich zwischen den Elektroden E2 und E3 mit S_{23} und der Schichtbereich zwischen den Elektroden E3 und E4 mit S_{34} bezeichnet. Aus den Spannungen an den Elektroden E2, E3 und E4 kann der jeweilige Spannungsabfall über den drei Schichtbereichen berechnet werden. Der Spannungsabfall setzt sich dabei aus dem Spannungsabfall über dem Bereich der sensitiven Schicht und möglichen Kontaktspannungen zusammen. Zusammen mit dem Sensorstrom kann für die einzelnen Schichtbereiche jeweils ein Widerstand berechnet werden. Die Widerstände werden im folgenden mit R_{12} , R_{23} und R_{34} bezeichnet.

3.2 Gasmischapparatur

Das Sensorverhalten in Abhängigkeit der den Sensor umgebenden Gasatmosphäre wurde mit Hilfe einer Gasmischapparatur untersucht. Dabei sind die Sensoren in einem Messingblock verschraubt, durch den bei Atmosphärendruck ein Gasstrom mit definierter Zusammensetzung fließt. Die Mischung des Gases erfolgt in einem vorgeschalteten Edelstahlblock. Dort können einem Trägergasstrom von 5 l/h bis 20 l/h über computergesteuerte Dreiwege-Ventile und Massendurchflussregler bis zu vier verschiedene Prüfgase in definierter Menge zugemischt werden. Der Trägergasstrom wird aus einer Stickstoffflasche und einer Flasche mit synthetischer Luft gespeist. Über vier Massendurchflussregler und zwei Waschflaschen kann damit der Sauerstoffpartialdruck des Trägergases von 0% - 20.5% bei einer relativen Feuchte von 0% – 100% variiert werden. Sauerstoffpartialdrücke kleiner 1% sind zwar rechnerisch möglich, aber mit der benutzten Apparatur aufgrund von Rückdiffusion durch den Abluftschlauch nicht realisierbar. Da Halbleitersensoren oft bei Temperaturen über 100°C betrieben werden, ist für die Beurteilung der Feuchteempfindlichkeit nicht die relative, sondern die absolute Feuchte maßgebend. Die absolute Feuchte gibt den Wassergehalt pro Volumen in g/m^3 an. Die relative Feuchte gibt dagegen das Verhältnis zwischen dem Wasserpartialdruck e_i und dem Sättigungsdampfdruck $e_w(T)$ in [Pa] von Wasser wieder. Ein Zusammenhang zwischen der relativen und der absoluten Feuchte ist daher über die Dampfdruckgleichung von Wasser gegeben. In der Literatur gibt es verschiedene mathematische Darstellungen dieser Gleichung. Ein davon ist die von Sonntag auf die aktuelle Temperaturskala umgerechnete Darstellung des National Bureau of Standards (NBS) der USA:

$$\ln e_w(T) = 21,2409642 - 6096,9385 \cdot T^{-1} - 2,711193 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1,673952 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2,433502 \cdot \ln T \quad (3.1)$$

Die Gleichung gilt dabei strenggenommen nur für reines Wasser in einem Temperaturbereich von $T=273\text{K}$ bis $T=373\text{K}$. Schwankt nun die Temperatur der Laborumgebung z.B. zwischen 20°C und 25°C so ergibt sich bei gleicher relativer Feuchte eine Änderung des Wassergehalts von ca. 36%. Die dadurch entstehende Abhängigkeit der Gasmischermessung von der Umgebungstemperatur ist vor allem bei Langzeitmessungen und Driftuntersuchungen zu berücksichtigen.

In Abbildung 3.2 ist der Aufbau der verwendeten Gasmischapparatur schematisch dargestellt. Der zeitliche Verlauf der Gasangebote wird über ein PC – Programm gesteuert.

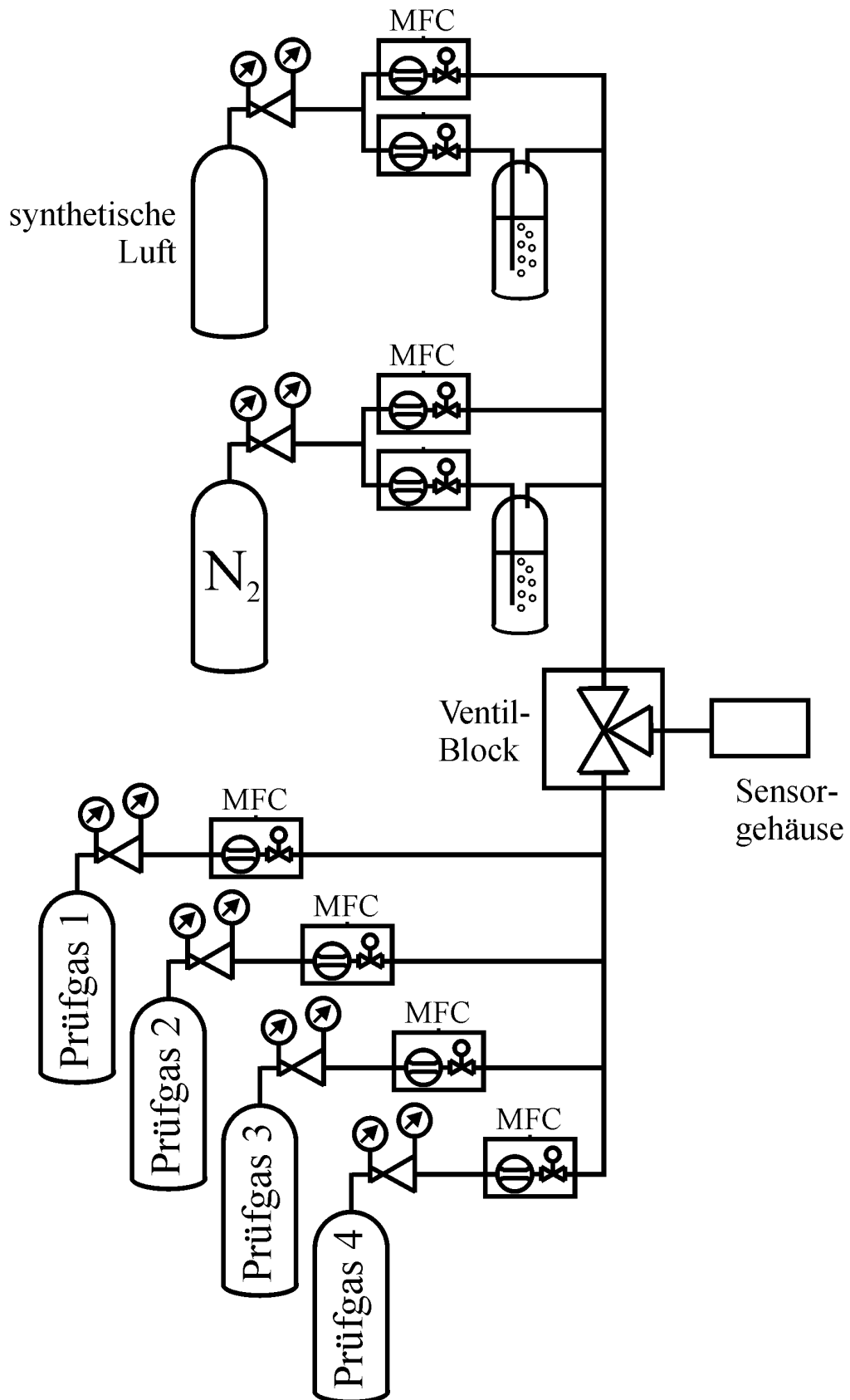


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung der verwendeten Gasmischapparatur

3.3 Pyrometer

Zur Bestimmung der $R(T)$ – Abhängigkeit des Platinheizelements des Sensors und der Oberflächentemperatur der sensitiven Schicht wurde ein Infrarot – Strahlungspyrometer der Firma Maurer verwendet, dessen 0-20mA Ausgang durch die in Abschnitt 4.1 beschriebene Elektronik ausgelesen werden kann.

Der Spektralbereich des Pyrometers liegt in einem Bereich von 1 – 1,7 μm . Der Messbereich der Temperaturbestimmung erstreckt sich von 300 °C bis 1300 °C bei einer Ansprechzeit von ca. 10 ms. Der Messfleck besitzt bei einem Messabstand von 70 mm eine Größe von $\phi = 0,3$ mm und ist mit Hilfe eines roten Pilotlichts fokussierbar. Die Einstellung des Absorptionsgrads für einen Körper ist von 0,1-1 intern einstellbar. Um eine genaue Positionierung des Messflecks bei den Sensortemperaturmessungen zu ermöglichen, wird das Pyrometer auf eine optische Bank mit x-y-z-Manipulator fixiert. Über Mikrometerschrauben kann die Position des Messflecks zur Sensoroberfläche kontinuierlich verändert werden.

4 Systementwicklung

4.1 PC-basiertes Messsystem

Das PC-basierte Messsystem zur Sensorcharakterisierung besteht aus einer Elektronik zur Impedanzwandlung der Sensorsignale und Steuerspannungen, einer PCI-AD/DA-Karte sowie einer Win9x Software zur Messablaufsteuerung. Zur Temperaturcharakterisierung der Sensoroberfläche in Abhängigkeit der Heizspannung oder des Heizerwiderstands kann ein Infrarot – Strahlungspyrometer der Firma Maurer über einen 0-20mA Ausgang an die Sensorelektronik angeschlossen und von der Messsoftware ausgelesen werden. Die folgenden Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung des Messsystems.

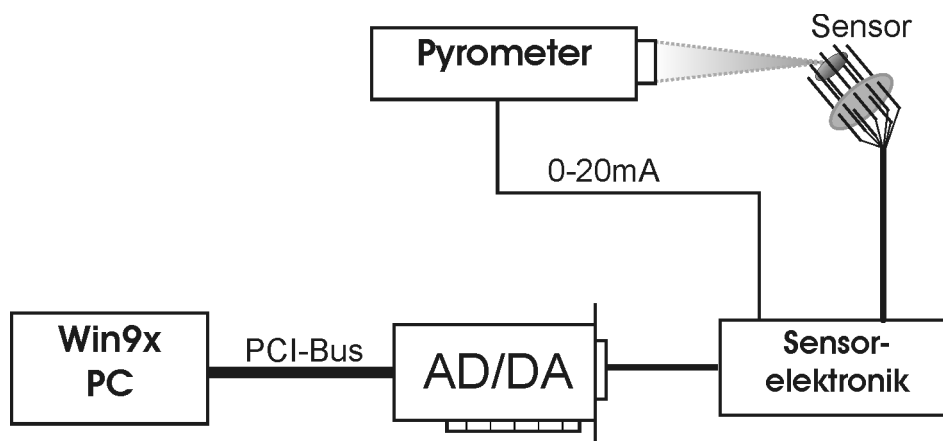


Abbildung 4.1 PC-basiertes Messsystem Sensorcharakterisierung

Die Regelung der Heizleistung erfolgt über eine variable Heizspannung U_{Heiz} , die über einen Analogausgang einer AD/DA – Karte (DAC) eingestellt wird. In der Abbildung 4.2 ist ein Prinzipschaltbild der Ansteuerung des Sensorheizelements dargestellt. OP1 ist dabei ein Leistungsoperationsverstärker und dient zur Stromverstärkung. Der Spannungsabfall über dem Serienwiderstand R_3 ist proportional zum Heizstrom und wird durch OP2 verstärkt und über einen analogen Eingang (ADC) eingelesen. Der Widerstand des Heizelement ergibt sich dann aus dem Quotienten aus Heizspannung und Heizstrom abzüglich dem Widerstand von R_3 . Legt man nun eine alternierende Spannung an den Heizer an, so lässt sich mit Hilfe des Pyrometers die Abhängigkeit der Schichttemperatur vom Heizerwiderstand $R(T)$ bestimmen. Außerdem lässt sich dadurch die Zeitkonstante (sofern sie über 10ms liegt) der Wärmeleitung

zwischen Heizelement und sensitiver Schicht bestimmen. Dies ist wichtig für einen temperaturtransienten Betrieb der Sensoren. In Messumgebungen, in denen es nicht möglich ist, die Schichttemperatur direkt mit dem Pyrometer zu überwachen (z.B. am Gasmischer), kann dann die Sensortemperatur über den Widerstand des Heizelements geregelt werden. Bei Messungen, die eine hohe Genauigkeit des Absolutwertes der Schichttemperatur erfordern, muss jedoch darauf geachtet werden, dass die Oberflächentemperatur der sensitiven Schicht durch die endliche Wärmeleitfähigkeit des Sensorsubstrats bei konstanter Heizertemperatur (und damit Heizerwiderstand) von der Umgebungstemperatur abhängt [Swd03].

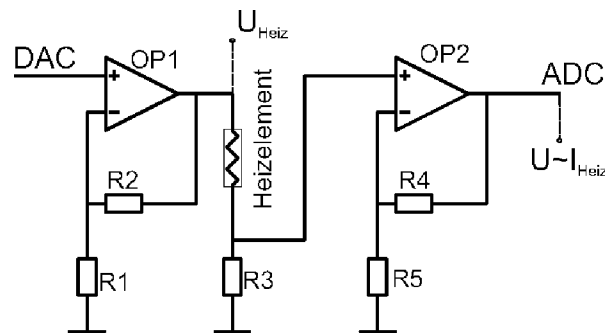


Abbildung 4.2 Prinzipschaltbild der Ansteuerung des Sensorheizelements

In Abbildung 4.3 ist ein Prinzipschaltbild der Elektronik zur elektrischen Charakterisierung der Sensorschicht dargestellt. Die Spannung U_{Mess} zur Leitwertmessung wird über einen DAC durch die Messsoftware gesteuert. OP1 ist als Spannungsfolger geschaltet, so dass sich die Spannung am Sensor unabhängig vom Sensorwiderstand aus dem Widerstandsverhältnis von R_1 und R_2 und der DAC Ausgangsspannung ergibt. Der Messstrom ist proportional zum Spannungsabfall über dem Referenzwiderstand R_{Ref} . Die Spannung über R_{Ref} wird über einen Differenzverstärker (OP2) verstärkt und über einen ADC eingelesen. Der Leitwert der sensitiven Schicht ist dann proportional zum Quotienten des DAC und ADC Wertes. Um eine quasi-stromlose Messung der Potentiale an den Mittelelektroden (E2 bzw. E3 siehe Abschnitt 3.1) zu ermöglichen, werden die Spannungen an E2 und E3 durch zwei Operationsverstärker mit hochohmigen Eingängen ($R_{\text{in}} > 10\text{G}\Omega$) verstärkt und über ADC eingelesen. Die Eingangskapazität der verwendeten Operationsverstärker ist mit 12pF so niedrig, dass dadurch bei zu messenden Sensorwiderständen von $R_{\text{sens}} < 10\text{M}\Omega$ im betrachteten Zeitbereich keine Beeinflussung der Messergebnisse zu erwarten ist.

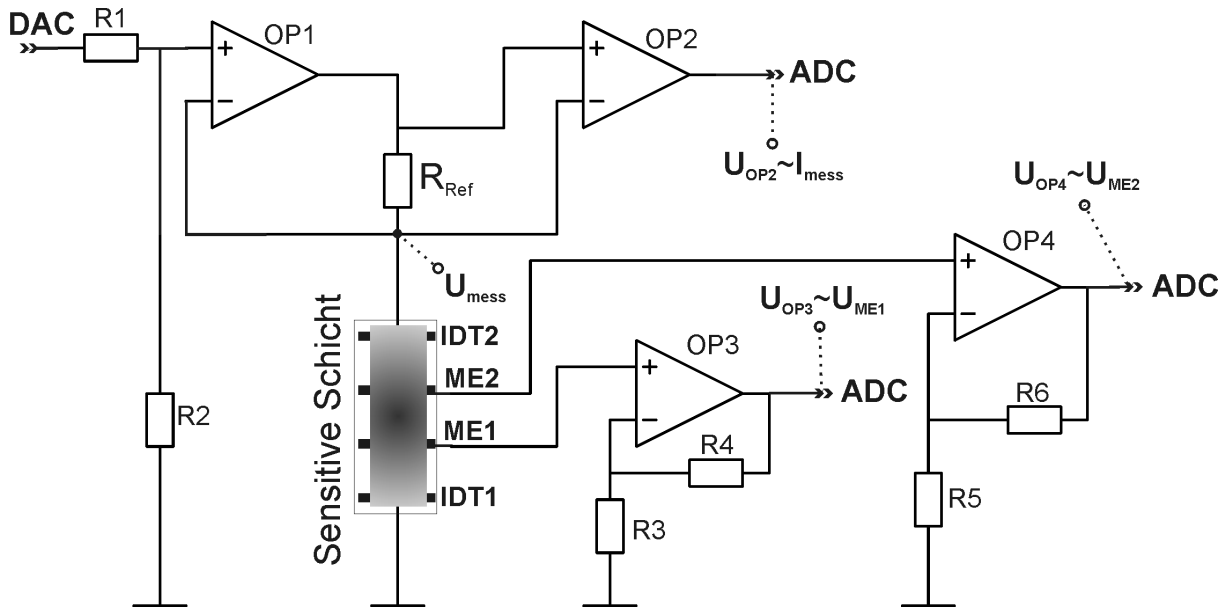


Abbildung 4.3 Prinzipschaltbild der Elektronik zur elektrischen Charakterisierung der sensitiven Schicht von Sensoren mit einer 4-Punkt Elektrodenstruktur.

Die Messsoftware steuert die Heiz- bzw. Messspannungen, nimmt die Sensordaten auf, visualisiert die Messergebnisse und beinhaltet einen Editor zur Erstellung der Messspannungsprofile. Der Ablauf einer Messung läuft auf zwei unterschiedlichen Zeitskalen ab. Mit zeitlichen Abständen im Bereich von Sekunden bis Stunden werden Einzelmessungen nacheinander durchlaufen, deren Zeitbasis sich im Bereich von Millisekunden bis zu einigen Minuten erstreckt. Der Ablauf einer Einzelmessung wird in Form einer Tabelle verwaltet. Sie enthält die Zeit in ms und die Messspannung U_{Mess} . Die in Tabelle 4.1 dargestellte Einzelmessung würde wie folgt ablaufen: Die Messsoftware stellt eine Heizspannung von 4500mV und eine Messspannung von 0mV ein und startet einen Timer. Nach 500 μs werden die Spannungen U_{Rref} , U_{ME2} und U_{ME1} sowie der Heizerwiderstand R_{Heizer} aufgenommen und in die Tabelle geschrieben. Dann wird die Messspannung auf 1000mV gesetzt. Nach 10ms werden erneut die Spannungen und der Heizerwiderstand aufgenommen und die Messspannung wird anschließend auf -1000mV gesetzt. Die Messwerte in der Zeile $t=10\text{ms}$ gehören also zu dem Zustand, in dem sich die sensitive Schicht befindet, wenn für 9ms eine Spannung von 1000mV an der Schicht anliegt. Am Ende einer Einzelmessung speichert die Messsoftware die Tabelle in einem Binärformat auf Festplatte ab (siehe Anhang B). Den einzelnen Messtabellen ist ein Header vorangestellt, in dem die einzustellende Heizspannung, das Datum und die Uhrzeit der jeweiligen Einzelmessung und die Art der Leitwertmessung gespeichert wird. Die Art der Leitwertmessung bezieht sich dabei auf eine peakförmige

Messspannung, bei der die Messspannung nur jeweils für $500\mu\text{s}$ angelegt wird oder eine konstante Messspannung.

Nr. 123: 22.10.2000, 10:23:00Uhr, $U_{\text{Heiz}} = 4500\text{mV}$					
Zeit [ms]	U_{Mess} [mV]	U_{Ref}	U_{E2}	U_{E3}	R_{Heizer}
0	0				
1	1000				
10	-1000				
100	0				

Tabelle 4.1

Da es sich bei Win9x nicht um ein Echtzeitbetriebssystem handelt und die *normalen* Windowstimerrouninen keine zeitliche Auflösung von $<10\text{ms}$ erlauben, wurde auf den *High Performance Counter* [MSDN] zurückgegriffen. Während der Einzelmessung läuft daher die Messroutine in der höchsten Prioritätsstufe und generiert die Zeitbasis durch Abfragen des Zählerstands des *High Performance Counter*. Die Zeitbasis liegt im Bereich von $1\mu\text{s}$. Die zeitliche Auflösung ist durch die Dauer der Kanalumschaltung des ADCs bestimmt ($<25\mu\text{s}$). Da vier AD-Kanäle ausgelesen werden müssen und die Zeitdifferenz der einzelnen Messungen klein gegenüber der gewählten Zeitbasis sein muss, wurde als kleinste Zeiteinheit $500\mu\text{s}$ gewählt. Im Anhang A findet sich eine Charakterisierung des Messsystems.

4.2 InAlo – Software zur interaktiven Algorithmenoptimierung

Zur Visualisierung und explorativen Analyse der Daten aus den spannungszyklischen Messungen, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Programm *InAlo* (Interaktive Algorithmenoptimierung) entwickelt. Die Visualisierung gliedert sich in drei Bereiche (siehe Abbildung 4.4):

- Im ersten Bereich (Abbildung 4.4 links oben) wird jeweils ein mit dem Cursor ausgewählter Zyklus dargestellt.
- Im zweiten Bereich (Abbildung 4.4 rechts oben) sind je zwei Zykluskomponenten oder Verrechnungen von Zykluskomponenten gegeneinander aufgetragen und ermöglichen eine Analyse der Messung im Phasenraum (Merkmalsraum).
- Im dritten Bereich (Abbildung 4.4 unten) können jeweils bis zu vier Zykluskomponenten oder Verrechnungen der Zykluskomponenten über den Verlauf der Messung projiziert werden.

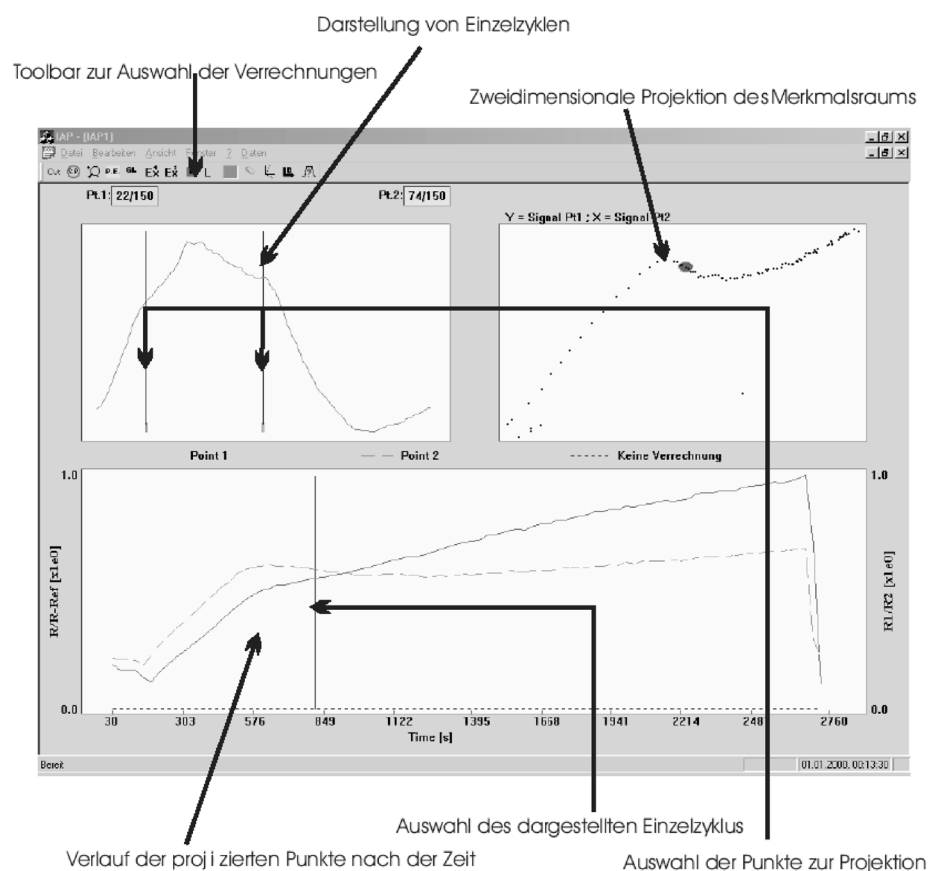


Abbildung 4.4 Benutzeroberfläche des Programms *InAlo*

Über zwei Marker können die Punkte im Zyklus ausgewählt werden, die projiziert werden sollen, oder zwischen denen eine Verrechnung der Daten erfolgen soll. Die Leitwerte für den i -ten Zyklus werden durch $G_i(t)$ beschrieben, wobei t die diskrete Zeit innerhalb eines Zyklus darstellt. Sind nun über die Marker zwei Zeitpunkte t_1 und t_2 ausgewählt, bietet das Programm folgende Verrechnungen an:

Quotient:
$$S = \frac{G_i(t_1)}{G_i(t_2)}$$

Steigung:
$$S = \frac{\sum_{n=t_1}^{t_2} (G_i(n) - \bar{G}_i) \cdot (n - \bar{n})}{\sum_{n=t_1}^{t_2} (n - \bar{n})^2}$$

Relative Steigung:
$$S = \frac{\sum_{n=t_1}^{t_2} (G_i(n) - \bar{G}_i) \cdot (n - \bar{n})}{\sum_{n=t_1}^{t_2} (n - \bar{n})^2} \cdot \frac{1}{\bar{G}_i}$$

\bar{G}_i bezeichnet dabei den Mittelwert der Leitwerte und \bar{n} den Mittelwert der diskreten Zeiten zwischen t_1 und t_2 . Über die Tastatur können die Marker verschoben werden. Das Ergebnis der Verrechnung über den gesamten Messverlauf wird im unteren Bereich angezeigt. Ebenso wird nach jedem Tastendruck die Darstellung des Phasenraums aktualisiert, so dass über eine visuelle Bewertung des Ergebnis und manuelle Steuerung der Verrechnungspunkte eine interaktive Algorithmenoptimierung ermöglicht wird.

5 Ergebnisse

5.1 Sensorcharakterisierung

5.1.1 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der sensitiven Schicht

Mit Hilfe eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (HREM/EDX LEO Gemini 982 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Gießen) wurden Aufnahmen einer siebgedruckten WO_3 -Dickschicht gemacht. Aus den Aufnahmen wurden die Korngrößen abgeschätzt. Sie liegen zwischen 150nm und 300nm. In Abbildung 5.1 ist eine Vergrößerungsreihe von 1000facher bis 50000facher Vergrößerung eines Ausschnitts der sensitiven Schicht dargestellt.

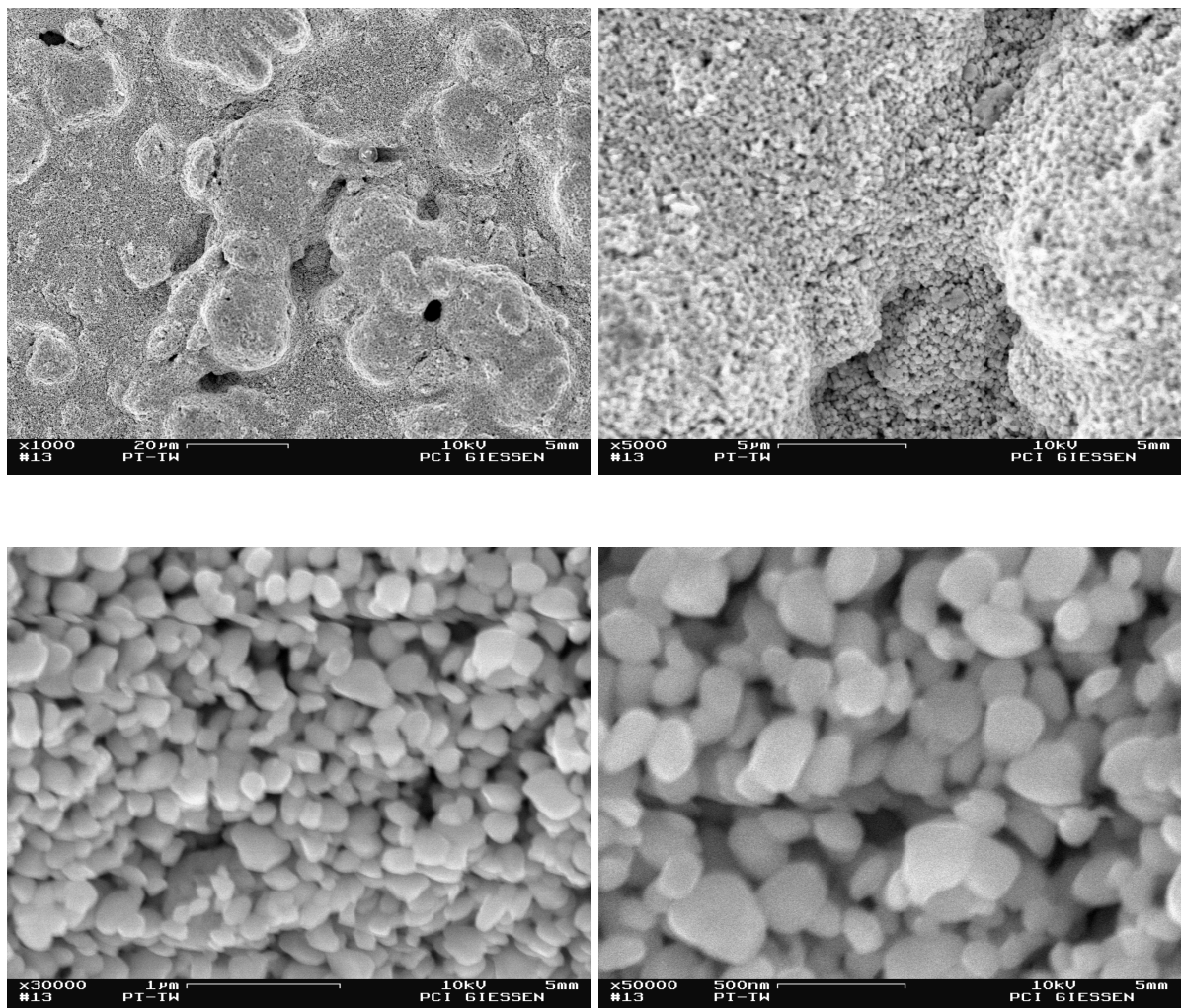


Abbildung 5.1 Aufnahmen einer siebgedruckten WO_3 - Schicht mit Hilfe eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops, durchgeführt am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Gießen.

5.1.2 Schichttemperatur in Abhängigkeit des Heizwiderstands

Die Leitfähigkeit polykristalliner Metalloxid-Schichten zeigt meist eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Daher muss die Schichttemperatur während der Messungen genau bestimmt werden. Um dies auch in solchen Messumgebungen zu erreichen, in denen eine direkte Messung der Oberflächentemperatur nicht möglich ist, wurde für jeden verwendeten Sensor die Schichttemperatur in Abhängigkeit des Heizwiderstands bestimmt. Die folgende Abbildung 5.2 zeigt dies exemplarisch für vier WO_3/TiO_2 – Sensoren auf Al_2O_3 – Substrat mit 4-Punkt Elektrodenstruktur aus Platin- bzw. Gold.

Für alle untersuchten Sensoren zeigt sich im betrachteten Temperaturbereich eine lineare Abhängigkeit zwischen der Schichttemperatur und dem Widerstand des Platinheizelements. Zur Bestimmung der Temperatur während der Gasmischermessungen wurden für jeden Sensor die Parameter α und R_0 der Fitfunktion

$$T(R_{\text{Heizer}}) = \alpha(R_{\text{Heizer}} - R_0) \quad (5.1)$$

bestimmt. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Fitparameter der untersuchten Sensoren.

Sensor	dP3	G1	G4	P2	P4	nP3
α [K/ Ω]	44,0	39,3	38,0	44,8	43,0	41,3
R_0 [Ω]	8,3	7,9	8,1	7,9	8,0	8,3

Tabelle 5.1

In Abbildung 5.3 ist die Temperatur in Abhängigkeit der Heizleistung für jeweils zwei Sensoren mit Gold- bzw. Platinelektroden dargestellt. Bei einer Heizleistung von 1W ergibt sich für den Sensor dP3 eine mittlere Temperatur von $(422 \pm 18)^\circ\text{C}$ und für den Sensor P2 $(413 \pm 17)^\circ\text{C}$. Die Temperatur der Sensoren G1 und G4 beträgt bei 1W Heizleistung $(293 \pm 5)^\circ\text{C}$ bzw. $(301 \pm 3)^\circ\text{C}$. Bei gleicher Heizleistung ergibt sich daher für Sensoren mit Platinelektroden eine um etwa 120°C höhere Temperatur.

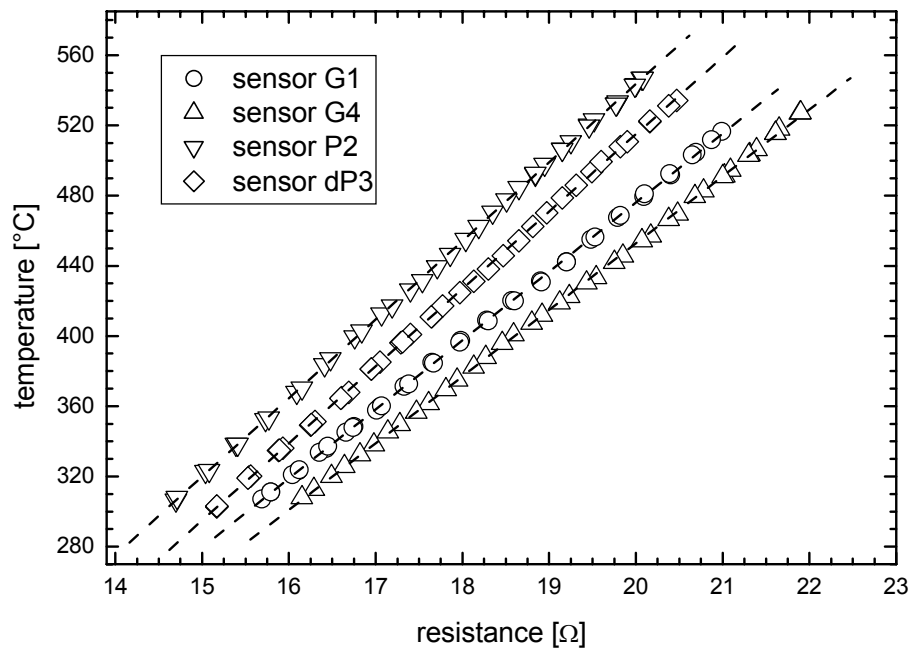


Abbildung 5.2 Abhängigkeit der Schichttemperatur vom Widerstand des Platinheizelements für die Sensoren G1, G4, P2 und dP3. Die gestrichelten Linien stellen die jeweiligen Regressionsgeraden dar.

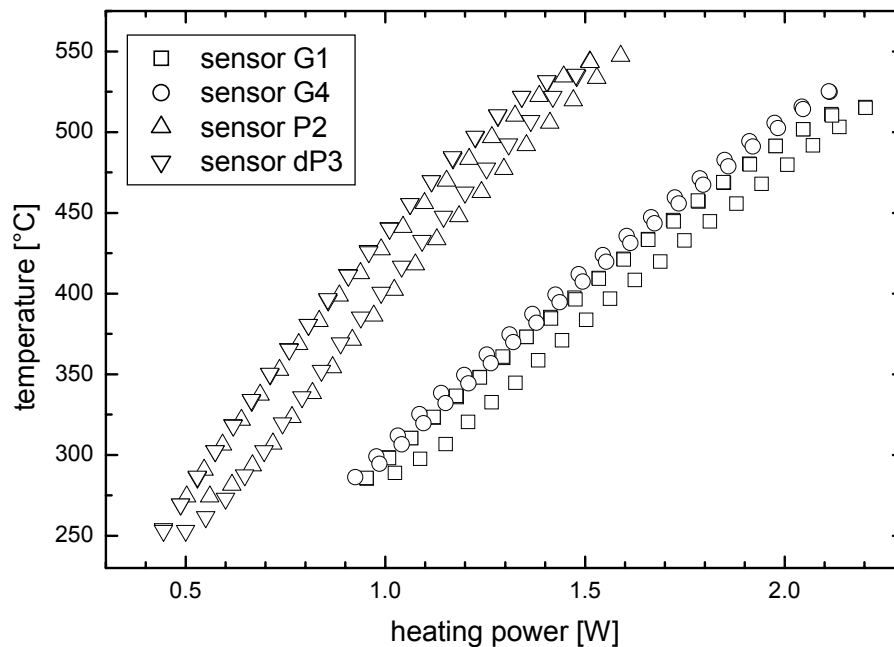


Abbildung 5.3 Schichttemperatur in Abhängigkeit der Heizleistung für die Sensoren G1, G4, P2 und dP3. Die Sensoren G1, P2 und dP3 wurden jeweils mit einer Temperaturänderung von 2,4 K/s betrieben. Die Temperaturänderung für den Sensor G4 betrug 1,2 K/s.

Der große Unterschied der Schichttemperatur bei gleicher Heizleistung der Sensoren mit Platin- bzw. Goldelektroden lässt sich durch den Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit von Platin und Gold erklären. Mit $3,17 \text{ W / cm K}$ liegt der Wert für Gold mehr als einen Faktor 4 über dem Wert von Platin mit $0,716 \text{ W / cm K}$ [Lid98]. Da die Goldelektroden mit Golddraht und die Platinelektroden mit Platindraht kontaktiert sind, ergibt sich eine größere Wärmeabfuhr über die Anschlussdrähte an den Sensorsockel und daher erhöht sich die zum Erreichen einer bestimmten Temperatur benötigte Heizleistung.

5.1.3 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Da die Leitfähigkeit der sensitiven Schicht eine starke Abhängigkeit von der Dauer der angelegten Messspannung aufweist (siehe Abschnitt 5.3), wurde zur Messung des Leitwerts in Abhängigkeit von der Schichttemperatur die Messspannung pro Messwert nur für weniger als $500 \mu\text{s}$ angelegt. Die Zeitkonstanten der Leitwertänderung in Abhängigkeit der Messdauer bei konstanter Messspannung liegen im Bereich größer 10ms , so dass der Leitwert für die Dauer von $500 \mu\text{s}$ als konstant und unabhängig von der Messspannung angenommen wird (siehe Abschnitt 5.1.4). Trägt man den natürlichen Logarithmus des Leitwerts gegenüber der reziproken Temperatur auf, lassen sich lineare Bereiche als Bereiche mit thermisch aktivierter Leitfähigkeit interpretieren, wobei die Steigung proportional zur Aktivierungsenergie ist (siehe Abschnitt 2.1.5). In Abbildung 5.4 ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Sensors P2 im Bereich zwischen 270°C bis 570° dargestellt. Abbildung 5.5 zeigt den Einfluss der Geschwindigkeit der Temperaturänderung auf den Verlauf des Leitwerts. Die Kurven $\ln(\sigma_{12})$, $\ln(\sigma_{23})$ und $\ln(\sigma_{34})$ beziehen sich auf die Leitwerte der drei Schichtbereiche des Sensors, die über die 4-Punkt Elektrodenstruktur ausgelesen werden können (siehe Abschnitt 3.1). Die Kurve $\ln(\sigma\text{-sensor})$ entspricht dem Leitwert der gesamten Schicht und daher dem Leitwert, der sich durch eine Reihenschaltung der drei Schichtbereiche ergibt. Diese Messungen wurden am Gasmischer (Abschnitt 3.2) mit einem Fluss von 250ml/min trockener synthetischer Luft durchgeführt. Die Messspannung betrug 800mV . Im Bereich von 180°C bis 450°C zeigt sich ein Hystereseverhalten mit einer Änderung der Aktivierungsenergie von $E_A = 0,43\text{eV}$ für den Bereich unterhalb 250°C auf $E_A = 1,09\text{eV}$ für den Bereich oberhalb von 500°C . Die Aktivierungsenergie im Bereich unterhalb von 250°C zeigt eine geringe Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit. Bei Temperaturänderungen kleiner als $0,56 \text{ K/s}$ zeigt sich im Bereich zwischen 320°C und 440°C eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur.

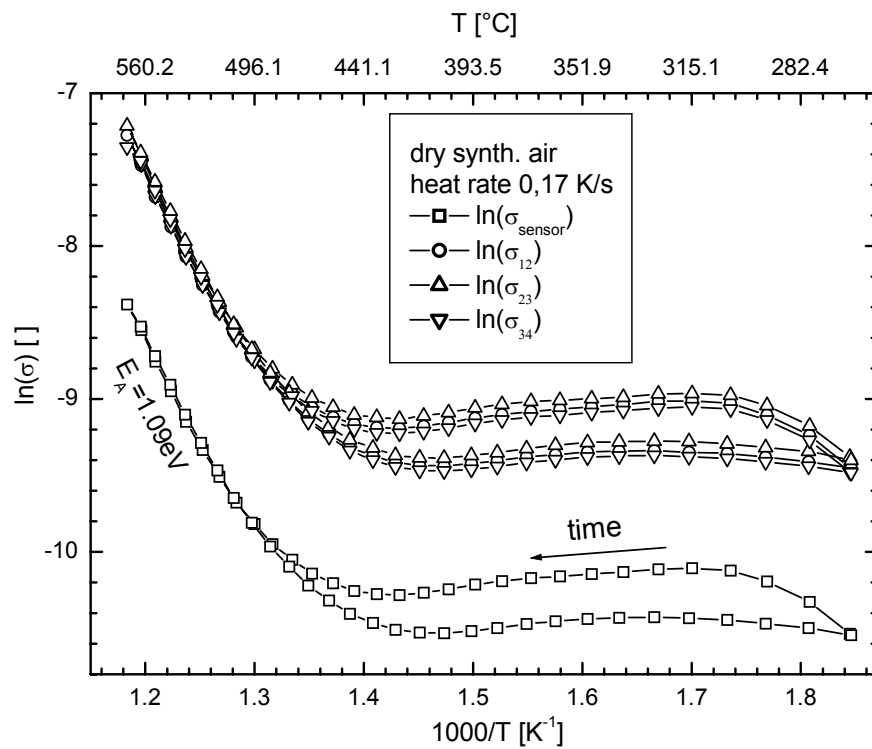


Abbildung 5.4 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für die Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} des Sensors P2. σ -sensor zeigt den Leitwert der gesamten Schicht. Die Aktivierungsenergie beträgt im Temperaturbereich über 500°C $E_A = 1,09 \text{ eV}$.

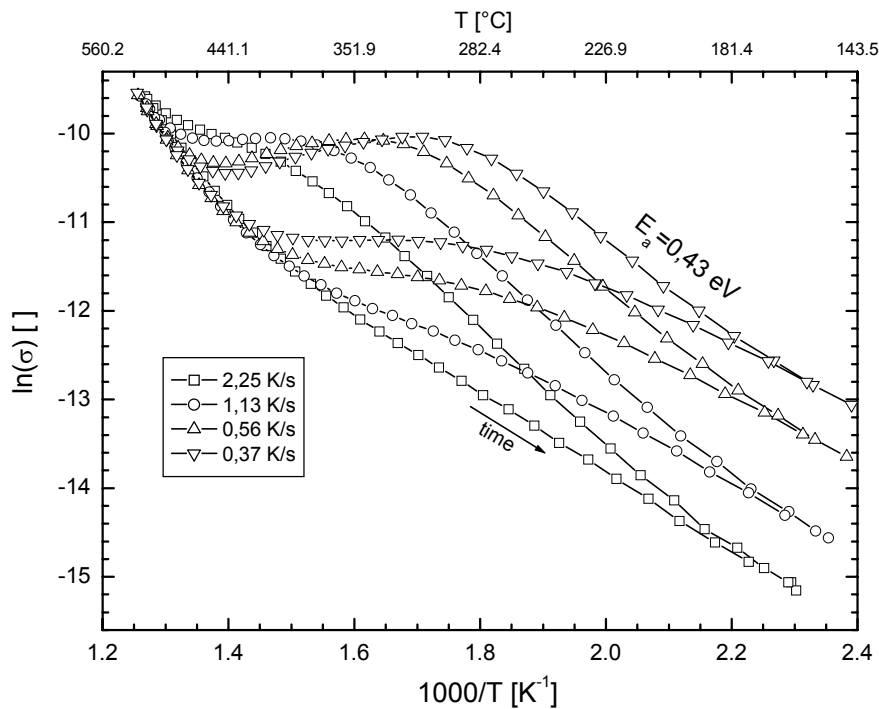


Abbildung 5.5 Abhängigkeit der Leitwertänderung bei unterschiedlich schnellen Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten des Sensors P2. Die Aktivierungsenergie unterhalb 280°C beträgt $E_A = 0,43$ eV.

Die folgenden Messungen wurden an Laborluft mit 22°C und 30% rel. Feuchte durchgeführt. Da sich bei allen Messungen keine signifikanten Unterschiede im Temperaturverhalten zwischen den einzelnen Schichtbereichen zeigte (Abbildung 5.4), sind jeweils nur die Ergebnisse des Schichtbereichs S₂₃ dargestellt. Die Leitwerte wurden jeweils mit Spannungspeaks von 400 mV gemessen.

Abbildung 5.6 zeigt einen Vergleich zwischen dem Sensor P2 und dem Sensor nP3. Die Heizrate betrug jeweils 2,4 K/s. Beide Sensoren zeigen eine deutliche Hysterese unterhalb von 460°C, die für den Sensor P2 stärker ausgeprägt ist. Die Aktivierungsenergie beträgt für die Aufheizphase zwischen 350°C und 220°C beim Sensor P2 $E_A = 0,52$ eV und für den Sensor nP3 $E_A = 0,66$ eV. Im Temperaturbereich von 450°C bis 560°C zeigt sich kein Unterschied zwischen Aufheiz- und Abkühlphase. Die Aktivierungsenergien betragen $E_A = 0,97$ eV für den Sensor P2 und $E_A = 0,83$ eV für den Sensor nP3.

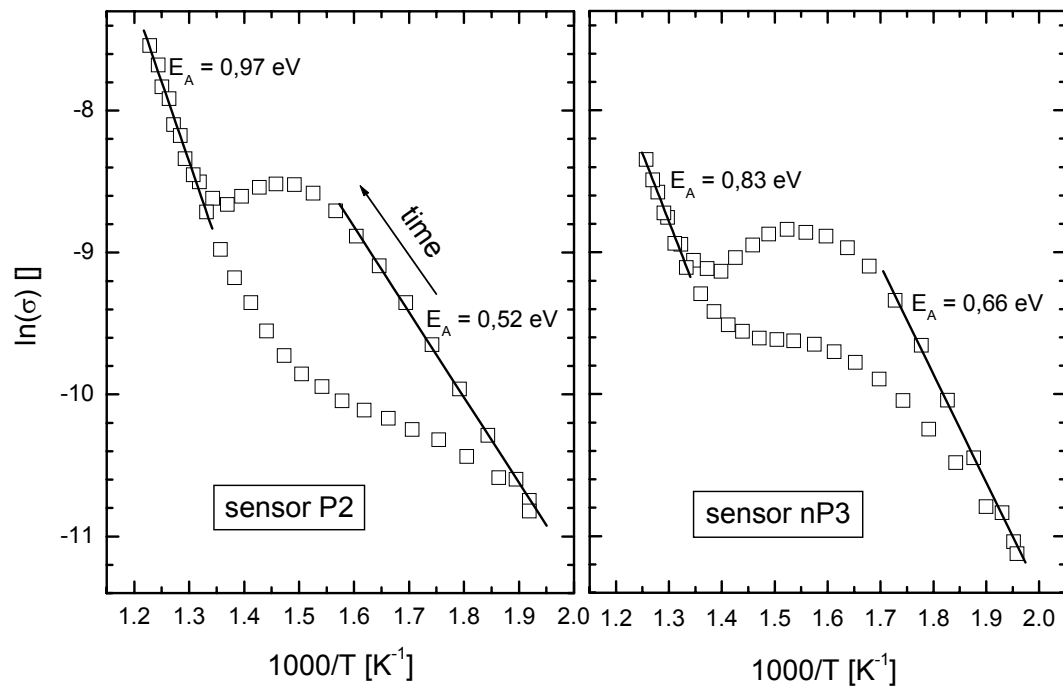


Abbildung 5.6 Vergleich des Widerstandsverlaufs des Schichtbereichs S_{23} in Abhängigkeit der Temperatur für die Sensoren P2 und nP3 bei einer Heizrate von 2,4 K/s.

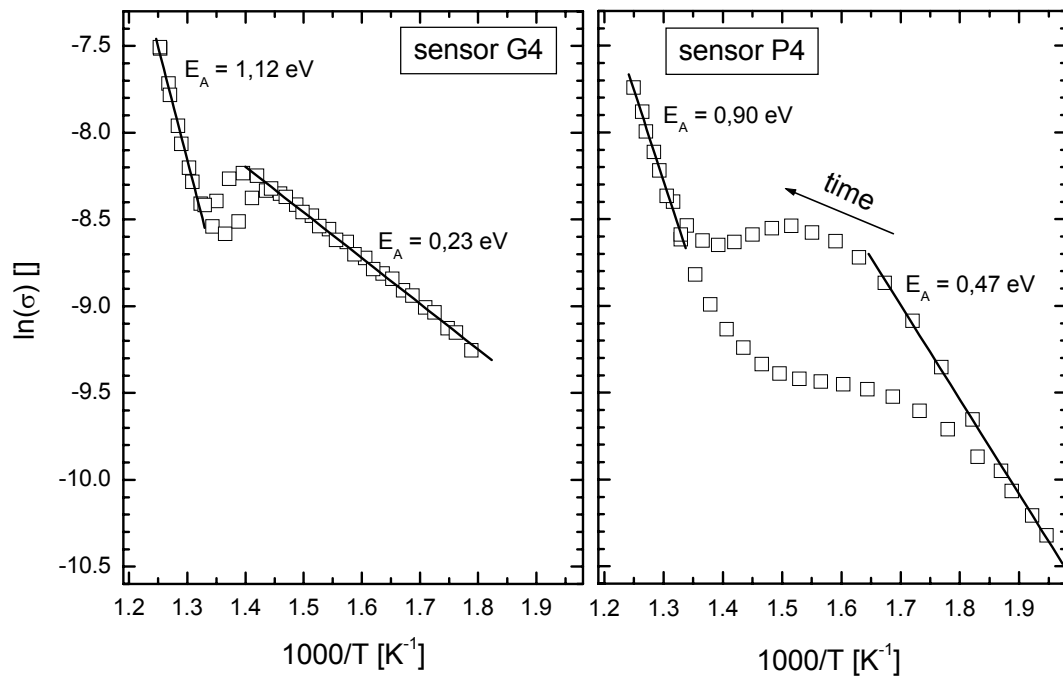


Abbildung 5.7 Vergleich des Widerstandsverlaufs des Schichtbereichs S_{23} in Abhängigkeit der Temperatur für die Sensoren G4 und P4 bei einer Heizrate von 2,4K/s.

Abbildung 5.7 zeigt den Vergleich zwischen dem Sensor G4 mit Goldelektroden und dem Sensor P4 mit Platinelektroden. Die Heizrate betrug 2,4 K/s. Der Sensor G4 zeigt dabei ein wesentlich geringer ausgeprägtes Hystereseverhalten als der Sensor P2. Die Temperatur, ab der beim Aufheizen der lineare Bereich der höheren Aktivierungsenergie beginnt, liegt für beide Sensoren bei etwa 470°C bis 480°C. Die Aktivierungsenergien betragen im Temperaturbereich zwischen 220°C und 350°C $E_A = 0,23\text{eV}$ für den Sensor G4 und $E_A = 0,47\text{eV}$ für den Sensor P4. Im Temperaturbereich von 470°C bis 560°C ergibt sich für den Sensor G4 eine Aktivierungsenergie von $E_A = 1,12\text{eV}$ und für den Sensor P4 $E_A = 0,9\text{eV}$.

In Abbildung 5.8 ist das Temperaturverhalten der Leitfähigkeit des Sensors G1 für Heizraten von 1,2 K/s und von 0,2 K/s dargestellt. Bei einer Heizrate von 0,2 K/s zeigt sich im Gegensatz zur Heizrate von 1,2 K/s keine Hysterese mehr. Die Aktivierungsenergien liegen im Temperaturbereich von 280°C bis 400°C bei $E_A = 0,2\text{eV}$ für eine Heizrate von 1,2 K/s, und bei $E_A = 0,27\text{eV}$ für eine Heizrate von 0,2 K/s. Im hohen Temperaturbereich ergibt sich für eine Heizrate von 1,2 K/s eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,93\text{eV}$ und für eine Heizrate von 0,2 K/s ist $E_A = 1,18\text{eV}$.

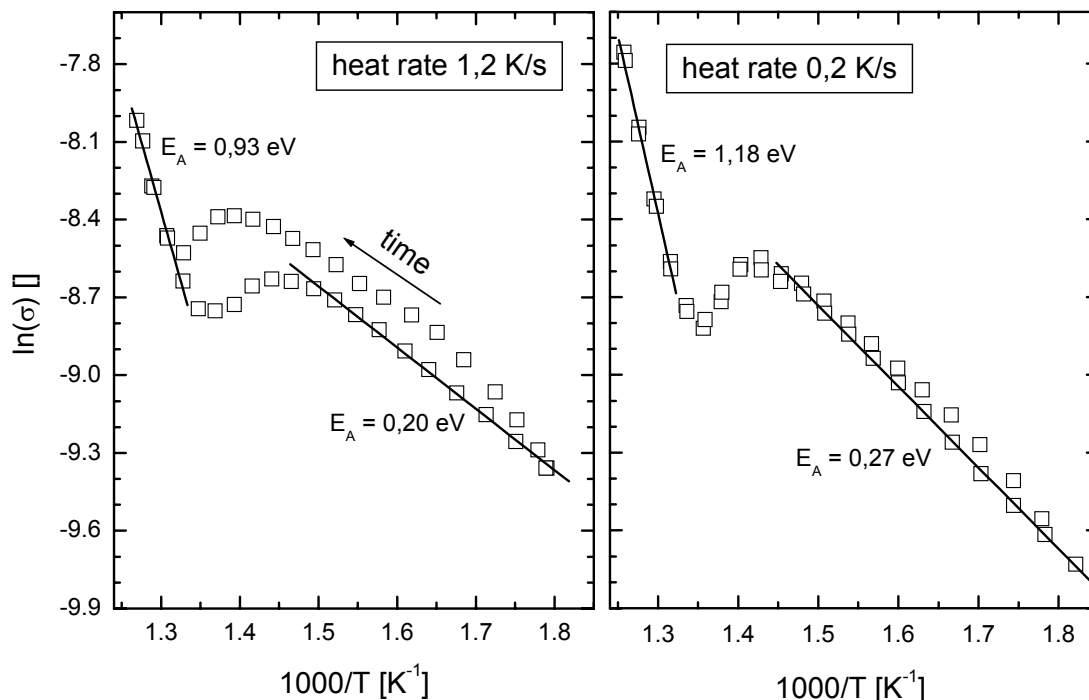


Abbildung 5.8 Vergleich des Widerstandsverlaufs in Abhängigkeit der Temperatur für zwei Heiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten. Dargestellt ist der Schichtbereich S_{23} des Sensors G1.

Die folgende Tabelle zeigt einen Überblick über die gemessenen Aktivierungsenergien der einzelnen Sensoren.

Sensor	Heizrate	E_A im hohen Temperaturbereich	E_A im niedrigen Temperaturbereich
P2 0% rel. F.	0,17 K/s	1,09eV	-
P2 0% rel. F.	0,37 K/s	-	0,43eV
P2 30% rel. F.	2,4 K/s	0,97eV	0,52eV
nP3 30% rel. F.	2,4 K/s	0,83eV	0,66eV
P4 30% rel. F.	2,4 K/s	0,9eV	0,47eV
G1 30% rel. F.	0,2 K/s	1,18eV	0,27eV
G1 30% rel. F.	1,2 K/s	0,92eV	0,2eV
G4 30% rel. F.	2,4 K/s	1,12eV	0,23eV

Tabelle 5.2 Aktivierungsenergien

Zur Untersuchung des Hystereseverhaltens wurde der zeitliche Verlauf des Sensorleitwerts bei einem Temperaturwechsel von 200°C auf 450°C gemessen (siehe Abbildung 5.9). Die Messung des Leitwerts erfolgte dabei wie in der vorangegangenen Messungen mit einer peakförmigen Messspannung von 800mV. Da die Leitwerte der drei Schichtbereiche den gleichen Verlauf zeigten, ist in Abbildung 5.9 nur der Leitwert des Schichtbereichs S_{12} dargestellt. Mit steigender Temperatur steigt der Leitwert zunächst von 0,2 mS auf einen Maximalwert von 2 mS an, und fällt dann mit einer Zeitkonstanten im Bereich von 40s auf einen Wert von 0,5 mS.

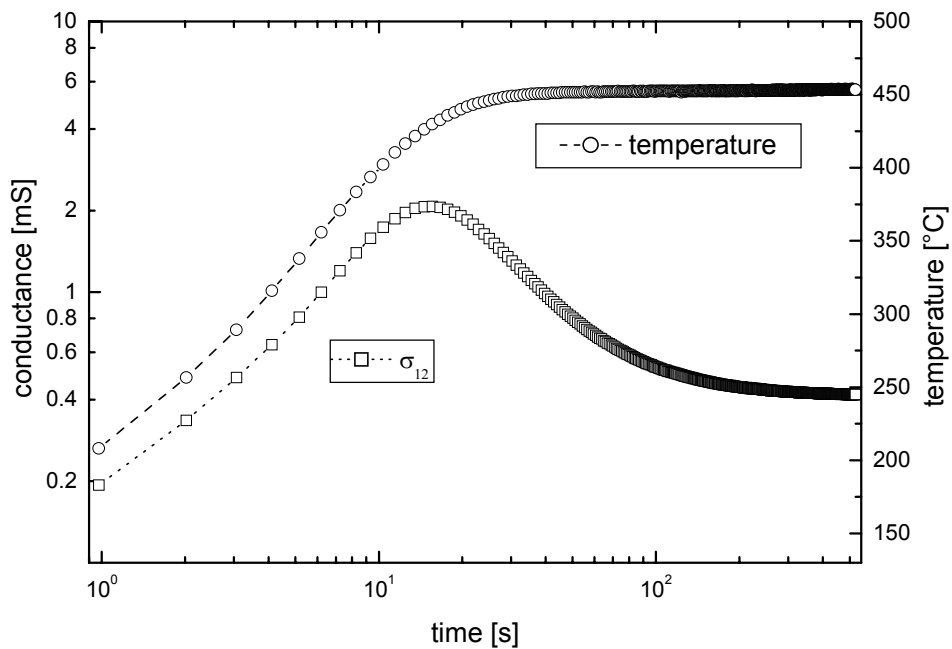


Abbildung 5.9 Verlauf des Leitwerts σ_{12} für den Sensor P4 bei einem Temperaturwechsel von 200°C auf 450°C.

Zusammenfassung:

Für die Temperaturbereiche von 300°C bis 400°C bzw. von 450°C bis 550°C ergeben sich für die untersuchten Sensoren zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit. Im Übergangsbereich zeigen die Sensoren ein zeitabhängiges Hystereseverhalten. Die Aktivierungsenergien liegen im hohen Temperaturbereich zwischen 0,8 eV und 1,2 eV und im tiefen Temperaturbereich zwischen 0,2eV und 0,7eV. Bei einem Temperaturanstieg von 200°C auf 450°C mit einer Aufheizrate von 20 K/s steigt der Leitwert an, durchläuft ein Maximum und fällt danach mit einer Zeitkonstanten von etwa 50 s ab.

5.1.4 U(I) – Kennlinie der Sensoren

Zur Messung der U(I) – Kennlinien wurde die Messspannung jeweils nur für 500 μ s angelegt um eine Beeinflussung durch die in Abschnitt 5.4 beschriebenen Effekte zu vermeiden. Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse für den Sensor P2 bei einer Temperatur von 245°C bzw. 494°C und für den Sensor G1 bei einer Temperatur von 293°C. In den Abbildungen ist jeweils der Potentialabfall über den Schichtbereichen S_{12} , S_{23} und S_{34} (Abschnitt 3.1) in Abhängigkeit des Gesamtstroms dargestellt. Der gemessene

Spannungsbereich erstreckt sich je nach Sensor von $\pm 800\text{mV}$ bis $\pm 1400\text{mV}$ und einem Gesamtstrom von $\pm 10\mu\text{A}$ bis $\pm 80\mu\text{A}$. Die am gesamten Sensor anliegende Messspannung ergibt sich aus der Summe der Spannungen an den drei Teilbereichen des Sensors. Die in der sensitiven Schicht auftretenden Feldstärken liegen bei einem Elektrodenabstand von $15\mu\text{m}$ unter 333 V/cm . Die Widerstände der einzelnen Bereiche zeigen bei allen drei Messungen keine Abhängigkeit von der Höhe und Polarität des Messstroms.

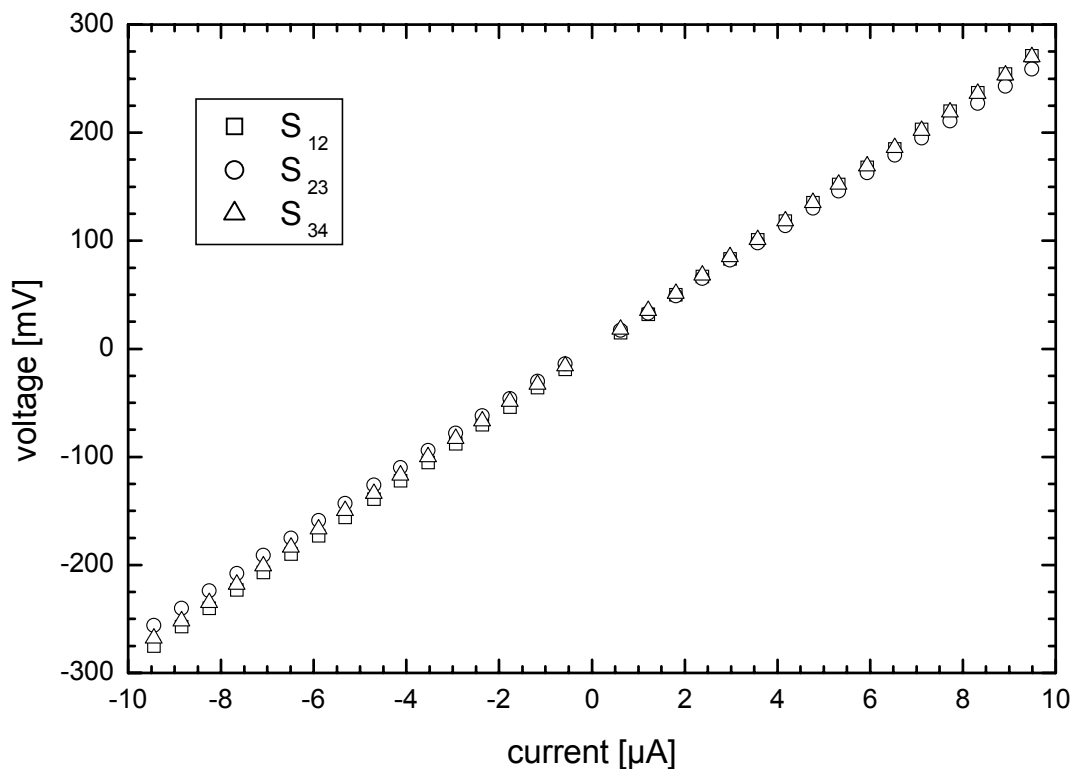


Abbildung 5.10 U(I) - Kennlinie des Sensors P2 bei einer Temperatur von 245°C . Die drei dargestellten Spannungsverläufe beziehen sich auf den Potentialabfall über den jeweiligen Schichtbereichen S_{12} , S_{23} und S_{34} (siehe Abschnitt 3.1).

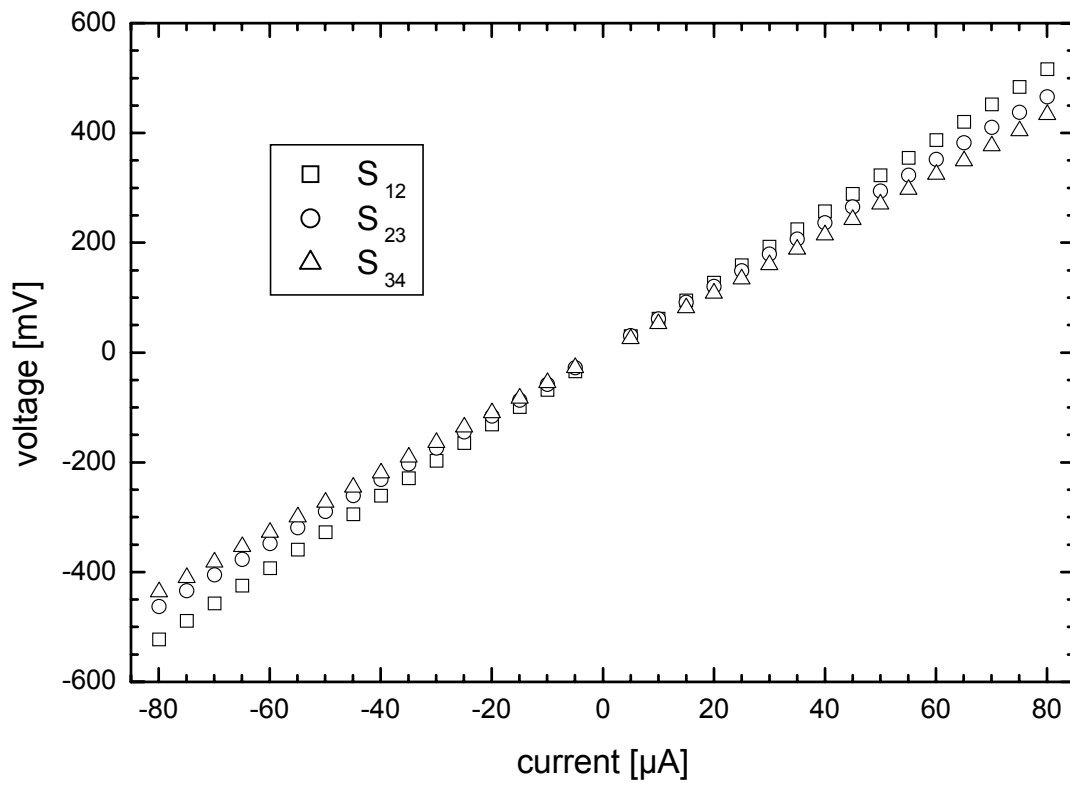


Abbildung 5.11 $U(I)$ - Kennlinie des Sensors P2 bei einer Temperatur von 494°C . Die drei dargestellten Spannungsverläufe beziehen sich auf den Potentialabfall über den jeweiligen Schichtbereichen S_{12} , S_{23} und S_{34} (siehe Abschnitt 3.1).

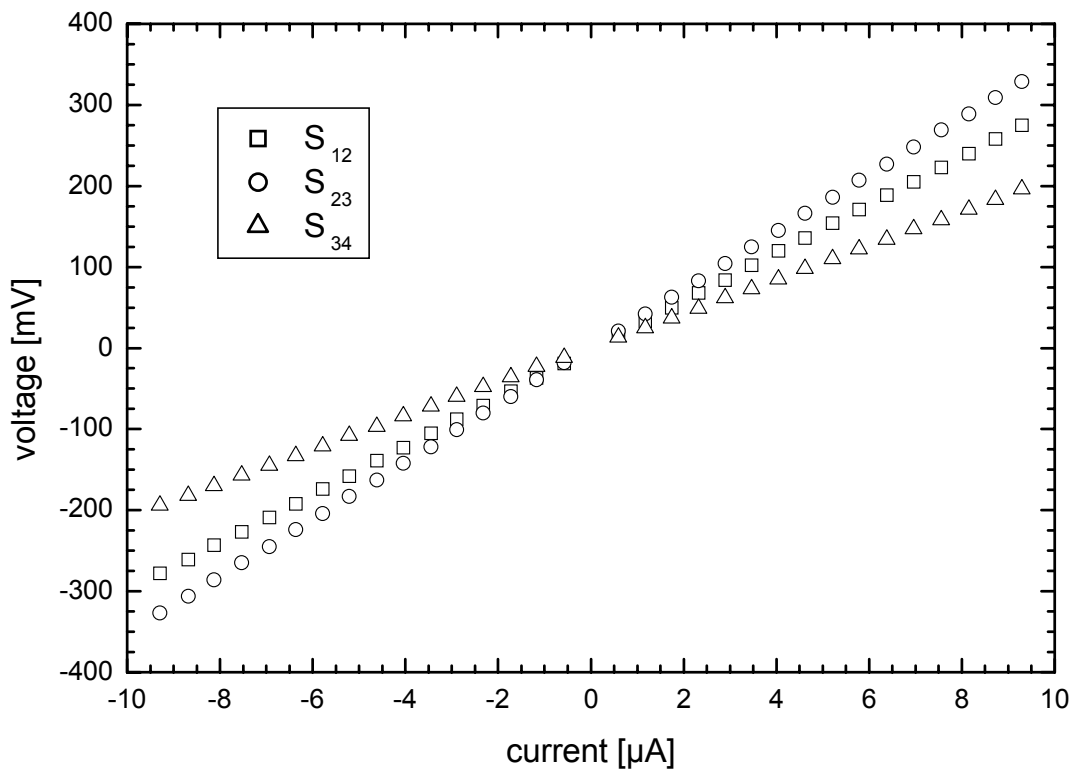


Abbildung 5.12 U(I) - Kennlinie des Sensors G1 bei einer Temperatur von 293°C. Die drei dargestellten Spannungsverläufe beziehen sich auf den Potentialabfall über den jeweiligen Schichtbereichen S_{12} , S_{23} und S_{34} (siehe Abschnitt 3.1).

5.1.5 Sensoreigenschaften bei Gasangebot

Mit Hilfe des in Kapitel 3.2 beschriebenen Gasmischers wurden Messungen der Sensoreigenschaften bei Angebot von CO und NO₂ durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluss von Feuchte- und Sauerstoffpartialdruckänderungen untersucht. Ziel der Untersuchung war es, zu überprüfen, ob die drei Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} (siehe Abschnitt 3.1) ein unterschiedliches Verhalten bei Gasangebot zeigen. Um Polarisierungseffekte zu vermeiden, wurde die Messspannung zur Leitwertmessung jeweils nur für 500 μs angelegt. Die Zeit zwischen den Messwerten betrug jeweils mehr als eine Sekunde. Wie in Abschnitt 5.3 gezeigt wird, zeigt der Widerstand im Bereich von 500 μs bis zu wenigen ms nach dem Anlegen der Messspannung einen konstanten Wert.

Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Signaländerungen in positiver und negativer Richtung zu erreichen, werden für die Sensitivität zwei Definitionen verwendet. Da außerdem bei der explorativen Auswertung der spannungszyklischen Messungen Signale generiert werden, die nicht einem Leitwert oder einem Widerstand entsprechen und auch negative Werte annehmen können, wird im folgenden die Sensitivität für einen beliebiges Signal B definiert.

Erhöht sich der Betrag des Signals B bei einem Gaswechsel von einem Grundwert B_0 auf einen Wert B_G , so wird die Sensitivität S folgendermaßen berechnet:

$$S = \frac{B_G - B_0}{B_0} \quad (5.2)$$

Erniedrigt sich der Signalbetrag, so wird die Sensitivität gemäß folgender Formel berechnet:

$$S = -\frac{B_0 - B_G}{B_G} \quad (5.3)$$

Ist das verwendete Signal der Widerstand R (oder der Leitwert σ), ergibt sich für die Sensitivitäten einer Widerstandserhöhungen bzw. –erniedrigung

$$S = \frac{R_G - R_0}{R_0} \text{ bzw. } S = -\frac{R_0 - R_G}{R_G} = -\frac{\sigma_G - \sigma_0}{\sigma_0} \quad (5.4)$$

Unterschiedliche Vorzeichen der so definierten Sensitivität zeigen unterschiedliche Richtungen der Signaländerung an.

In Abbildung 5.13 ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei Angebot von 1ppm NO_2 in trockener synthetischer Luft dargestellt. Mit und ohne Gasangebot zeigt sich ein Hystereseverhalten. In Abbildung 5.14 ist die Sensitivität auf ein NO_2 - Angebot in Abhängigkeit der Schichttemperatur dargestellt. Ab etwa 450°C ist der Sensor mit dieser Messmethode nicht mehr sensitiv auf NO_2 . Mit fallender Temperatur steigt die Sensitivität auf einen Wert von 1,5 bei 275°C .

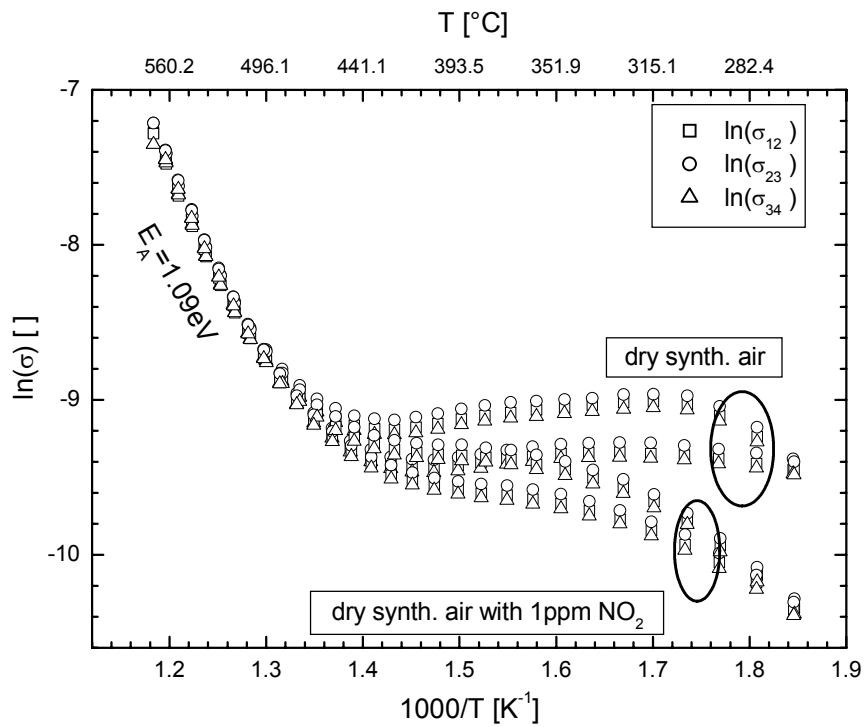


Abbildung 5.13 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der drei Schichtbereiche bei Angebot von 1ppm NO_2 in trockener synthetischer Luft für den Sensor P2. Die Heizrate betrug 0,17 K/s.

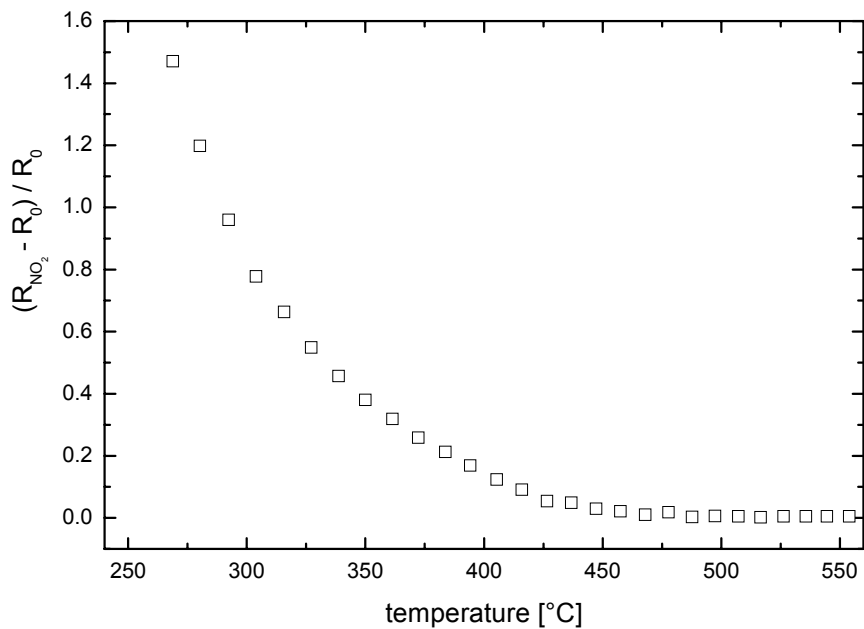


Abbildung 5.14 Temperaturabhängigkeit der Sensitivität auf ein NO_2 – Angebot von 1ppm in trockener synthetischer für den Sensor P2.

In Abbildung 5.15 ist der Widerstand der einzelnen Schichtbereiche und der Gesamtwiderstand des Sensors P2 bei einer Schichttemperatur von 311°C für ein Gasangebot von 2 ppm NO_2 , eine Sauerstoffpartialdruckänderung und eine Feuchteänderung dargestellt. Bei einem Angebot von 2 ppm NO_2 erhöht sich der Widerstand des Sensors um den Faktor 3, was gemäß Gleichung (5.4) einer Sensitivität von $S = 2$ entspricht. Die Sensitivitäten der drei Schichtbereiche unterscheiden sich dabei jeweils nur um weniger als 3%. Eine Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks von 20% auf 2% hat eine Verringerung des Sensorwiderstands um den Faktor 2,6 zur Folge, entsprechend einer Sensitivität von $S = -1,6$. Der Sensorwiderstand zeigt ein leichtes Unterschwingen. Auch hierbei unterscheidet sich die Widerstandsänderung in den drei Schichtbereichen jeweils nur um weniger als 3%. Bei einem Angebot von 50% relativer Feuchte (bei einer Raumtemperatur von 20°C) zeigt der Sensorwiderstand ein starkes Unterschwingen. Die Sensitivität beträgt dabei $S = -1,5$. Wiederum zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den drei Schichtbereichen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Sensitivitäten der jeweiligen Schichtbereiche für die einzelnen Gaswechsel. Für R_0 wurde dabei der Wert kurz vor dem Gasangebot und für R_G der Wert kurz vor Ende des Gasangebots verwendet.

Schichtbereich	2 ppm NO ₂	2% O ₂	50% H ₂ O
S ₁₂	2,01	-1,56	-1,52
S ₂₃	1,98	-1,54	-1,48
S ₃₄	1,95	-1,55	-1,48

Tabelle 5.3

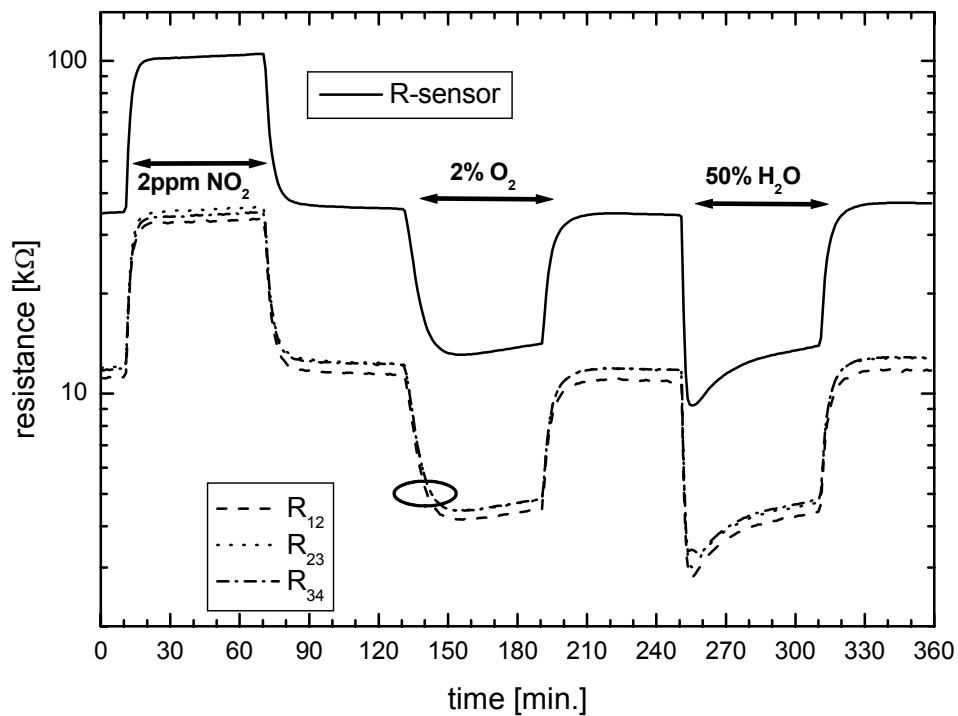


Abbildung 5.15 Sensorsignal des Sensors P2 mit trockener synthetischer Luft als Trägergas bei Angebot von 2ppm NO_2 , Änderung der relativen Feuchte von 0% auf 50% und Änderung des Sauerstoffanteils von 20% auf 2%. Dargestellt ist der Gesamtwiderstand und die Widerstände der drei Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} . Die Temperatur der sensitiven Schicht betrug 311°C .

In der folgenden Abbildung ist die Sensitivität der drei Schichtbereiche für ein Angebot von 100ppm CO bei einer Schichttemperatur von 425°C dargestellt. Die Sensitivität beträgt jeweils etwa $S = -0,17$. Auch hier zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Schichtbereichen. Die Abweichung der Sensitivitäten liegt bei etwa 5%.

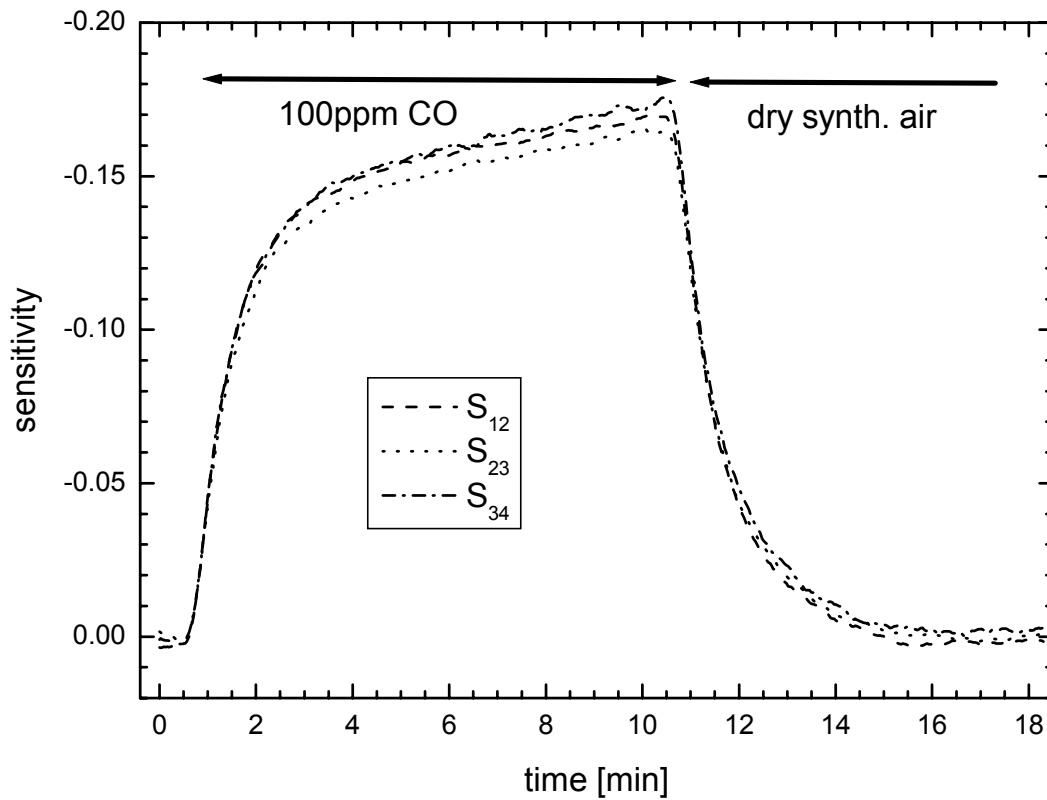


Abbildung 5.16 Sensitivität $(\sigma_0 - \sigma_G)/\sigma_0$ bei einem Angebot von 100ppm CO in trockener synthetischer Luft für die Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} des Sensors P2 mit einer Schichttemperatur von 425°C.

Zusammenfassung

Bei einer Widerstandsmessung mit Spannungspeaks von 500 μ s Dauer treten für Gasangebote von NO_2 , CO und H_2O , sowie für Änderungen des Sauerstoffgehalts keine signifikanten Unterschiede im Verhalten der drei Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} auf.

5.2 Sensorkonditionierung

Um zu untersuchen, ob die sensitiven Eigenschaften der einzelnen Schichtbereiche durch eine dauerhaft anliegende Messspannung verändert werden können, wurde eine Messung durchgeführt, bei der der Sensor vor dem Gasangebot das in Abbildung 5.17 dargestellte Messspannungs- und Temperaturprogramm durchlief.

Bei einer Temperatur von 441°C wird an die sensitive Schicht eine Gleichspannung von 1,8 V angelegt. Der Schichtbereich S₁₂ befindet sich in diesem Fall an der negativen und der Schichtbereich S₃₄ an der positiven Elektrode. Nach 10 min wird die Temperatur des Sensors auf 311°C eingestellt, um den Zustand des Sensors „einzufrieren“. Nach weiteren 10 min wird die Gleichspannung abgeschaltet. Alle 5 s erfolgt eine Widerstandsmessung der 3 Schichtbereiche des Sensors. Nach dem Abschalten der Gleichspannung erfolgt die Widerstandsmessung mit Spannungspeaks von 500 µs Dauer.

Nach dem Einschalten der Messspannung steigt der Widerstand R₃₄ zunächst an. Der Widerstand in den Bereichen S₁₂ und S₂₃ sinkt. Kurz vor dem Temperaturwechsel von 441°C auf 311°C liegen die Widerstände bei R₁₂ = 2 kΩ, R₂₃ = 4 kΩ und R₃₄ = 15 kΩ. Bei etwa gleichem Anfangswert von 9 kΩ der drei Widerstände entspricht dies Widerstandsänderungen um den Faktor 4,5 (R₁₂), 2,5 (R₂₃) und 1,7 (R₃₄). Nach dem Temperaturwechsel zeigt sich für die drei Bereiche ein Überschwingen des Widerstands. Kurz vor dem Abschalten der Gleichspannung bei t = 20 min hat sich der Widerstand R₁₂ auf 4 kΩ und der Widerstand R₂₃ auf 9 kΩ erhöht. Für den Widerstand R₃₄ ergibt sich dagegen eine Abnahme auf R₃₄ = 12 kΩ. Nach dem Abschalten der Gleichspannung fällt der Widerstand R₃₄ weiter ab auf einen Wert von 9 kΩ. Die Werte für R₁₂ und R₂₃ steigen dagegen auf 47 kΩ bzw. 33 kΩ an. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die jeweiligen Widerstände der drei Schichtbereiche.

Schichtbereich	Startwert	Gleichspannung 1,8 V		Spannungspeaks
	T = 441°C	T = 441°C	T = 311°C	T = 311°C
R ₁₂	9 kΩ	15 kΩ	12 kΩ	9 kΩ
R ₂₃	9 kΩ	4 kΩ	9 kΩ	33 kΩ
R ₃₄	9 kΩ	2 kΩ	4 kΩ	47 kΩ

Tabelle 5.4

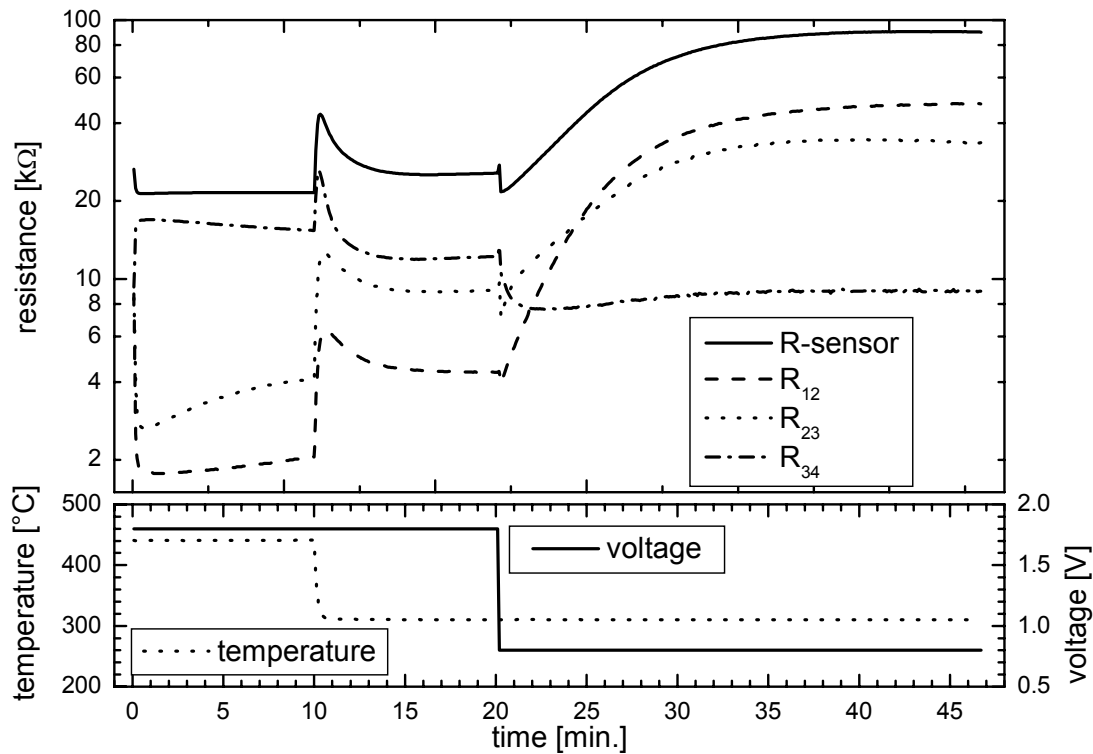


Abbildung 5.17 Verlauf der Betriebsparameter und der Widerstand der drei Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} .

Nach dem Durchlaufen des in Abbildung 5.17 dargestellten „Konditionierungsprogramms“ wurde dasselbe Messprogramm wie in Abbildung 5.15 durchgeführt. Den Widerstandsänderungen durch Gaswechsel überlagert ist eine Abnahme des Gesamtwiderstands des Sensors von 90 kΩ auf 43 kΩ innerhalb der 6 Stunden dauernden Messung (Abbildung 5.18). Daher wurde zum Vergleich der Sensitivitäten der einzelnen Bereiche mit Hilfe des Programms *Origin* jeweils eine Fit - Funktion für den zeitlichen Verlauf der Grundwiderstände bestimmt. In Abbildung 5.19 ist dies für die Schichtbereiche S_{23} und S_{34} dargestellt. Die Schichtbereiche S_{12} und S_{23} wurden mit einer exponentiell abfallenden Funktion und der Bereich S_{34} mit einem Polynom 3ten Grades genähert. Die Abbildung 5.20 zeigt die Sensitivitäten der drei Schichtbereiche. Die Sensitivitäten wurde gemäß Gleichung (5.4) berechnet. Als Grundsignal wurde jeweils das mit Hilfe der Fit-Funktion bestimmte zeitabhängige Grundsignal verwendet. Die im folgenden angegebenen Sensitivitäten beziehen sich jeweils auf den Wert kurz vor Ende des Gasangebots.

Bei einem Angebot von 2ppm NO₂ ergibt sich eine Sensitivität des Schichtbereichs S₁₂ von $S = -1,2$ gegenüber einer Sensitivität von $S = -0,8$ für den Schichtbereich S₃₄. Die Sensitivitäten der beiden Schichtbereiche unterscheiden sich daher um etwa 50%. Bei einer Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks von 20% auf 2% ergibt sich für die Sensitivität im Schichtbereich S₁₂ $S = -2,7$. Im Schichtbereich S₃₄ liegt die Sensitivität bei $S = -1,3$. Das entspricht einem Sensitivitätsunterschied der beiden Schichtbereiche von 100%. Bei einem Angebot von 50% relativer Feuchte zeigt der Sensorwiderstand ein starkes Unterschwingen. Für den Schichtbereich S₁₂ ergibt sich eine Sensitivität von $S = -2,2$ und für den Schichtbereich S₃₄ von $S = -1,3$. Das entspricht einem Sensitivitätsunterschied der beiden Schichtbereiche von etwa 70%. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Sensitivitäten der jeweiligen Schichtbereiche für die einzelnen Gaswechsel.

Schichtbereich	Sensitivität auf 2 ppm NO ₂	Sensitivität auf 2% O ₂	Sensitivität auf 50% H ₂ O
S ₁₂	1,2	-2,7	-2,2
S ₂₃	1,1	-1,7	-1,6
S ₃₄	0,8	-1,3	-1,3

Tabelle 5.5

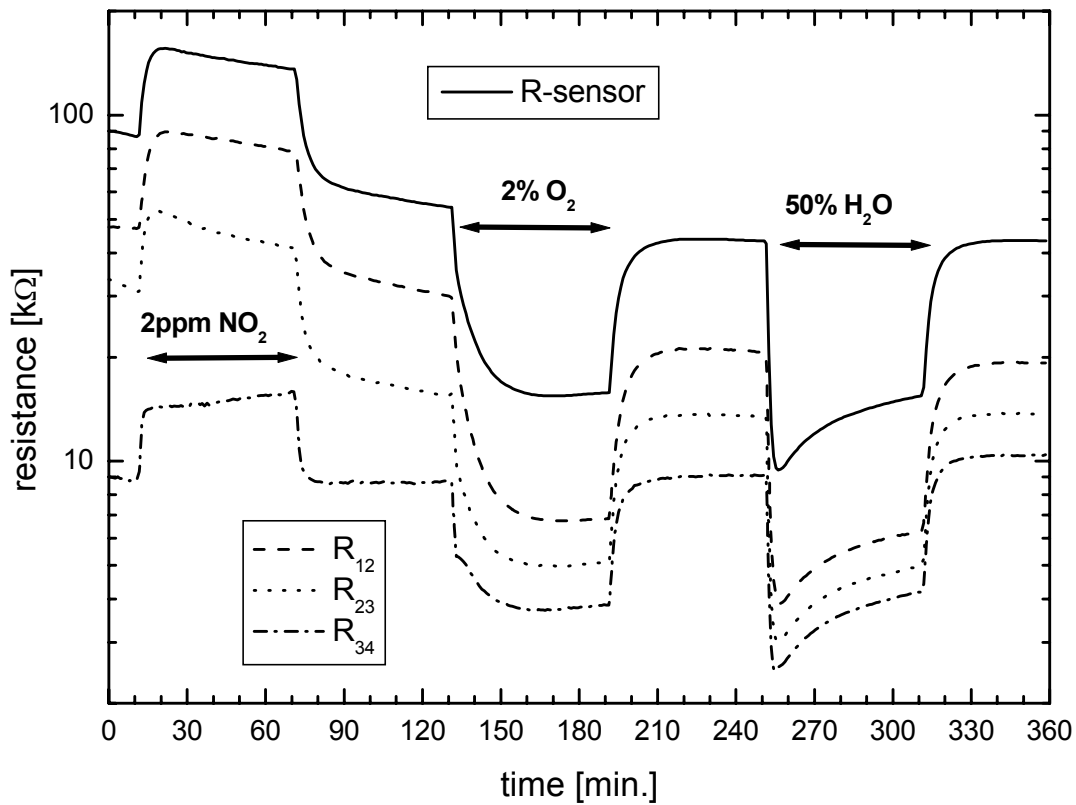


Abbildung 5.18 Sensorsignal des Sensors P2 mit trockener synthetischer Luft als Trägergas bei Angebot von 2ppm NO_2 , Änderung der relativen Feuchte von 0% auf 50% und Änderung des Sauerstoffgehalts von 20% auf 2%. Dargestellt ist der Gesamtwiderstand und die Widerstände der Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} . Die Temperatur der sensitiven Schicht betrug $311^\circ C$.

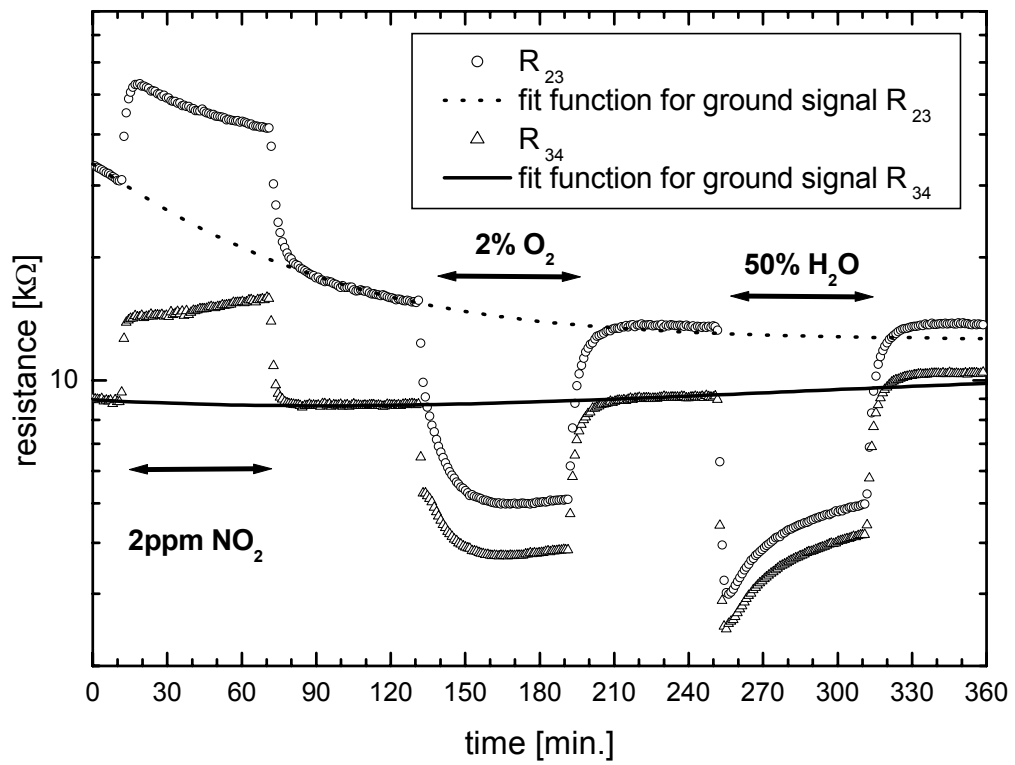


Abbildung 5.19 Signale der Schichtbereiche S_{23} und S_{34} mit den zugehörigen Fit - Funktionen der Grundsignale.

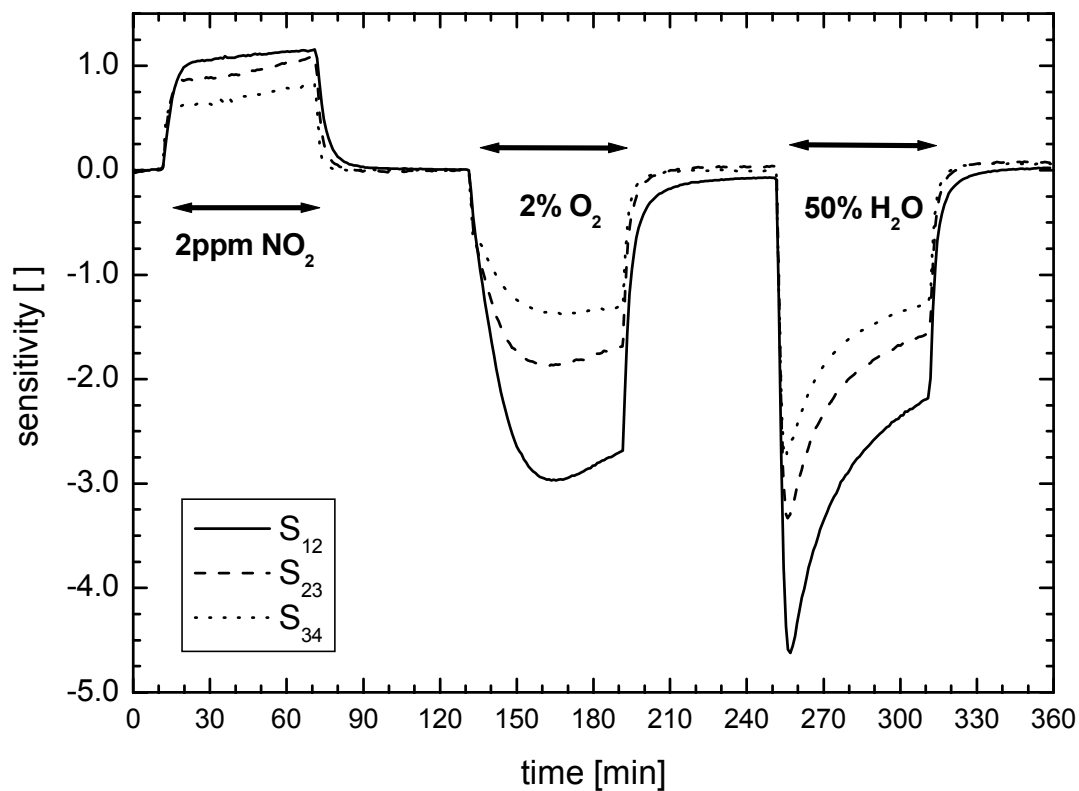


Abbildung 5.20 Widerstand der einzelnen Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} relativ zum jeweiligen Grundwiderstand. Der zeitliche Verlauf des Grundleitwerts wurde jeweils durch eine Fit - Funktion genähert.

Im in Abbildung 5.21 dargestellte Ausheizprogramm wird der Sensor für etwa 30min auf 472°C aufgeheizt. Während dieser Zeit laufen die Widerstände der Schichtbereiche auf einen gemeinsamen Wert von etwa $10\text{ k}\Omega$ zusammen. Beim Umschalten auf 310°C zeigen alle Bereiche ein gleiches Überschwingverhalten. Der Unterschied zwischen den einzelnen Widerständen beträgt dabei gegenüber einem Wert von 60% vor dem Ausheizen nur noch etwa 9%.

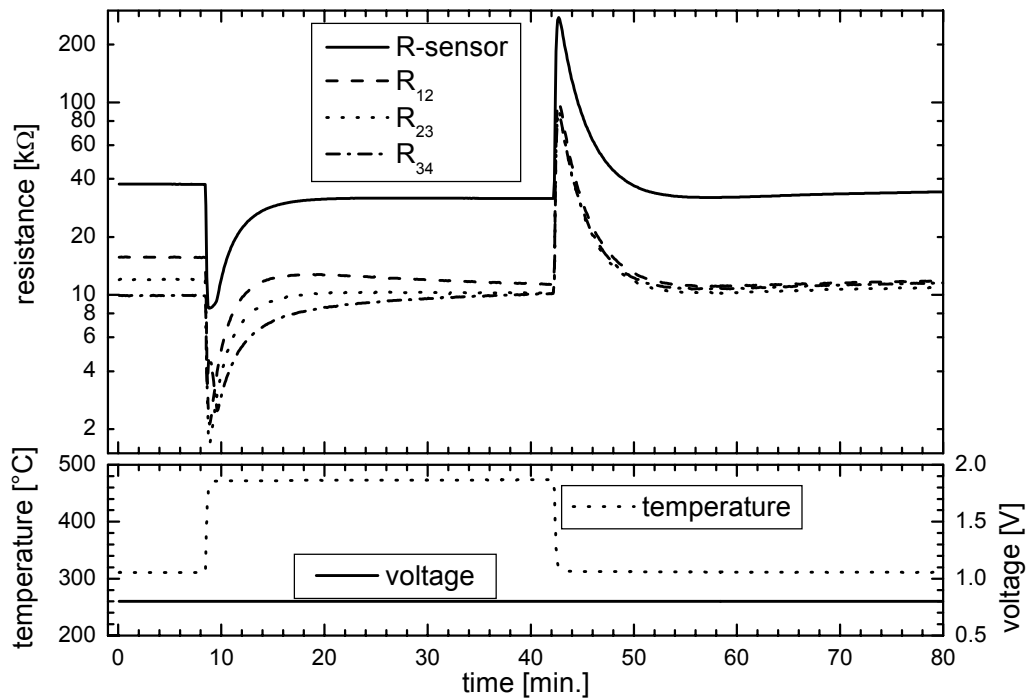


Abbildung 5.21 Ausheizprozedur.

Zusammenfassung

Durch eine entsprechende „Konditionierung“ des Sensors mit einer Messspannung von 1,8 V bei 441°C und nachfolgender Abkühlung auf 311°C kann der Sensor so verändert werden, dass sich entlang der Strompfade der Widerstand und die Sensitivität auf NO₂, O₂ und H₂O ändert. Die Sensitivität der Schichtbereich S₁₂ und S₃₄ unterscheidet sich dabei für NO₂ um 50%, für O₂ um 100% und für H₂O um 70%. Durch ein Aufheizen des Sensors für 30 min auf 472°C wird der Sensor in bezug auf die Schichteigenschaften entlang der Strompfade homogenisiert.

5.3 Impedanzmessung im Zeitbereich

Nach dem Anlegen einer Messspannung befindet sich ein Sensor in einem Nichtgleichgewichtszustand. Mit Hilfe der Impedanzmessung im Zeitbereich wird im folgenden das Zeitverhalten der Gleichgewichtseinstellung des Sensors nach dem Einschalten und Ausschalten einer Messspannung untersucht.

Zur Messung der Impedanz im Zeitbereich wurde entweder die Stromantwort auf einen Spannungssprung oder die Spannungsantwort auf einen Stromsprung mit logarithmischer Zeitbasis gemessen. In Abbildung 5.22 ist die Stromantwort auf einen Spannungssprung für den Sensor P4 dargestellt. Die Schichttemperatur betrug 458°C . Startend bei einem Wert von $I_{\text{Sensor}} = 24 \mu\text{A}$ durchläuft der Strom bei 500 ms ein Minimum von $I_{\text{Sensor}} = 16 \mu\text{A}$. Nach einer Zeit von etwa 30 s hat der Stromverlauf einen Wendepunkt und steigt bis zum Ende der Messung nach 720 s auf einen Wert von $I_{\text{Sensor}} = 27 \mu\text{A}$ an. Der Verlauf der Stromantwort bis zu $t = 500 \text{ ms}$ kann durch ein Ersatzschaltbild bestehend aus RC – Gliedern beschrieben werden. Zur Parameterabschätzung wurde an die Messwerte bis zum Erreichen des Minimums mit Hilfe des Programms *Origin* eine Funktion entsprechend Gleichung (2.52) angefügt. Mit vier Variablen konnte kein stabiler Parametersatz gefunden werden. Um auswertbare Ergebnisse zu erhalten, wurde daher der Parameter C_B konstant auf 0 gesetzt. In Tabelle 5.6 sind die Werte der Fitparameter angegeben. Die Leitwerte liegen mit $30 \mu\text{S}$ bis $60 \mu\text{S}$ im Bereich der mit Spannungspeaks gemessenen Sensorwiderstände (siehe Abbildung 5.4). Die Kapazität von $720 \mu\text{F}$ liegt im Vergleich zu Kapazitäten, die an baugleichen Sensoren mit Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich [Bau03] gemessen wurden, um den Faktor 10^7 zu hoch. Betrachtet man die gesamte Messung, so kann die Stromantwort nicht durch Gleichung (2.52) beschrieben werden. Mit einem Ersatzschaltbild entsprechend Abbildung 2.11 lässt sich das Sensorverhalten nicht erklären.

Fitparameter	Wert	Fehler
G_B	$30 \mu\text{S}$	$\pm 0,04 \mu\text{S}$
G_{GB}	$60 \mu\text{S}$	$\pm 0,9 \mu\text{S}$
C_B	0	± 0
C_{GB}	$720 \mu\text{F}$	$\pm 30 \mu\text{F}$

Tabelle 5.6

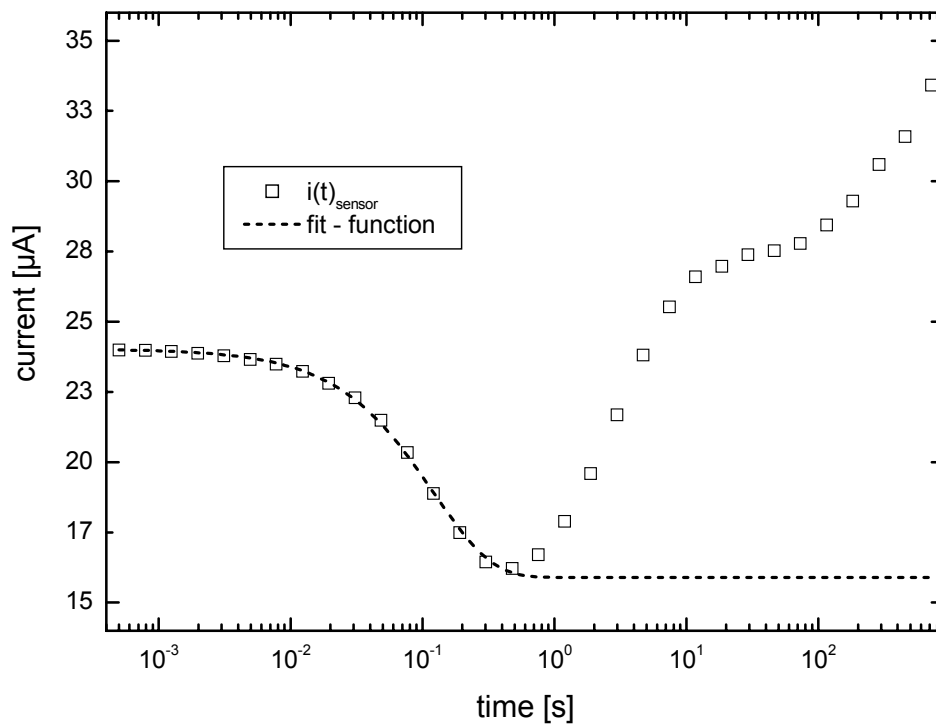


Abbildung 5.22 Stromantwort des Sensors P4 auf einen Spannungssprung mit $U_{\text{Mess}} = -800 \text{ mV}$ bei einer Schichttemperatur von 458°C .

Zur weiteren Untersuchung der Sensoren wurde zusätzlich zum Sensorstrom und der Messspannung die Spannung an den Elektroden E2 und E3 gemessen. In Abbildung 5.23 ist das Ergebnis für einen Stromsprung dargestellt. Der Vorteil der Messung mit einem Stromsprung liegt darin begründet, dass eine Größe (der Strom) über den gesamten Sensor während der Messung konstant bleibt.

Zum Vergleich mit der Messung in Abbildung 5.22 kann aus der Spannung an E4 und dem Strom formal ein zeitabhängiger Widerstand des Sensors berechnet werden. Dieser Widerstand zeigt bei der Spannungssprung- und bei der Stromsprungmessung zunächst einen Anstieg zwischen 10 ms und 1000 ms gefolgt von einem Abfall bis zum Ende der Messung bei etwa 500 s. Die Spannungen an den Elektroden E2, E3 und E4 bleiben für die ersten 50 ms konstant. Der Spannungsabfall über den Schichtbereichen S_{12} , S_{23} und S_{34} lässt sich aus der Differenz der Spannungen an den angrenzenden Elektroden berechnen. Für die ersten 50 ms ist der Spannungsabfall über den drei Schichtbereichen gleich und beträgt jeweils 250 mV. Nachfolgend zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten der einzelnen Schichtbereiche. Diese Effekte werden im folgenden temperaturabhängig, spannungsabhängig und mit

unterschiedlichen Gasangeboten untersucht. Da sich der Widerstand der Sensoren bei Gasangeboten und unterschiedlichen Temperaturen stark ändert, ergeben sich durch die Messung mit konstantem Strom erhebliche Unterschiede in den am Sensor anliegenden Spannungen. Da sich in den Untersuchungen eine starke Spannungsabhängigkeit der Effekte gezeigt hat, wurden die folgenden Messungen mit dem Spannungssprungverfahren durchgeführt. Ein Nachteil dieser Messmethode liegt darin begründet, dass weder der Strom noch die Spannung in den einzelnen Schichtbereichen konstant bleibt.

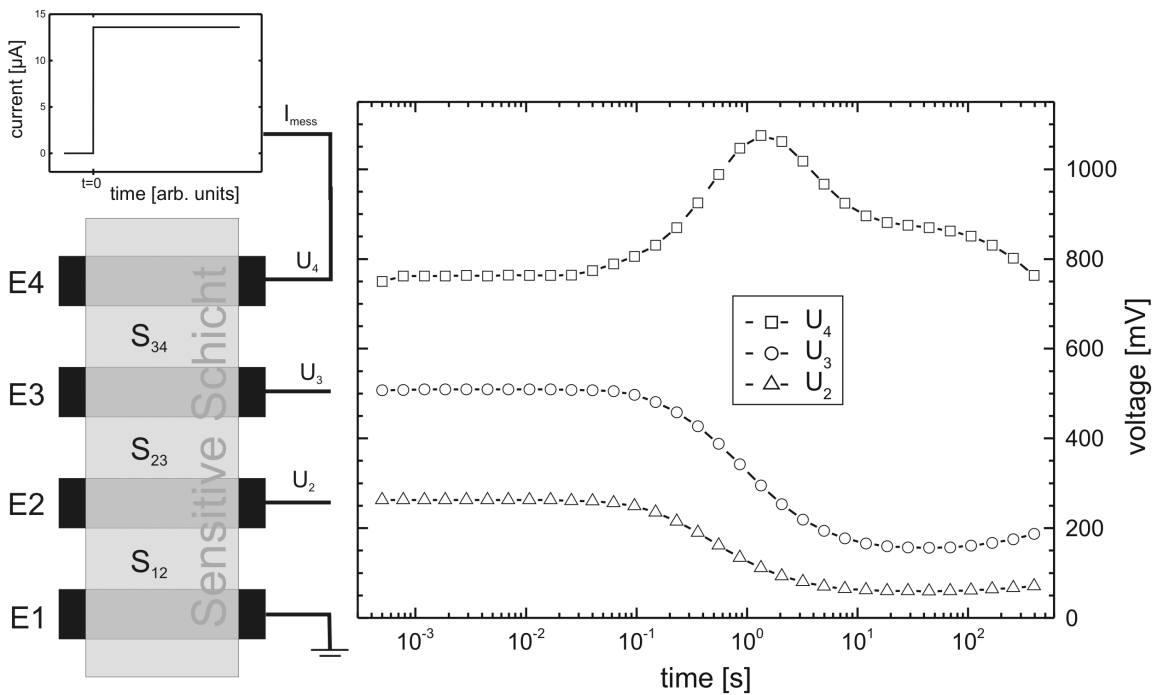


Abbildung 5.23 Spannungsverlauf an den Elektroden E4, E3 und E2 des Sensors P2 nach einem Stromsprung von 0 µA auf 14 µA bei einer Schichttemperatur von 380°C.

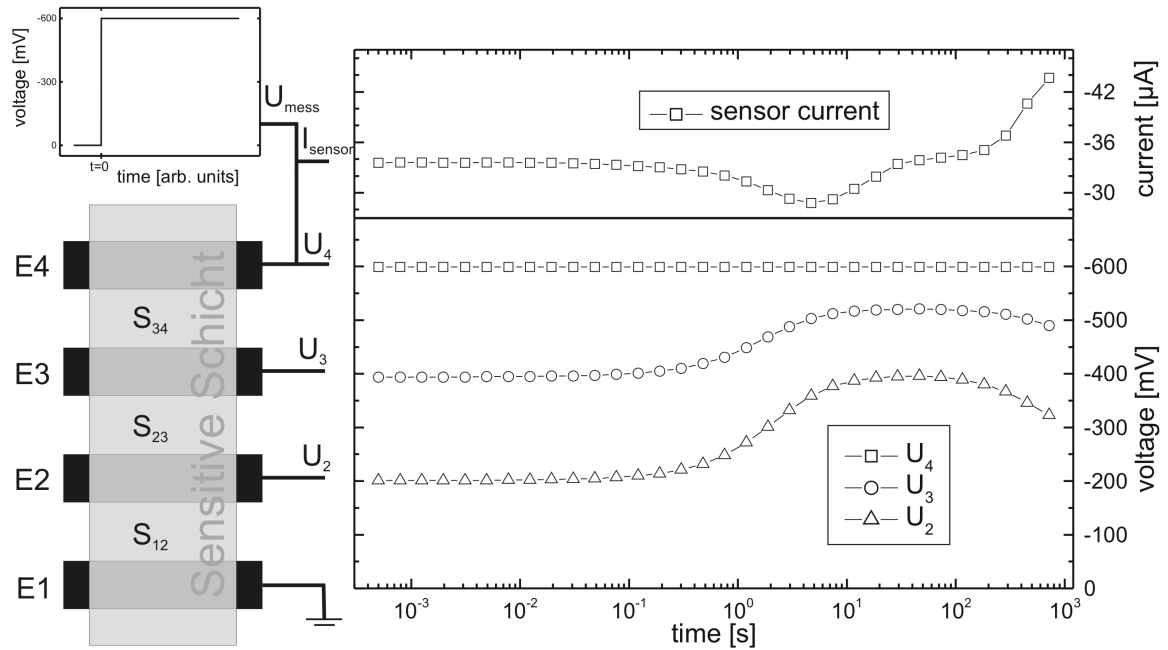


Abbildung 5.24 Zeitlicher Verlauf des Sensorstroms und der Spannungen an den Elektroden E4, E3 und E2 nach einem Spannungssprung von 0 mV auf -600 mV für den Sensor P2 bei einer Schichttemperatur von 456°C.

In Abbildung 5.24 ist der zeitliche Verlauf der Spannungen an den Elektroden E2, E3 und E4 sowie des Sensorstroms für eine Spannungssprungmessung dargestellt. Wie bei den Messungen mit einem Stromsprung liegt zu Beginn der Spannungsabfall über den Schichtbereichen bei jeweils einem Drittel der Gesamtspannung. Der Verlauf des Sensorstroms entspricht in etwa dem in Abbildung 5.22 dargestellten Verlauf. Um zu einer übersichtlicheren Darstellung zu gelangen, wurde jeweils aus dem Verlauf des Sensorstroms und dem Spannungsabfall über den einzelnen Schichtbereichen S_{12} , S_{23} und S_{34} formal ein zeitabhängiger Widerstand berechnet.

$$\begin{aligned}
 R_{12}(t) &= \frac{U_2(t) - U_1(t)}{i(t)} \\
 R_{23}(t) &= \frac{U_3(t) - U_2(t)}{i(t)} \\
 R_{34}(t) &= \frac{U_4(t) - U_3(t)}{i(t)}
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Abbildung 5.25 zeigt die aus den in Abbildung 5.24 dargestellten Messwerten berechneten Widerstände. Stromsprungmessungen und Spannungssprungmessungen zeigen dabei

qualitativ das gleiche Verhalten. Im Folgenden werden zur Darstellung der Ergebnisse jeweils die formal berechneten Widerstände $R_{xx}(t)$ verwendet.

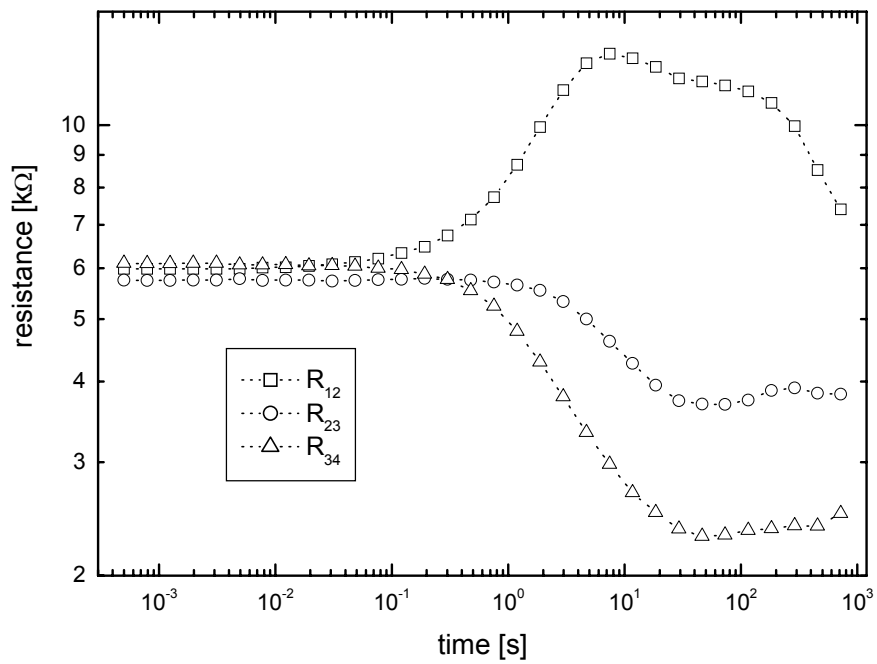


Abbildung 5.25 Zeitlicher Verlauf der berechneten Widerstände $R_{12}(t)$, $R_{23}(t)$ und $R_{34}(t)$ des Sensors P2 bei einer Messspannung von -600mV und einer Schichttemperatur von 456°C .

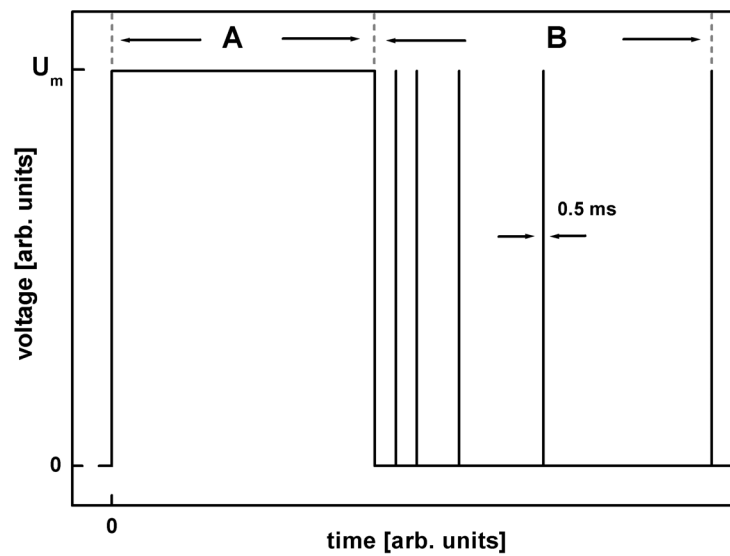


Abbildung 5.26 Schema des Messspannungsprofils.

Das für die folgenden Messungen verwendete Messspannungsprofil (Abbildung 5.26) gliedert sich in die Bereich A und B. Im Bereich A wird eine rechteckförmige Messspannung U_m an die Elektrode E4 angelegt. Die Potentiale an den Elektroden E2 und E3 und der Sensorstrom werden mit logarithmischer Zeitbasis gemessen. Im Bereich B wird der Sensor kurzgeschlossen und ebenfalls mit logarithmischer Zeitbasis die Sensorantwort auf Messspannungspeaks mit einer Dauer von 500 μs gemessen. Der Bereich A wird im folgenden Polarisationsbereich und der Bereich B Relaxationsbereich genannt.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Messungen für die Sensoren dP1, dP3, G1, G4, nP3, P4, wP1 und P2 (siehe Abschnitt 3.1) dargestellt. Im Polarisationsbereich wurde jeweils für 720 s eine konstante Messspannung von $U_M = -800 \text{ mV}$ angelegt. Der Relaxationsbereich umfasst eine Zeitspanne von 1200 s. Für die Messungen in Abbildung 5.26 - Abbildung 5.35 wurden die Sensoren vor dem Start der Messung jeweils für ca. 1 h auf der entsprechenden Temperatur ohne Messspannung betrieben. Anschließend wurden jeweils nur die Bereiche A und B des Messspannungsprofils durchlaufen. Bei Messungen mit negativer Messspannung befindet sich der Schichtbereich S_{12} an der positiven Elektrode und der Schichtbereich S_{34} an der negativen.

In Abbildung 5.27 ist das Ergebnis für den Sensor P4 dargestellt. Die Schichttemperatur des Sensors betrug während der Messung 454°C . Die Umgebungsbedingung war Laborluft mit 22°C und 30% rel. Feuchte.

P4 - Schichtbereich S_{12} (Abbildung 5.27)

Im Polarisationsbereich startet der Widerstand R_{12} bei 11 $\text{k}\Omega$ und zeigt bei $t = 477 \text{ ms}$ ein Maximum von 36 $\text{k}\Omega$, was einer Widerstandsänderung um den Faktor 3,3 entspricht. Bis zum Ende des Rechteckspannungsprofils bei $t = 720 \text{ s}$ fällt der Widerstand auf 13,5 $\text{k}\Omega$ und hat bei $t = 73 \text{ s}$ einen Wendepunkt. Im Relaxationsbereich startet der Widerstand R_{12} bei 12 $\text{k}\Omega$ und durchläuft nach 2,5 s ein Minimum mit 2,7 $\text{k}\Omega$, was einem Faktor 4,8 der Widerstandsänderung entspricht. Darauf folgt ein Anstieg bis zum Ende des Bereichs B bei $t = 1200 \text{ s}$ auf einen Wert von 10 $\text{k}\Omega$.

P4 - Schichtbereich S₂₃ (Abbildung 5.27)

Im Polarisationsbereich startet der Widerstand R_{23} bei $11\text{ k}\Omega$ und zeigt bei $t = 19\text{ s}$ ein Minimum von $4\text{ k}\Omega$, was einer Widerstandsänderung um den Faktor 2,8 entspricht. Bis zum Ende des Rechteckspannungsprofils bei $t = 720\text{ s}$ steigt der Widerstand auf $6,6\text{ k}\Omega$ an. Im Relaxationsbereich startet der Widerstand R_{23} bei $6\text{ k}\Omega$ und durchläuft nach 17 s ein Maximum mit $17\text{ k}\Omega$, was einem Faktor 2,8 der Widerstandsänderung entspricht. Darauf folgt ein Abfall bis zum Ende des Bereichs B bei $t = 1200\text{ s}$ auf einen Wert von $10\text{ k}\Omega$.

P4 - Schichtbereich S₃₄ (Abbildung 5.27)

Der zeitliche Verlauf des Widerstands R_{34} entspricht in etwa dem des Widerstands R_{23} mit dem Unterschied, dass die Minima und Maxima stärker ausgeprägt sind. Im Polarisationsbereich fällt der Widerstand zunächst von $11\text{ k}\Omega$ auf $2,1\text{ k}\Omega$ bei $t = 19\text{ s}$, was einem Faktor 5,2 entspricht. Danach steigt der Widerstand auf einen Wert von $3,9\text{ k}\Omega$ bei $t = 720\text{ s}$. Im Relaxationsbereich steigt der Widerstand von $3,9\text{ k}\Omega$ auf $48\text{ k}\Omega$ bei $t = 20\text{ s}$ an, was einer Widerstandsänderung um den Faktor 12,3 entspricht. Bis zum Ende des Relaxationsbereichs bei $t = 1200\text{ s}$ fällt der Widerstand auf $12\text{ k}\Omega$ ab.

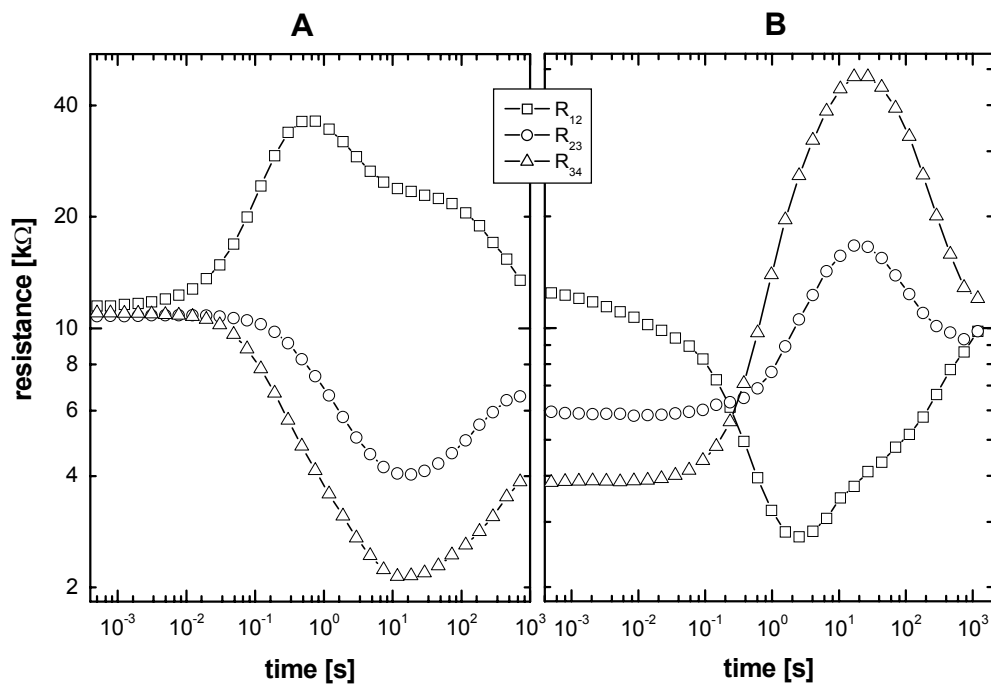


Abbildung 5.27 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800\text{ mV}$ für den Sensor P4. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 30.

Für die Sensoren nP3, G1, G4, P2 und wP1, dargestellt in Abbildung 5.28 - Abbildung 5.34, zeigt sich ein prinzipiell ähnliches Verhalten. Unterschiede bestehen in der Ausprägung der Minima, Maxima und Wendepunkte. So ist z.B. für den Sensor nP3 (Abbildung 5.28) im Widerstandsverlauf von R_{12} nach dem Maximum im Polarisationsbereich ein Wendepunkt nur sehr schwach erkennbar, wohingegen für den Sensor G1 (Abbildung 5.29) und G4 (Abbildung 5.30) ein Terrassenpunkt und für den Sensor wP1 (Abbildung 5.31) ein weiteres Maximum zu sehen ist. Für den Schichtbereich S_{34} zeigt der Sensor P2 (Abbildung 5.32) anders als z.B. der Sensor P4 nach dem Erreichen des Minimum im Polarisationsbereich einen konstanten Widerstand. Der Schichtbereich S_{23} zeigt für die Sensoren nP3, G1 und wP1 ein zusätzliches Maximum im Polarisationsbereich nach ca. 100-300 s und im Relaxationsbereich für die Sensoren nP3, G1 und G4 ein zusätzliches Minimum bei ca. 100-150 ms.

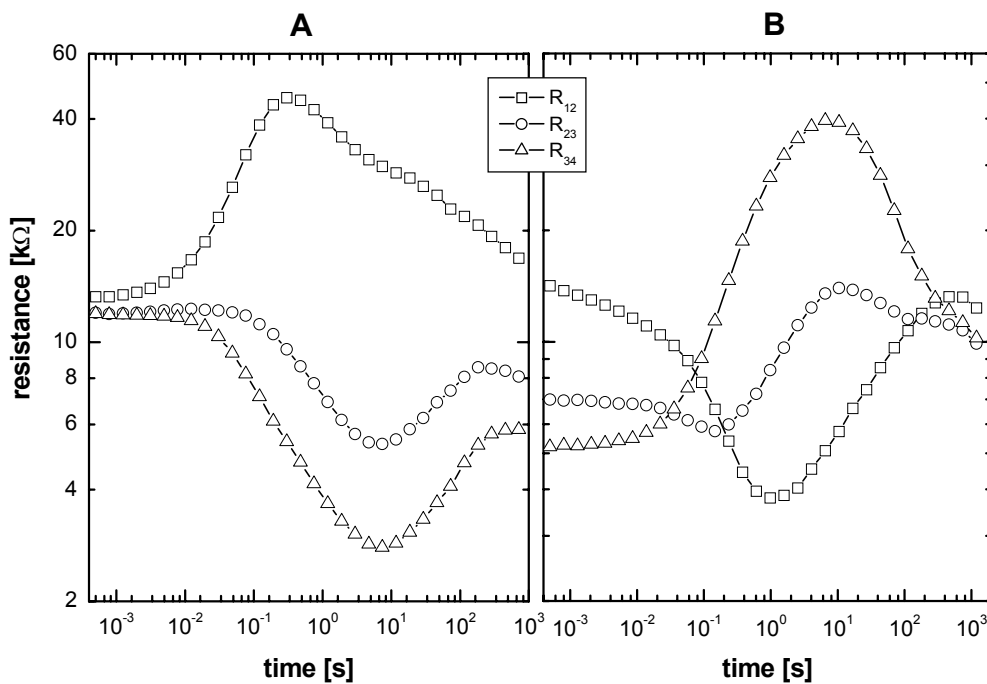


Abbildung 5.28 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800\text{mV}$ für den Sensor nP3. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 30.

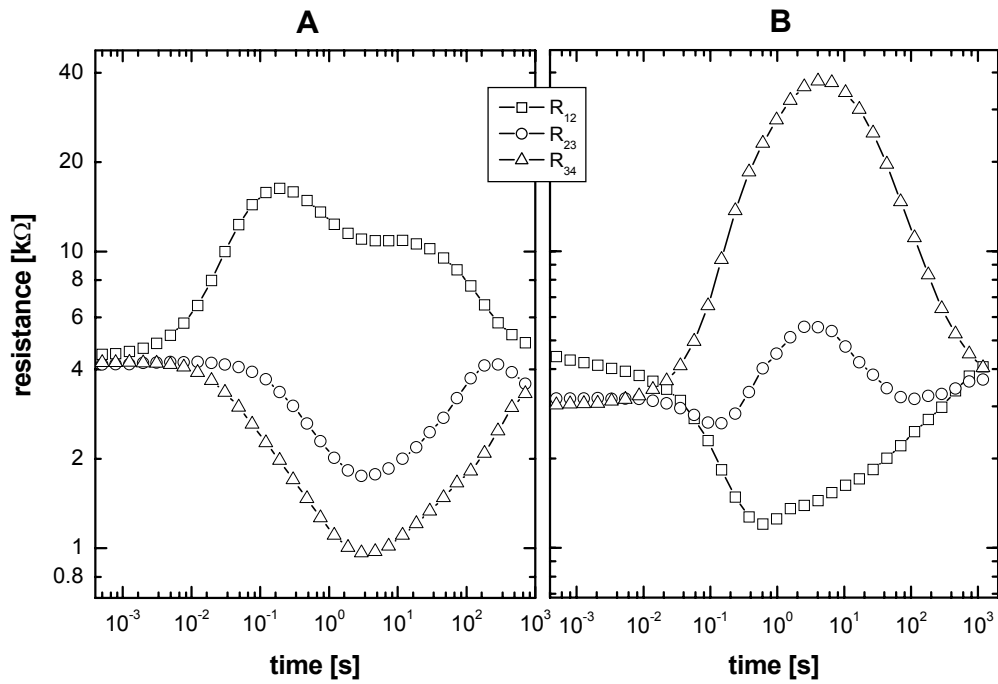


Abbildung 5.29 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800\text{mV}$ für den Sensor G1. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 70.

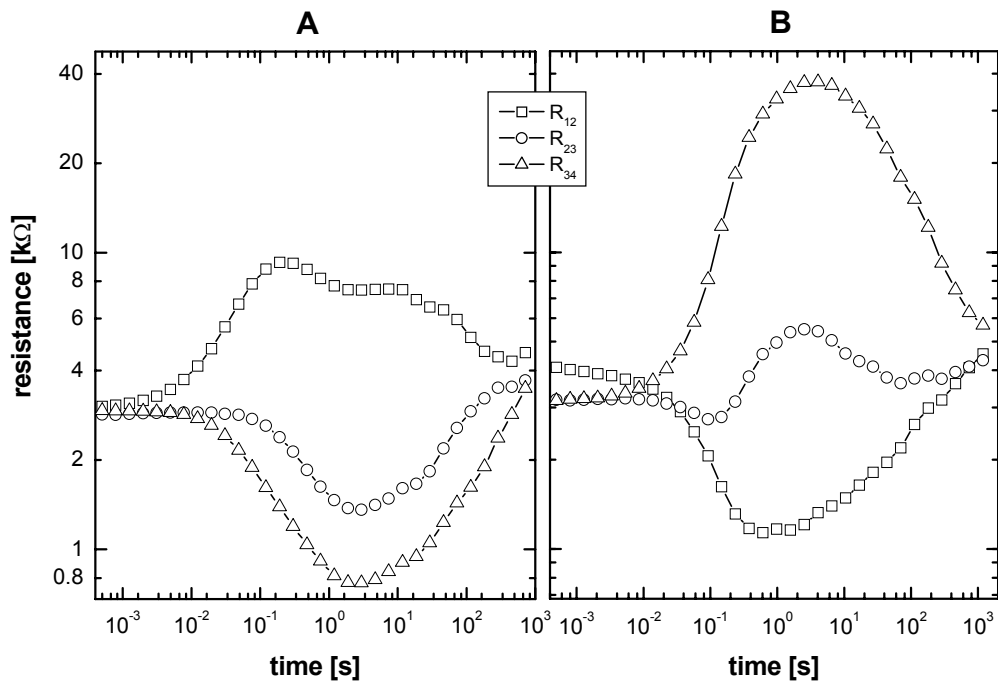


Abbildung 5.30 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800\text{mV}$ für den Sensor G4. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 70.

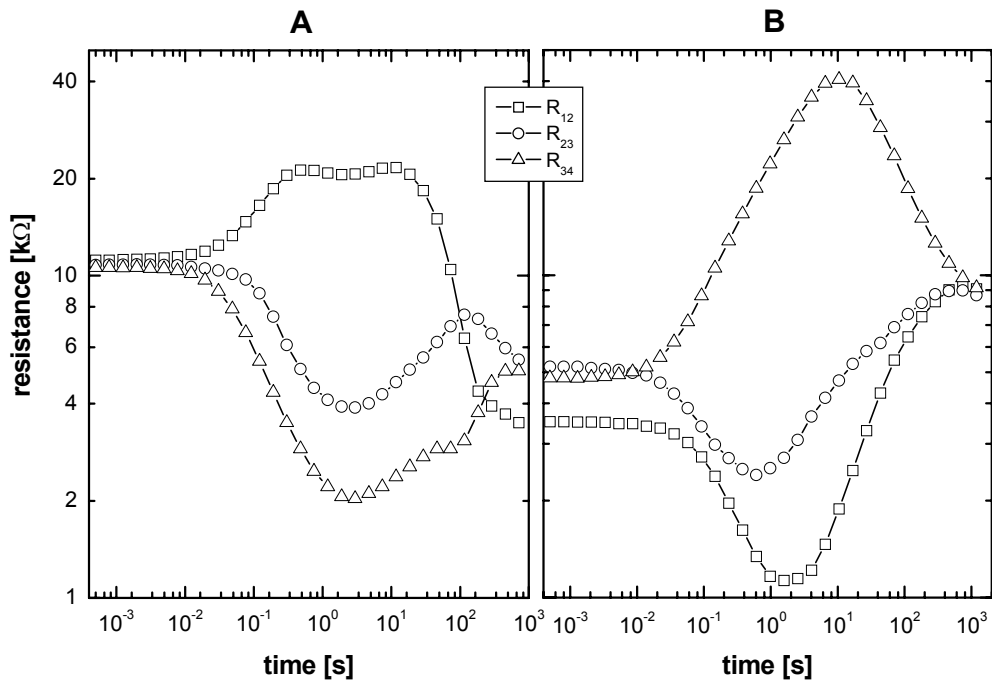


Abbildung 5.31 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800\text{mV}$ für den Sensor wP1. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 50.

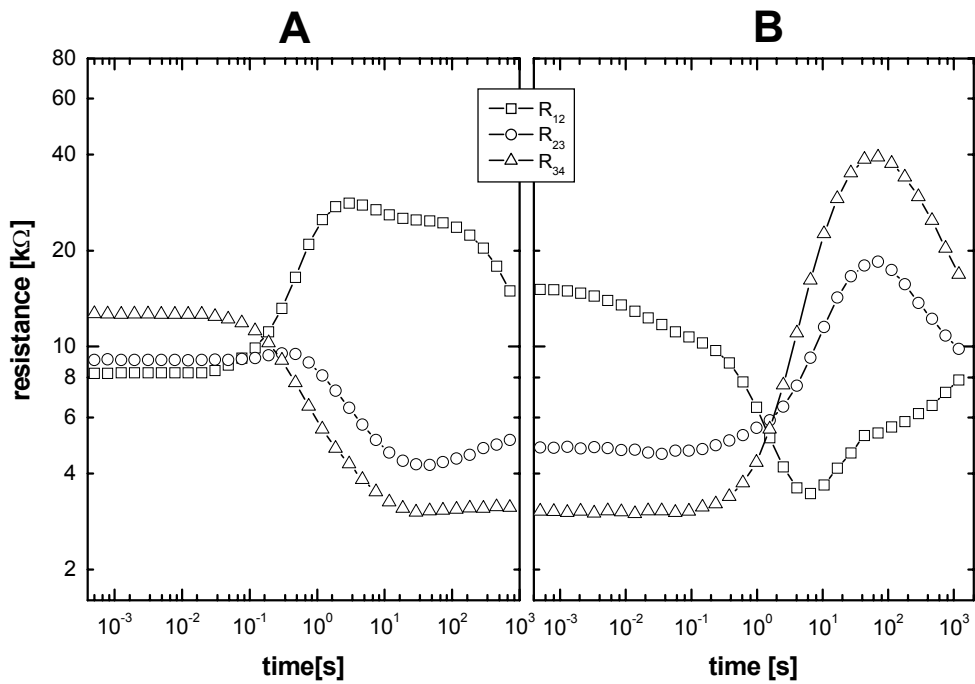


Abbildung 5.32 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800\text{mV}$ für den Sensor P2. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 50.

Die Dünnschichtsensoren dP1 und dP3 zeigen im Vergleich zu den Dickschichtsensoren ebenfalls einen Anstieg des Widerstands im an die positive Elektrode angrenzenden Schichtbereich und einen Abfall des Schichtbereichs an der negativen Elektrode. Dieser Effekt tritt jedoch erst nach ca. 1 s im Vergleich zu einigen 10 ms bis 100 ms bei den untersuchten Dickschichtsensoren auf. Beide untersuchten Sensoren zeigen ein ähnliches Verhalten (Abbildung 5.33 und Abbildung 5.34). Im folgenden sind die Ergebnisse für den Sensor dP1 beschrieben.

dP1 - Schichtbereich S₁₂ (Abbildung 5.33)

Im Polarisationsbereich startet der Widerstand R_{12} bei 1,1 k Ω und zeigt bei $t = 10$ s ein Maximum von 1,5 k Ω , was einer Widerstandsänderung um den Faktor 1,4 entspricht. Bis zum Ende des Polarisationsbereichs bei $t = 720$ s fällt der Widerstand auf 630 Ω . Im Relaxationsbereich startet der Widerstand R_{12} bei 700 Ω und durchläuft nach 30 s ein schwach ausgeprägtes Minimum mit 580 Ω . Darauf folgt ein Anstieg bis zum Ende des Bereichs B bei $t = 1200$ s auf einen Wert von 1,1 k Ω .

dP1 - Schichtbereich S₂₃ (Abbildung 5.33)

Im Polarisationsbereich startet der Widerstand R_{23} bei 1,1 k Ω und fällt ab einer Zeit von $t = 1$ s bis zum Ende des Rechteckspannungsprofils bei $t = 720$ s auf 490 Ω . Im Relaxationsbereich startet der Widerstand bei 490 Ω und steigt ab $t = 1$ s bis zum Ende des Bereichs B bei $t = 1200$ s auf einen Wert von 1,1 k Ω .

dP1 - Schichtbereich S₃₄ (Abbildung 5.33)

Im Polarisationsbereich zeigt der Widerstand R_{34} ab $t = 1$ s einen starken Abfall. Ab $t = 50$ s verlangsamt sich die Widerstandsabnahme. Am Ende des Polarisationsbereichs bei $t = 720$ s hat der Widerstand R_{34} einen Wert von 350 Ω . Dies entspricht einer Widerstandsabnahme um den Faktor 3. Im Relaxationsbereich steigt der Widerstand ab einer Zeit $t = 1$ s von 350 Ω auf ein Maximum von 1,4 k Ω bei $t = 100$ s. Nachfolgend fällt der Widerstand bis zum Ende des Bereichs B auf 1,2 k Ω ab.

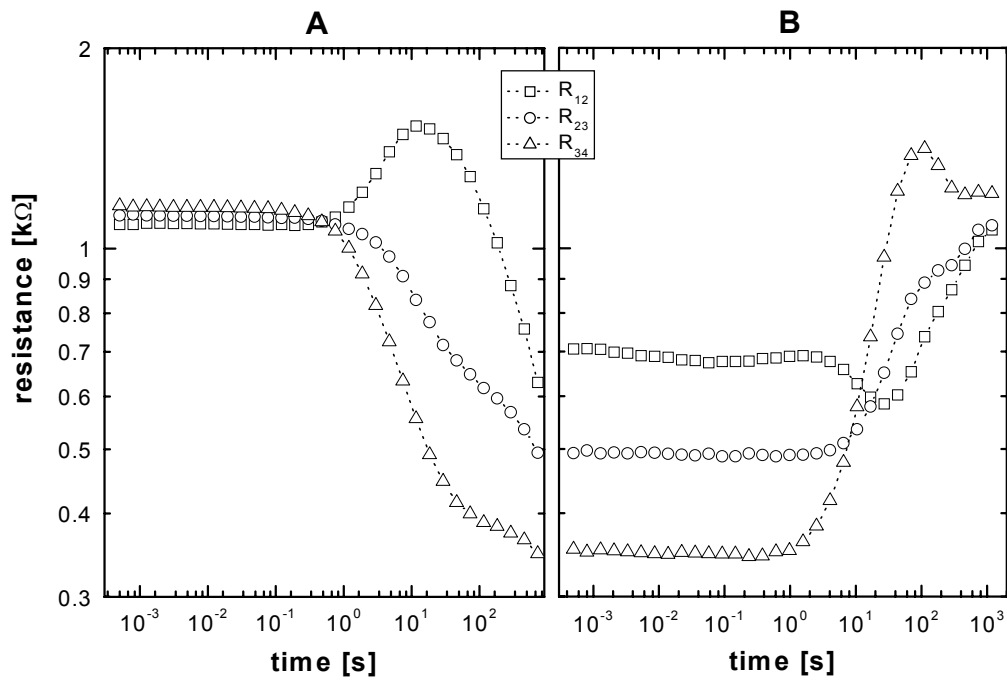


Abbildung 5.33 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800mV$ für den Sensor dP1. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 4.

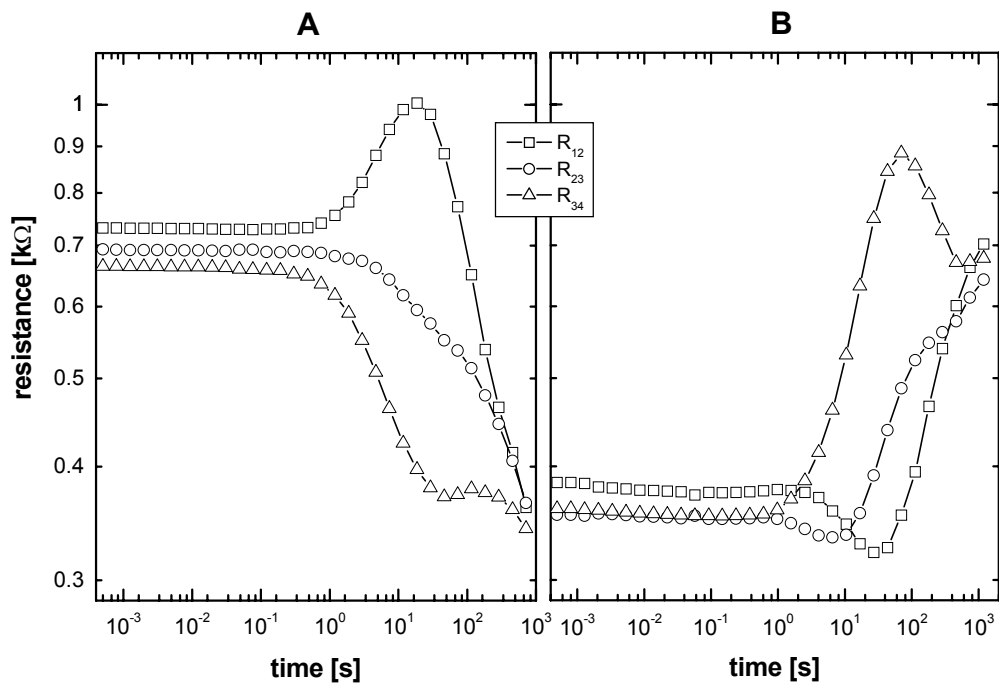


Abbildung 5.34 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800mV$ für den Sensor dP3. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 4.

In Abbildung 5.35 ist eine Messung mit konstantem Strom für den Sensors P2 dargestellt. Im Polarisationsbereich wurde ein konstanter Messstrom von $-18,2 \mu\text{A}$ für die Dauer von etwa 400 s angelegt. Die Schichttemperatur des Sensors betrug während der Messung 425°C . Die im Polarisationsbereich am Sensor anliegende Spannung liegt zwischen 0,9 V und 1,7 V.

P2 - Schichtbereich S_{12} (Abbildung 5.35)

Im Polarisationsbereich startet der Widerstand R_{12} bei $36 \text{ k}\Omega$ und steigt bis $t = 350 \text{ ms}$ auf $58 \text{ k}\Omega$ an. Zwischen 350 ms und 12 s fällt R_{12} auf $43,7 \text{ k}\Omega$ bleibt dann für etwa 30 s konstant und beginnt ab 44 s wieder zu fallen. Am Ende des Rechteckspannungsprofils beträgt der Widerstand $36 \text{ k}\Omega$. Im Relaxationsbereich startet der Widerstand R_{12} bei $34 \text{ k}\Omega$ und fällt bis ca. 200 ms auf $25 \text{ k}\Omega$ ab. Zwischen 200 ms und 4700 ms schließt sich ein in der doppelt logarithmischen Darstellung linearer Abfall des Widerstands auf $9,4 \text{ k}\Omega$ an. Darauf folgt ein Anstieg auf einen Wert von $22 \text{ k}\Omega$ bis zum Ende des Bereichs B bei 720 s .

P2 - Schichtbereich S_{23} (Abbildung 5.35)

Im Polarisationsbereich bleibt der Wert R_{23} für 10 ms konstant auf $31 \text{ k}\Omega$ und nimmt dann ab bis zu einem Wert von $6 \text{ k}\Omega$ bei $t = 18 \text{ s}$. Bis zum Ende des Bereichs A bei $t = 400 \text{ s}$ steigt der Wert wieder bis auf $8 \text{ k}\Omega$. Im anschließenden Relaxationsbereich verbleibt der Wert für 120 ms bei $8 \text{ k}\Omega$ und stieg dann auf $49 \text{ k}\Omega$ bei $t = 46 \text{ s}$ gefolgt von einem Abfall auf $32 \text{ k}\Omega$ bis zum Ende des Bereichs B bei 720 s .

P2 - Schichtbereich S_{34} (Abbildung 5.35)

Der zeitliche Verlauf des Widerstands R_{34} entspricht in etwa dem des Widerstands R_{23} mit dem Unterschied, dass die Änderungen des Widerstands etwa um einen Faktor 2 höher ausfallen. Im Polarisationsbereich ergibt sich damit eine maximale Abnahme des Widerstands R_{34} um den Faktor 8,6 gegenüber einer Abnahme um den Faktor 3,9 des Widerstands R_{23} . Im Relaxationsbereich beträgt das Verhältnis zwischen maximalem und minimalem Widerstand für den Schichtbereich S_{34} etwa 18 gegenüber 6 für den Schichtbereich S_{23} .

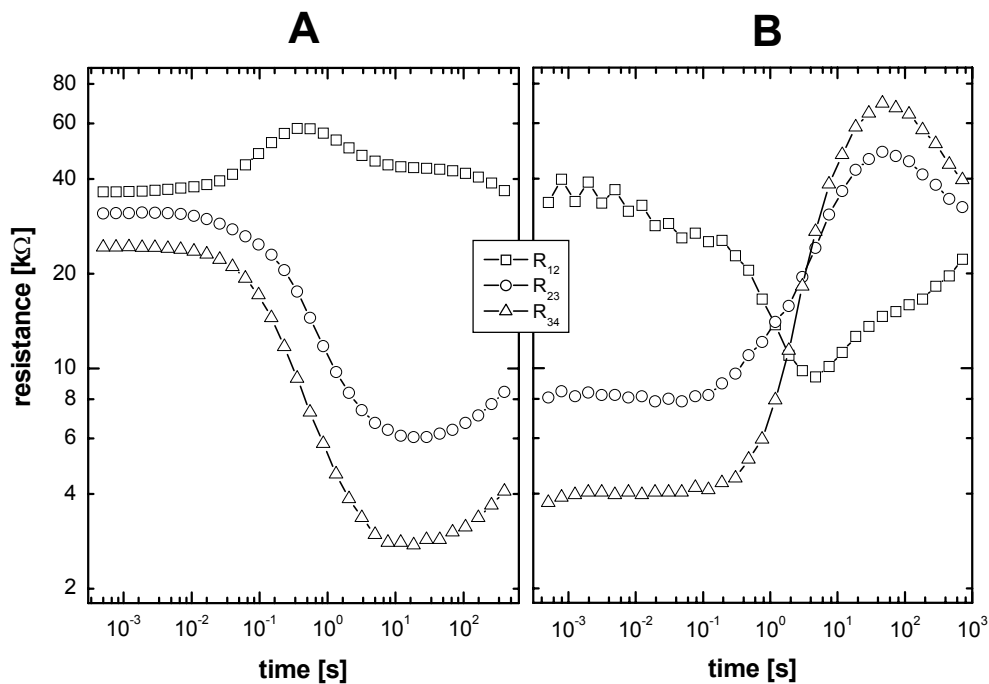


Abbildung 5.35 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) eines rechteckförmigen Messstroms von $I_m = -18,2\mu\text{A}$. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 50.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Höhe und Lage der ersten Extremwerte der Bereiche A und B für die einzelnen Sensoren und Schichtbereiche. Der erste Wert bezeichnet das Verhältnis aus dem Widerstand am Extrempunkt und dem Widerstand zu Beginn des jeweiligen Bereichs. Der zweite Wert bezeichnet die zeitliche Lage des Extremwerts. Die schwach ausgeprägten Minima des Schichtbereichs S_{23} im Relaxationsbereich bei den Sensoren nP3, G1 und G4 wurden dabei vernachlässigt. Geht man bei der zeitlichen Bestimmung des Extrempunkts von einer Unsicherheit von ± 1 Messpunkt aus, so ergibt sich auf Grund der logarithmischen Zeitbasis ein Fehler entsprechend einem Faktor 1,6. Die angegebenen Zeiten sind daher jeweils auf eine Dezimalstelle gerundet. Die kursiv gedruckte Werte stellen Ausnahmen im Verhalten des mittleren Schichtbereichs S_{23} während der Relaxation dar. Im Gegensatz zu den anderen Sensoren zeigt sich ein Minimum anstatt eines Maximums.

Sensor	Extrema S ₁₂ (R/R _{start} t)		Extrema S ₂₃ (R/R _{start} t)		Extrema S ₃₄ (R/R _{start} t)	
	Polarisation	Relaxation	Polarisation	Relaxation	Polarisation	Relaxation
P4	(3,3 0,5s)	(5 ⁻¹ 3s)	(2,8 ⁻¹ 20s)	(2,8 20s)	(5,2 ⁻¹ 20s)	(12,5 20s)
nP3	(3,5 0,3s)	(3,7 ⁻¹ 1s)	(2,3 ⁻¹ 7s)	(2 10s)	(4,3 ⁻¹ 7s)	(7,7 7s)
G1	(3,6 0,2s)	(3,7 ⁻¹ 0,6s)	(2,4 ⁻¹ 3s)	(1,8 3s)	(4,2 ⁻¹ 3s)	(12,2 4s)
G4	(3,1 0,2s)	(3,4 ⁻¹ 1s)	(2,1 ⁻¹ 3s)	(1,7 3s)	(3,8 ⁻¹ 3s)	(11,7 4s)
wP1	(1,9 0,5s)	(3,2 2s)	(2,8 ⁻¹ 3s)	(2,2 ⁻¹ 0,6s)	(5,3 ⁻¹ 3s)	(8,5 10s)
P2	(3,4 3s)	(4,3 ⁻¹ 7s)	(2,1 ⁻¹ 50s)	(3,8 70s)	(4,2 ⁻¹ 30s)	(12,8 70s)
dP1	(1,2 7s)	(1,1 ⁻¹ 10s)	—	(1,1 ⁻¹ 4s)	(1,4 ⁻¹ 20s)	(2 30s)
dP3	(1,4 20s)	(1,2 ⁻¹ 30s)	—	(1,1 ⁻¹ 7s)	(1,8 ⁻¹ 50s)	(2,5 70s)

Tabelle 5.7

Zusammenfassung:

Es wurden an sechs Dickschicht- und zwei Dünnschichtsensoren Impedanzmessungen im Zeitbereich durchgeführt. Die Impedanzmessung umfasst dabei einen Polarisationsbereich und einen Relaxationsbereich. Im Polarisationsbereich wird an den Sensor Spannungssprung angelegt und die Stromantwort gemessen. Im Relaxationsbereich ist der Sensor kurzgeschlossen und der Sensorleitwert wird mit kurzen Spannungspulsen gemessen. Das Anlegen einer Messspannung oder eines Messstroms an versetzt den Sensor in einen Nichtgleichgewichtszustand. Die beobachteten Prozesse der Einstellung eines neuen Gleichgewichts laufen auf Zeitskalen von einigen 10ms bis zu einigen 100s ab. Wird die Messspannung abgeschaltet befindet sich der Sensor wiederum in einem Nichtgleichgewichtszustand. Die während der Relaxation beobachteten Prozesse der Gleichgewichtseinstellung haben ebenfalls typische Zeiten zwischen 10 ms und einigen 100s. Die mithilfe der 4-Punkt-Elektrodenstruktur formal aus dem zeitlichen Verlauf der Spannungen und des Sensorstroms berechneten Widerstände der einzelnen Schichtbereiche zeigen ein unterschiedliches Verhalten auf einen Spannungssprung. Der Widerstand des Schichtbereichs an der positiven Elektrode zeigt einen schnellen Anstieg mit typischen Zeiten unter von 10ms bis einigen 100ms gefolgt von einem Abfall mit typischen Zeiten im Bereich von 10s bis 100s. Der Widerstand des Schichtbereichs an der negativen Elektrode zeigt einen schnellen Abfall mit typischen Zeiten unter 1 s gefolgt von einem Anstieg mit typischen Zeiten im Bereich von 10 s bis 100 s. Im Relaxationsbereich zeigt sich ein umgekehrtes Verhalten: Der Widerstand des Schichtbereichs an der positiven Elektrode zeigt ein Unterschwingverhalten und der Widerstand des Schichtbereichs an der negativen Elektrode ein Überschwingverhalten.

5.3.1 Einfluss der Messspannung

Im folgenden wird der Einfluss der Messspannung auf das Verhalten des Sensors bei Messung der Impedanz im Zeitbereich untersucht.

In Abbildung 5.36 bis Abbildung 5.38 ist der Widerstandsverlauf des Sensors P2 im Polarisations- und im Relaxationsbereich (siehe Abbildung 5.26) bei Messspannung von -100 mV bis -600 mV und einer Schichttemperatur von 425°C dargestellt. Der Schichtbereich S_{12} befindet sich dabei an der positiven Elektrode und der Schichtbereich S_{34} an der negativen.

In Abbildung 5.39 bis Abbildung 5.41 sind die Ergebnisse für den Sensor P4 bei einer Temperatur von 458°C bei Messspannungen von -200 mV bis -1600 mV dargestellt. Aufgetragen ist dabei der Widerstandsverlauf des Polarisations- und des Relaxationsbereichs relativ zum Startwert des Widerstands zu Beginn des Polarisationsbereichs.

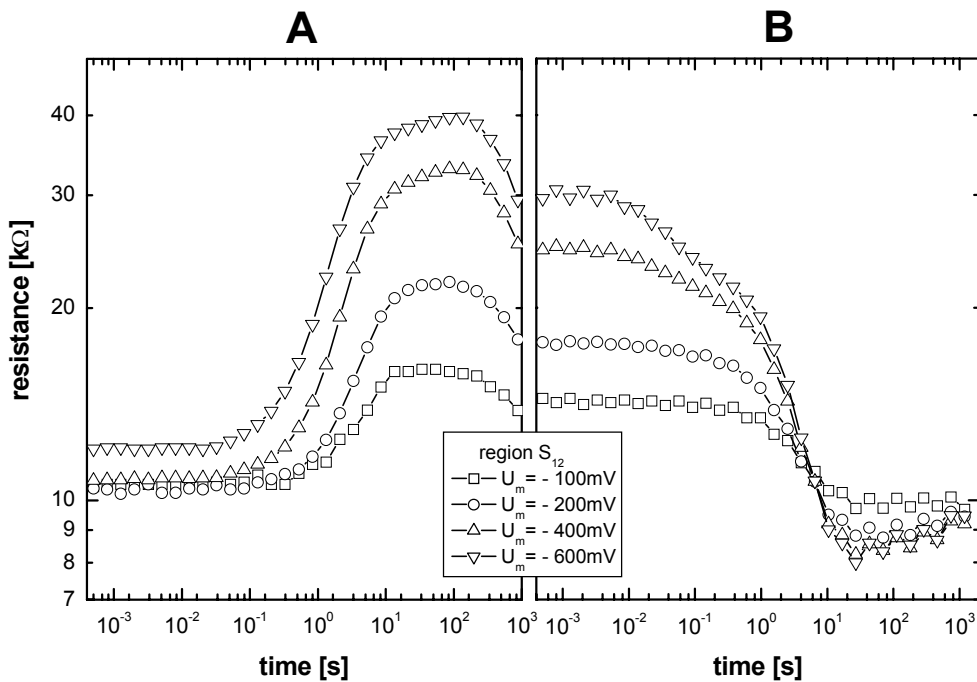


Abbildung 5.36 Widerstand des Schichtbereichs S_{12} des Sensors P2 für Messspannungen von -100 mV bis -600 mV bei einer Schichttemperatur von 425°C .

P2 - Schichtbereich S_{12} (Abbildung 5.36)

Für alle Messspannungen zeigt der Widerstandsverlauf im Polarisationsbereich zunächst einen starken Anstieg nach 100 ms bis 500 ms der sich nach 2 s bis 10 s abflacht. Mit zunehmender Messspannung beginnt der Widerstandsanstieg früher. Nach ca. 100 s geht der Widerstand wieder zurück. Im Relaxationsbereich fällt der Widerstand ab und zeigt für Messspannungsbeträge ab 200 mV ein leichtes Unterschwingen. Bei $t = 600$ ms haben die vier Messkurven einen gemeinsamen Schnittpunkt. Für eine Messspannung von -100 mV beträgt der Maximalwert des Widerstands 16 k Ω . Im Vergleich zum Startwert von 11 k Ω entspricht dies einer Widerstandsänderung um den Faktor 1,45. Für eine Messspannung von -200 mV beträgt der Maximalwert des Widerstands 22 k Ω , was bei einem Startwert von 10 k Ω einer Widerstandsänderung um den Faktor 2,2 entspricht. Für die Messspannungen von -400 mV und -600 mV ergeben sich Widerstandsänderungen um den Faktor 3 bzw. 3,3.

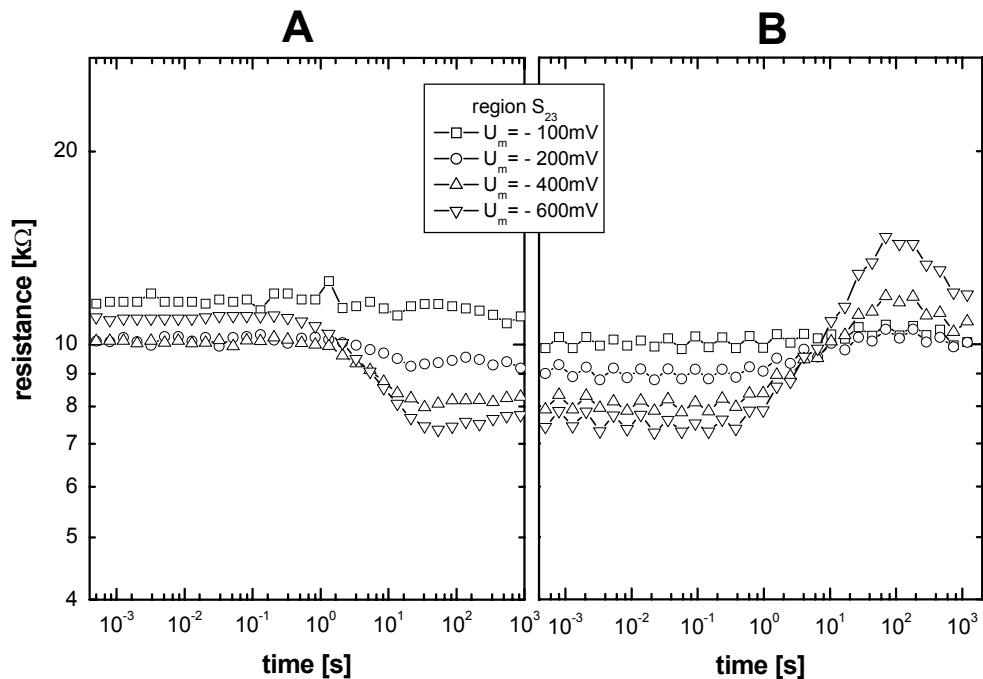


Abbildung 5.37 Widerstand des Schichtbereichs S_{23} des Sensors P2 für Messspannungen von -100 mV bis -600 mV bei einer Schichttemperatur von 425°C .

P2 - Schichtbereich S_{23} (Abbildung 5.37)

Für eine Messspannung von -100 mV bleibt der Widerstand im Verlauf der Messung im Polarisations- und Relaxationsbereich konstant. Bei -200 mV nimmt der Widerstand im Polarisationsbereich nach 1 s von $10\text{ k}\Omega$ auf $9\text{ k}\Omega$ ab. Im Relaxationsbereich steigt er wieder auf einen Wert von $10\text{ k}\Omega$ an. Bei -400 mV und -600 mV geht der Widerstand im Polarisationsbereich um den Faktor 1,3 bzw. 1,5 zurück. Im Relaxationsbereich zeigt sich jeweils ein Überschwingverhalten.

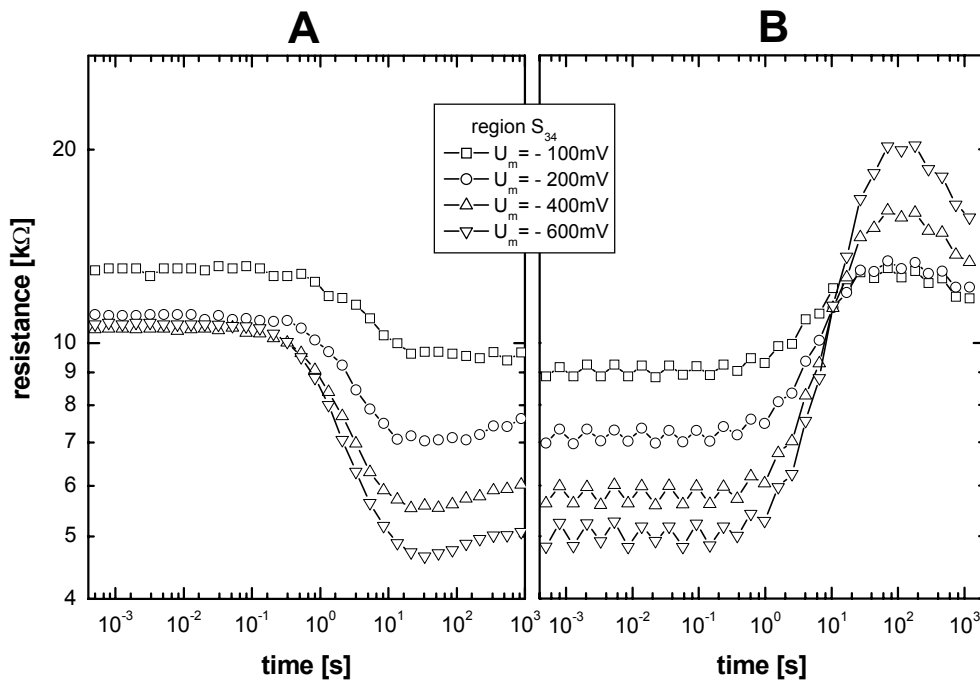


Abbildung 5.38 Widerstand des Schichtbereichs S_{34} des Sensors P2 für Messspannungen von -100mV bis -600mV bei einer Schichttemperatur von 425°C .

P2 - Schichtbereich S_{34} (Abbildung 5.38)

Für alle Messspannungen zeigt der Widerstandsverlauf im Polarisationsbereich zunächst einen Abfall nach etwa 300 ms. Für Spannungsbeträge größer 100 mV ergibt sich nach dem durchlaufen eines Minimalwerts nach ca. 300 s ein Widerstandsanstieg. Im Relaxationsbereich zeigt der Widerstandsverlauf für alle Messspannungen ein Überschwingverhalten mit einem Maximalwert bei $t \approx 100$ s.

Für eine Messspannung von -100 mV beträgt der Minimalwert des Widerstands $9,4\text{ k}\Omega$. Im Vergleich zum Startwert von $13\text{ k}\Omega$ entspricht dies einer Widerstandsabnahme um den Faktor 1,4. Für eine Messspannung von -200 mV beträgt der Minimalwert des Widerstands $7,1\text{ k}\Omega$, was bei einem Startwert von $11\text{ k}\Omega$ einer Widerstandsabnahme um den Faktor 1,5 entspricht. Für die Messspannungen von -400 mV und -600 mV ergeben sich Widerstandsabnahmen um den Faktor 2 bzw. 2,3. Im Relaxationsbereich ergeben sich für die Widerstandszunahme im Vergleich zum Startwert Faktoren von 1,4 für eine Messspannung von -100 mV bis zu einem Faktor 4 für eine Messspannung von -600 mV.

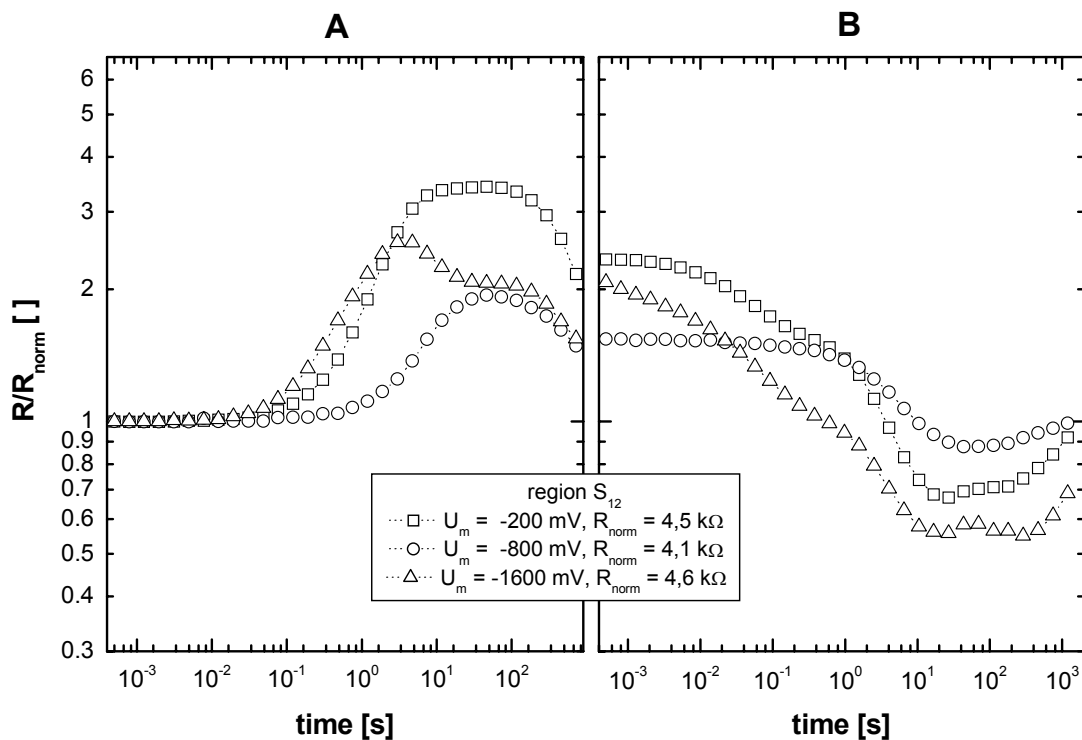


Abbildung 5.39 Normierter Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S_{12} des Sensors P4 für Messspannungen von -200 mV bis -1600 mV bei einer Schichttemperatur von 458°C .

P4 - Schichtbereich S_{12} (Abbildung 5.39)

Für alle Messspannungen zeigt der Widerstandsverlauf im Polarisationsbereich zunächst einen starken Anstieg. Für eine Messspannung von -200 mV beginnt der Anstieg nach etwa 1 s und für -800 mV und -1600 mV nach etwa 60 ms . Bei -200 mV durchläuft der Widerstand nach etwa 60 s ein Maximum mit einer Widerstandserhöhung um den Faktor 2. Bei -800 mV durchläuft der Widerstand von 5 s bis 100 s ein Plateau mit einem um den Faktor 3,4 höheren Widerstand als zu Beginn des Bereichs A. Bei -1600 mV durchläuft der Widerstand nach ca. 2 s ein Maximum mit einem um den Faktor 2,6 höheren Widerstand. Zwischen 20 s und 100 s bleibt der Widerstand konstant und fällt dann weiter ab. Im Relaxationsbereich zeigt sich für alle Spannungen ein Unterschwingen des Widerstands.

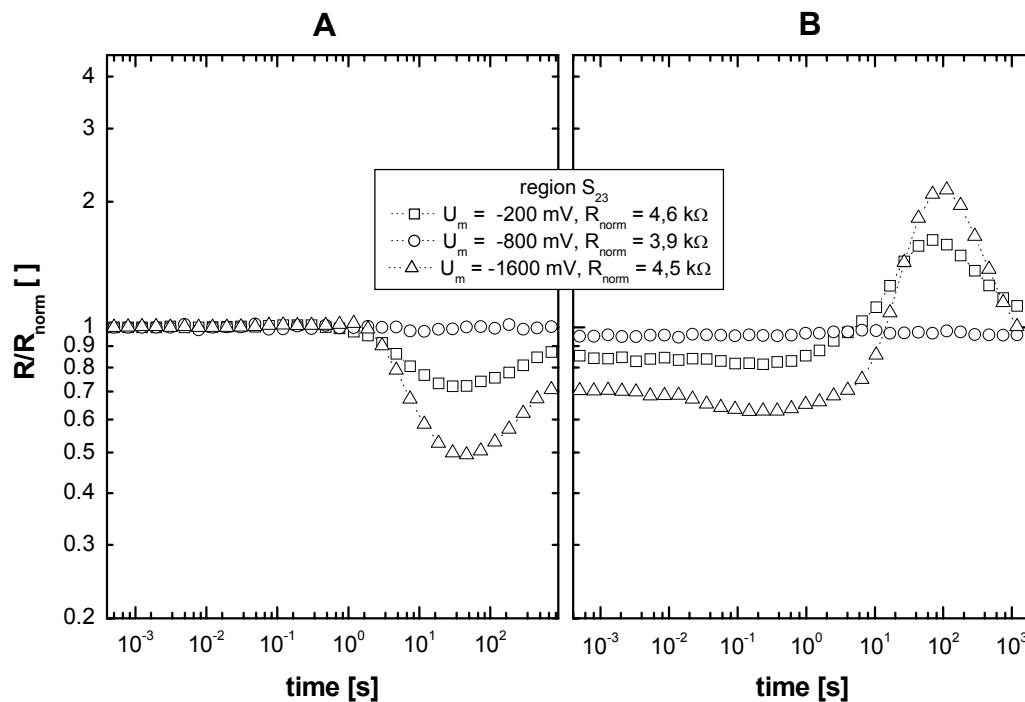


Abbildung 5.40 Normierter Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S_{23} des Sensors P4 für Messspannungen von -200 mV bis -1600 mV bei einer Schichttemperatur von 458°C .

P4 - Schichtbereich S_{23} (Abbildung 5.40)

Für eine Messspannung von -200 mV bleibt der Widerstand im Verlauf der Messung im Polarisations- und Relaxationsbereich konstant. Bei -800 mV und -1600 mV geht der Widerstand im Polarisationsbereich nach etwa 2 s zurück. Nach etwa 50 s durchläuft der Widerstand jeweils ein Minimum mit einem um den Faktor 1,4 bzw. 2 niedrigeren Widerstand. Danach steigt der Widerstand bis zum Ende der Messung nach 720 s an. Im Relaxationsbereich sich für -800 mV und -1600 mV jeweils ein Überschwingverhalten. Bei der höheren Spannung ist dies ausgeprägter. Das Maximum liegt jeweils nach etwa 100 s. Am Ende des Bereichs B nach 1200 s liegt der Widerstand jeweils wieder auf dem Ausgangswert des Bereichs A.

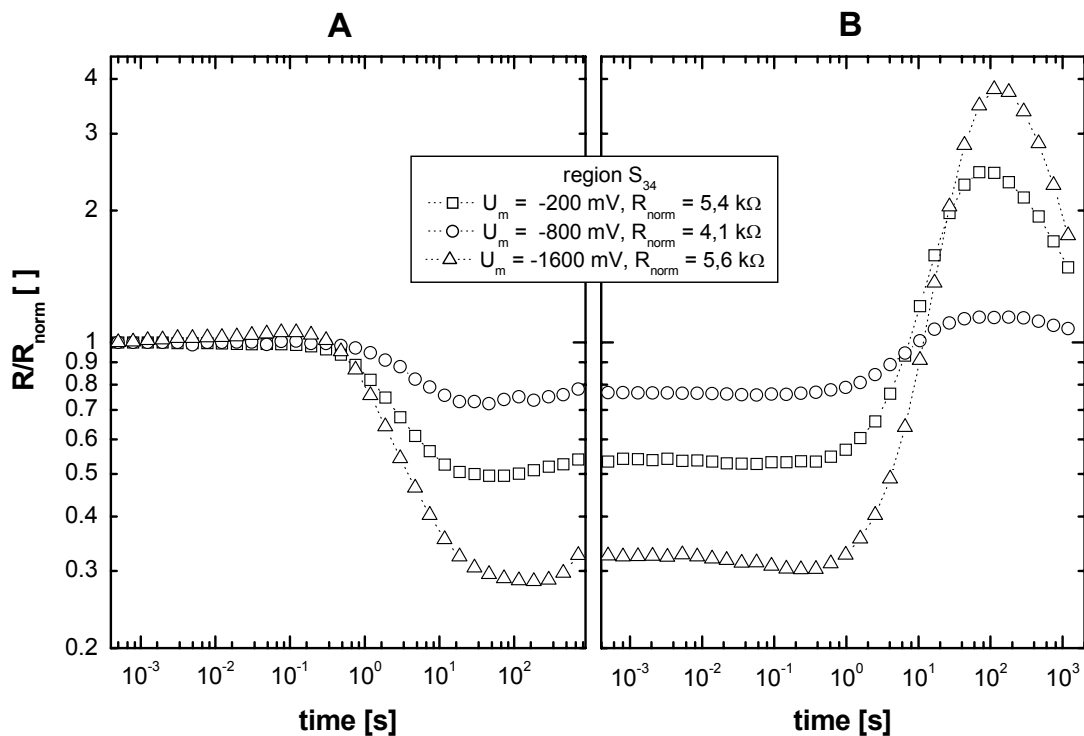


Abbildung 5.41 Normierter Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S₃₄ des Sensors P4 für Messspannungen von -200 mV bis -1600 mV bei einer Schichttemperatur von 458°C.

P4 - Schichtbereich S₃₄ (Abbildung 5.38)

Für alle Messspannungen zeigt der Widerstandsverlauf im Polarisationsbereich zunächst einen Abfall nach etwa 300 ms. Nach dem Erreichen eines Minimalwerts nach ca. 100 s folgt ein Widerstandsanstieg. Im Relaxationsbereich zeigt der Widerstandsverlauf für alle Messspannungen ein Überschwingverhalten mit einem Maximalwert bei $t \approx 100$ s. Für eine Messspannung von -200 mV liegt der Minimalwert des Widerstands bei einer Widerstandserniedrigung um den Faktor 1,4. Für eine Messspannung von -800 mV liegt der Minimalwert bei einer Widerstandserniedrigung um den Faktor 2 und bei -1600 mV bei einer Widerstandserniedrigung um den Faktor 3,5. Bis zum Ende des Bereichs B nach 1200 s ist der Widerstand für alle drei Spannungen noch nicht auf seinen Ausgangswert im Polarisationsbereich zurückgegangen.

Zusammenfassung

Die beobachteten Effekte während der Polarisation und der Relaxation sind spannungsabhängig. Die Widerstandsänderungen im Polarisations- und Relaxationsbereich vergrößern sich mit zunehmender Messspannung von -100 mV bis -600 mV. Für den

Schichtbereich S_{12} an der positiven Elektrode geht bei einer Messspannung von -1600 mV die maximale Widerstandserhöhung im Vergleich zu -800 mV zurück und es bildet sich nach dem Maximum ein Terrassenpunkt heraus. Für den mittleren Schichtbereiche S_{23} und den Schichtbereich an der negativen Elektrode S_{34} steigt die maximale Widerstandsänderung mit zunehmender Spannung an. Die Widerstände der einzelnen Schichtbereiche ändern sich um Faktoren von bis zu 4. Das Zeitverhalten der Schichtbereiche S_{23} und S_{34} hängt nicht von der Messspannung ab. Das Zeitverhalten des Schichtbereichs S_{12} ändert sich. Mit zunehmender Messspannung setzt der Widerstandsanstieg im Polarisationsbereich früher ein. Zwischen -800 mV und -1600 mV zeigt sich keine weitere Änderung des Zeitverhaltens

5.3.2 Einfluss der Temperatur

Im folgenden werden die Ergebnisse der Impedanzmessungen im Zeitbereich am Sensor P4 für Schichttemperaturen zwischen 317°C bis 540°C dargestellt. Die Messspannung betrug -800 mV, so dass sich der Bereich S_{12} an der positiven Elektrode und der Bereich S_{34} an der negativen Elektrode befindet. Dargestellt ist jeweils der Widerstand relativ zum Startwert im Polarisationsbereich. Die Messungen wurden an Umgebungsluft mit 22°C und 50% relativer Luftfeuchte durchgeführt. Die Schichttemperatur wurde mit einem Pyrometer (siehe Abschnitt 3.3) gemessen. Temperaturangaben unter 300°C sind mit Hilfe des Heizerwiderstands extrapolierte Werte. Falls möglich wird zur Bestimmung der Zeitkonstanten an Teilbereiche der Widerstandsverläufe folgende Funktion angefüttet:

$$R/R_{norm} = a + b(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (5.6)$$

Für die Schichtbereiche S_{23} und S_{34} (bei negativer Messspannung) ist dies nicht möglich. Daher wird dabei zur Beschreibung des Zeitverhaltens die Zeitspanne angegeben, nach der der jeweilige Wert die Hälfte der maximalen Änderung erreicht hat.

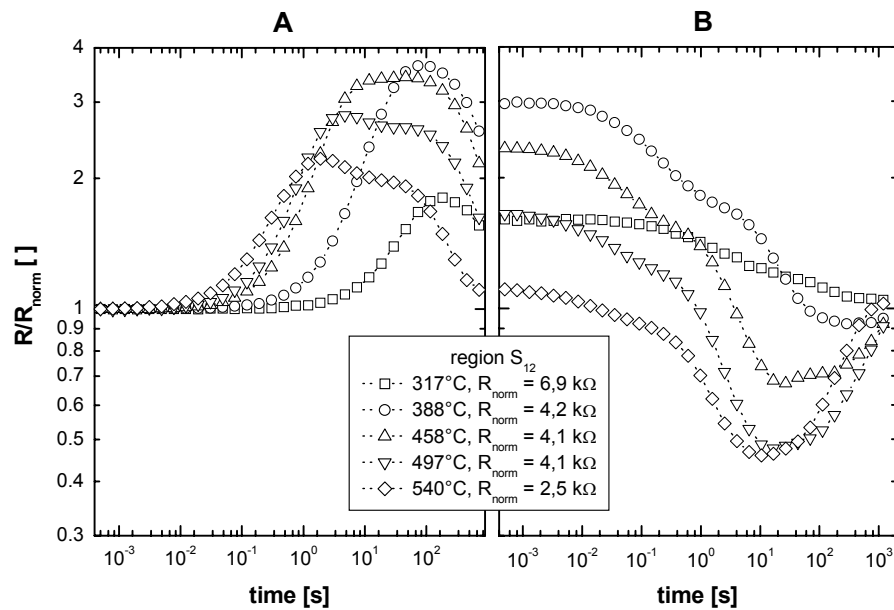


Abbildung 5.42 Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S_{12} des Sensors P4 relativ zum Startwert für Schichttemperaturen zwischen 317°C und 540°C mit $U_M = -800\text{mV}$.

P4 – Schichtbereich S_{12} (Abbildung 5.42)

Während der Polarisation zeigt sich für alle untersuchten Temperaturen ein Überschwingverhalten. Zwischen 317°C und 388°C erhöht sich der Maximalwert der Widerstandszunahme und nimmt dann mit zunehmender Temperatur ab. Bei 497°C und 540°C zeigt sich ein Wendepunkt nach dem Maximum. Die Zeitkonstanten des ersten Widerstandsanstiegs gehen mit zunehmender Temperatur zurück. Bei 317°C erfolgt der Anstieg mit einer Zeitkonstanten von etwa 40s und bei 540°C mit einer Zeitkonstanten von 420 ms. Während der Relaxation zeigt sich bei 317°C im Gegensatz zu höheren Temperaturen kein Unterschwingverhalten.

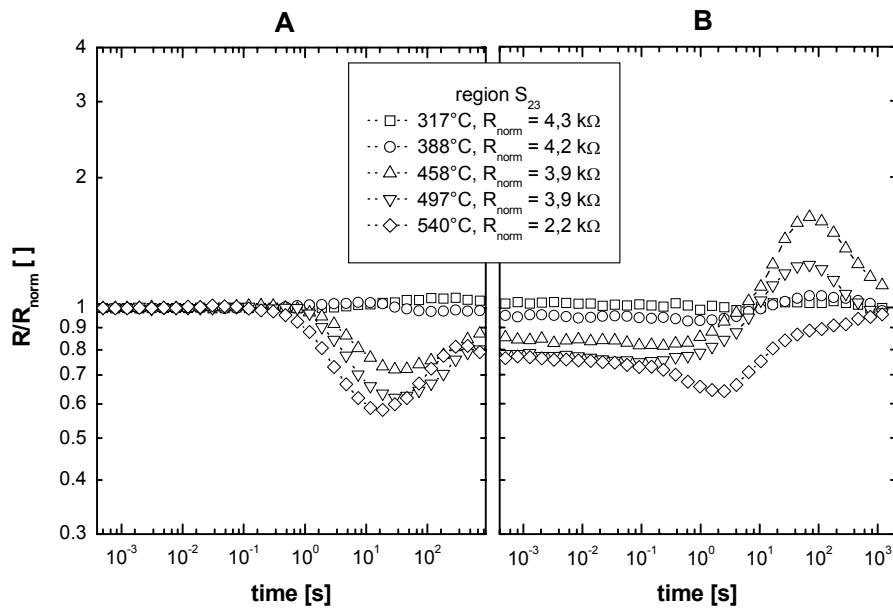


Abbildung 5.43 Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S_{23} des Sensors P4 relativ zum Startwert für Schichttemperaturen zwischen 317°C und 540°C mit $U_M = -800\text{mV}$.

P4 – Schichtbereich S_{23} (Abbildung 5.43)

Für Temperaturen von 317°C und 388°C bleibt der Widerstand im Polarisations- und im Relaxationsbereich konstant. Ab einer Temperatur von 458°C zeigt sich während der Polarisation ein Unterschwingverhalten. Die Widerstandsabnahme im Minimum nimmt mit steigender Temperatur zu und entspricht bei 540°C einem Faktor 1,7. Bei einer Schichttemperatur von 540°C zeigt sich neben dem Minimum bei $t \approx 20 \text{ s}$ ein Maximum bei $t \approx 350 \text{ s}$. Während der Relaxation zeigen die Widerstandsverläufe bei 458°C und 497°C ein Überschwingverhalten. Bei 540°C nimmt der Widerstand zunächst ab und durchläuft dann ein Minimum bei $t \approx 2,5 \text{ s}$. Zwischen 458°C und 540°C geht die Zeitkonstante der Widerstandsabnahme von 4s auf 2s zurück.

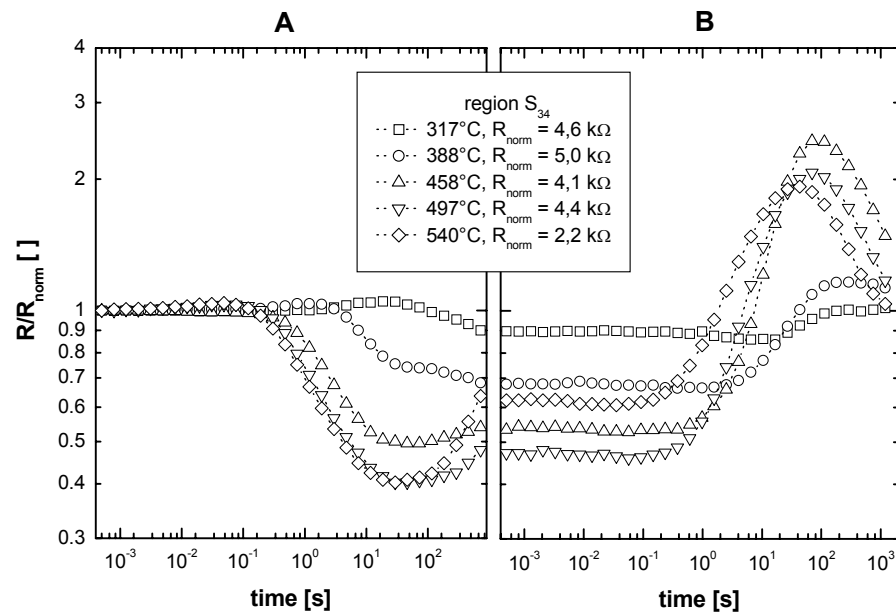


Abbildung 5.44 Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S_{34} des Sensors P4 relativ zum Startwert für Schichttemperaturen zwischen 317°C und 540°C mit $U_M = -800\text{mV}$.

P4 – Schichtbereich S_{34} (Abbildung 5.44)

Für eine Schichttemperatur von 317°C zeigt sich im Polarisationsbereich eine schwache Widerstandsabnahme mit einer Zeitkonstanten von etwa 150s. Mit zunehmender Temperatur bildet sich im betrachteten Zeitbereich ein Minimum heraus und die Zeitkonstanten der Widerstandsänderungen gehen zurück. Bei 540°C liegt die Zeitkonstante bei 1s. Das Überschwingverhalten im Relaxationsbereich ist am ausgeprägtesten für die Temperaturen 458°C und 497°C und geht dann wieder zurück.

5.3.3 Einfluss der Feuchte und des Sauerstoffgehalts

Im folgenden werden die Ergebnisse der Impedanzmessungen im Zeitbereich in Abhängigkeit der relativen Feuchte und des Sauerstoffgehalts dargestellt. Die Messungen wurden an der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Gasmischapparatur durchgeführt. In Abbildung 5.45 bis Abbildung 5.50 ist jeweils der Widerstandsverlauf der einzelnen Schichtbereiche relativ zum Startwert im Polarisationsbereich dargestellt. Die Schichttemperatur des Sensors betrug jeweils 458°C bei einer Messspannung von -800mV . Der Schichtbereich S_{12} liegt an der positiven und Schichtbereich S_{34} an der negativen Elektrode.

P4 – Schichtbereich S₁₂ (Abbildung 5.45 und Abbildung 5.47)

Der Widerstandsverlauf zeigt im Polarisationsbereich für die angebotenen Feuchten von 0% relativer Feuchte bis 80% relativer Feuchte bei 22°C und für Sauerstoffanteile von 21% bis 5% ein Überschwingverhalten. Im Relaxationsbereich zeigt sich durchgehend ein Unterschwingverhalten. In trockener Luft steigt der Widerstand zunächst exponentiell mit einer Zeitkonstanten von 3,5s an. Nach etwa 100s durchläuft der Widerstand ein Maximum entsprechend einer Widerstandserhöhung um den Faktor 3,8. Mit zunehmender Feuchte verringert sich der Maximalwert und liegt bei 80% relativer Feuchte bei einer Widerstandserhöhung entsprechend einem Faktor 2. Die Zeitkonstanten des Anstiegs sinken bei zunehmender Feuchte bis auf einen Wert von 2,8s für 80% relative Feuchte. Der Widerstandsverlauf im Polarisationsbereich zeigt im untersuchten Bereich von 21% O₂ bis 5% O₂ praktisch keine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt.

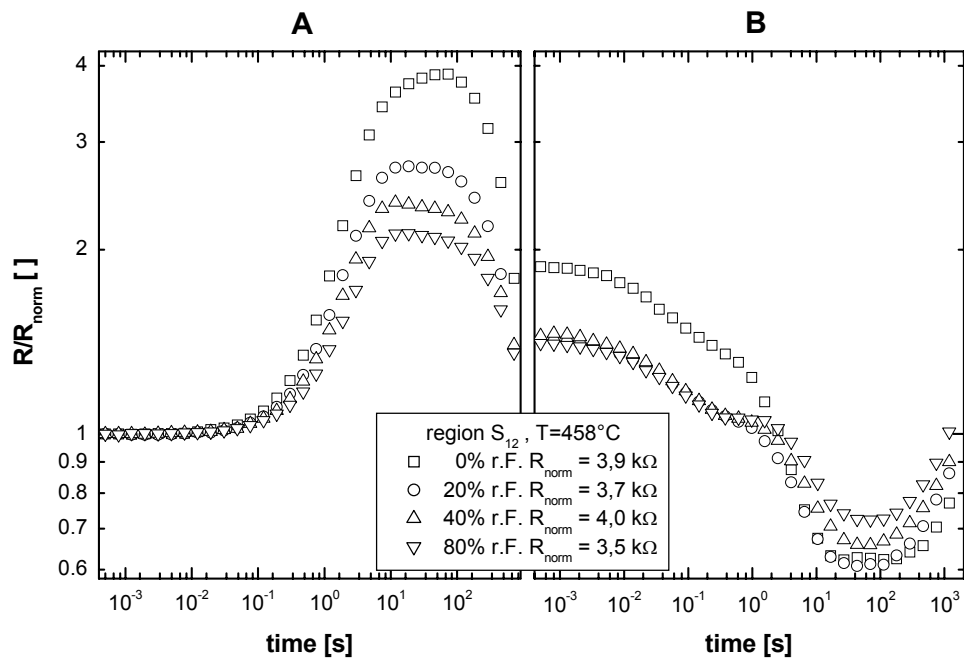


Abbildung 5.45 Feuchteabhängigkeit des Widerstandsverlaufs für den Schichtbereich S_{12} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und die Messspannung -800 mV .

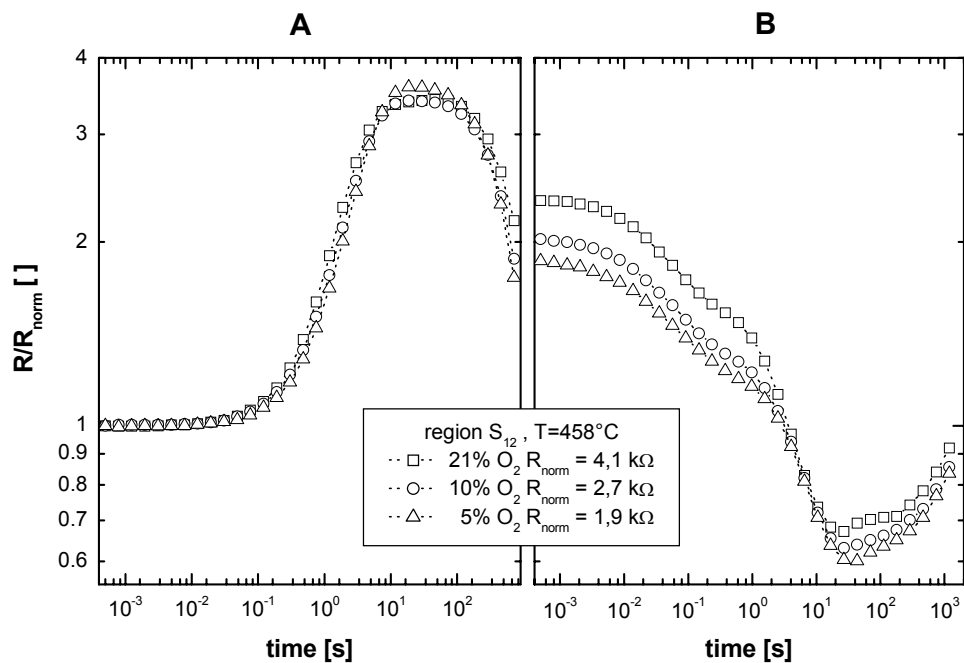


Abbildung 5.46 Widerstandsverlaufs in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts für den Schichtbereich S_{12} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und die Messspannung -800 mV .

P4 – Schichtbereich S_{23} (Abbildung 5.47 und Abbildung 5.48)

Der Widerstandsverlauf zeigt im Polarisationsbereich für die angebotenen Feuchten von 0% relativer Feuchte bis 80% relativer Feuchte bei 22°C und für Sauerstoffanteile von 21% bis 5% ein Unterschwingverhalten. Der Widerstand nimmt zunächst ab und durchläuft bei $t = 100\text{s}$ ein Minimum. In trockener Luft liegt der Widerstand im Minimum etwa 20% tiefer und mit zunehmender Feuchte steigt die Widerstandsabnahme auf Werte von 25% bei 80% relativer Feuchte. Im Relaxationsbereich zeigt sich durchgehend ein Überschwingverhalten. Für trockene Luft ist dieses Verhalten am ausgeprägtesten. Für eine Änderung des Sauerstoffgehalts ergibt sich eine leichte Verringerung der Widerstandsänderungen mit abnehmendem Sauerstoffgehalt. So ergibt sich für einen Sauerstoffgehalt von 21% eine Widerstandsabnahme von 28% gegenüber einem Wert von 23% für einen Sauerstoffgehalt von 5%.

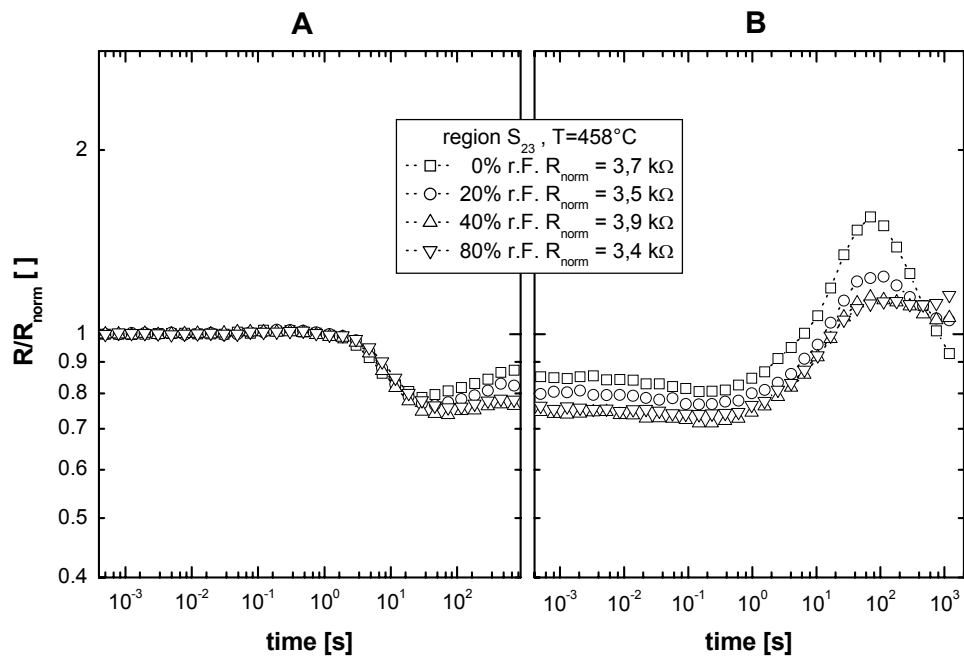


Abbildung 5.47 Feuchteabhängigkeit des Widerstandsverlaufs für den Schichtbereich S_{23} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und die Messspannung -800 mV .

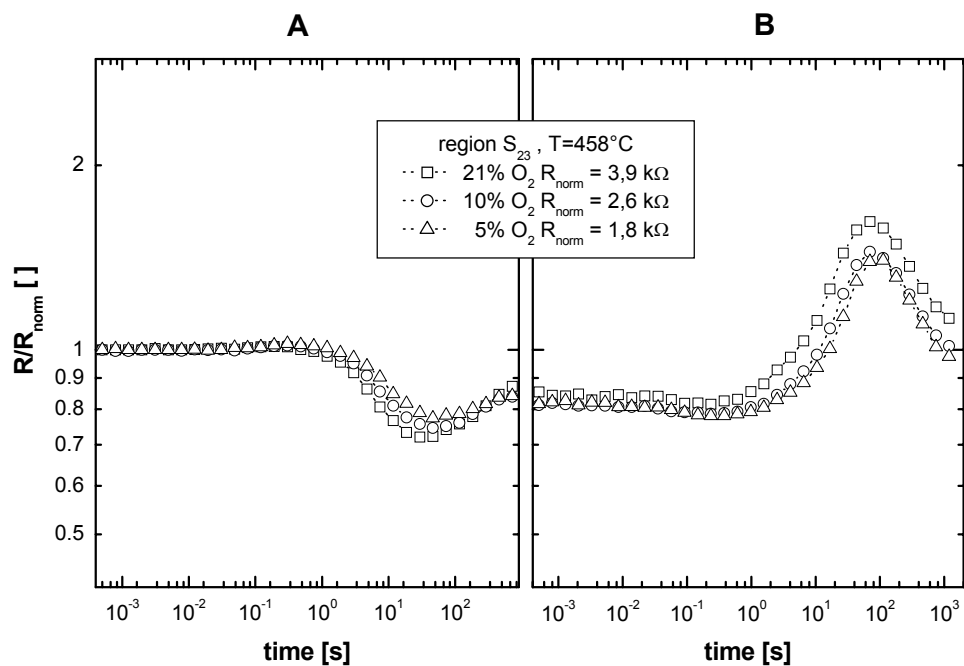


Abbildung 5.48 Widerstandsverlauf in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts für den Schichtbereich S_{23} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und $U_M = -800 \text{ mV}$.

P4 – Schichtbereich S₃₄ (Abbildung 5.49 und Abbildung 5.50)

Der Widerstandsverlauf im Polarisationsbereich zeigt praktisch keine Feuchteabhängigkeit. Der Widerstand nimmt mit Zeitkonstanten im Bereich von 3s bis 4s ab und bleibt nach 100s konstant auf einem Wert entsprechend einer Widerstandsabnahme um 50%. Im Relaxationsbereich zeigt sich durchgehend ein Überschwingverhalten. Bei gleichem Ausgangswert sinkt mit zunehmender Feuchte die Höhe des Maximums bei $t = 100$ s. Für eine Änderung des Sauerstoffgehalts ergibt sich eine leichte Verringerung der Widerstandsänderungen mit abnehmendem Sauerstoffgehalt.

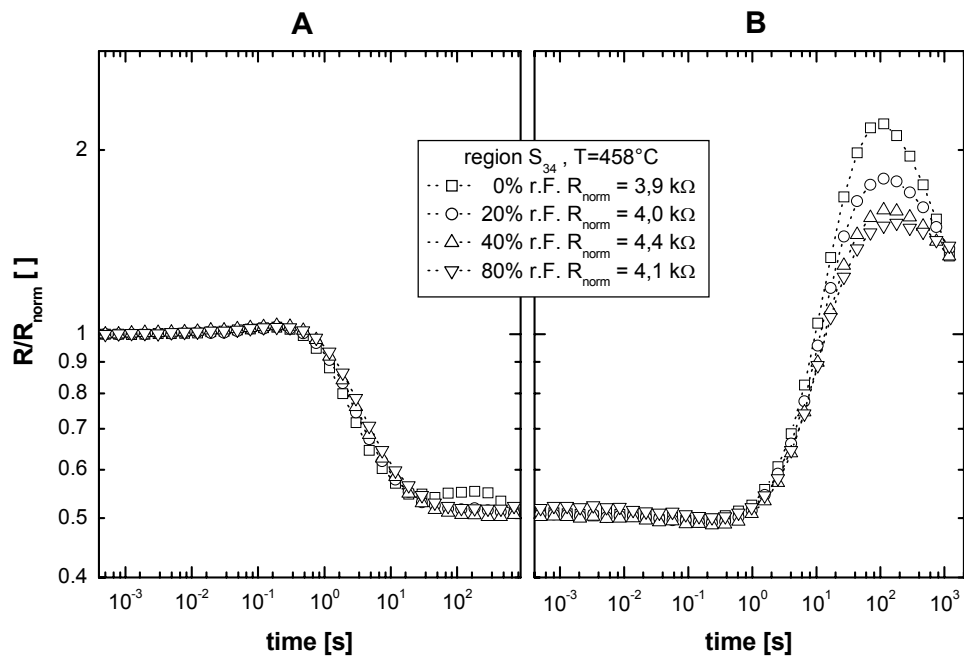


Abbildung 5.49 Feuchteabhängigkeit des Widerstandsverlaufs für den Schichtbereich S_{34} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und die Messspannung -800 mV .

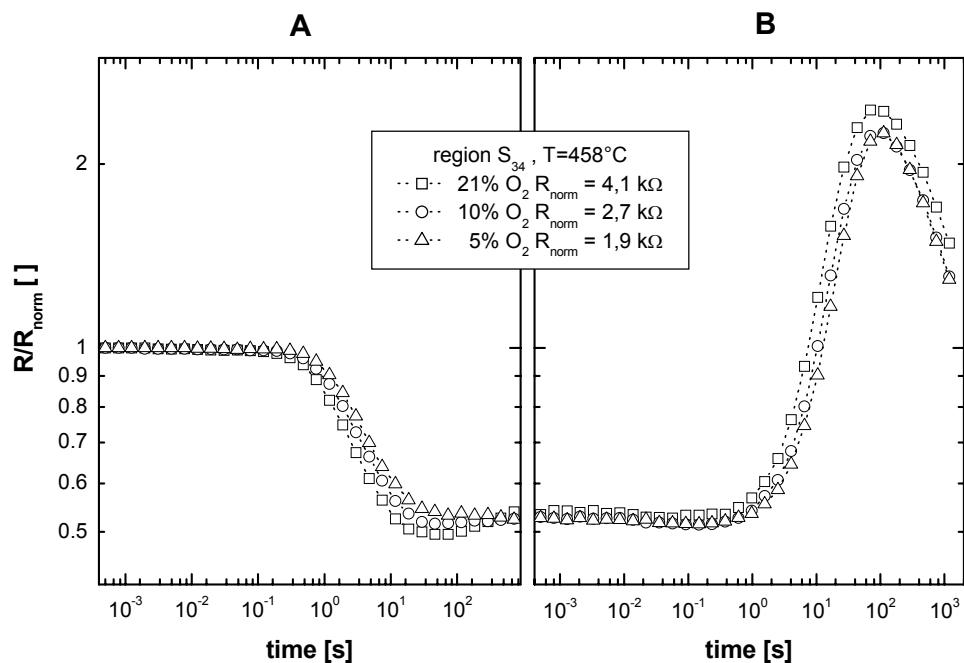


Abbildung 5.50 Widerstandsverlauf in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts für den Schichtbereich S_{34} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und $U_M = -800 \text{ mV}$.

5.3.4 Einfluss von NO_2 – , CO – und Ethanol – Angebot

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Impedanzmessungen im Zeitbereich bei Angeboten von CO , NO_2 und Ethanol dargestellt. In den Abbildungen ist jeweils der Widerstandsverlauf der Schichtbereiche S_{12} und S_{34} relativ zum Startwert im Polarisationsbereich dargestellt. Die Schichttemperatur des Sensors betrug jeweils 381°C bei einer Messspannung von -800 mV . Der Schichtbereich S_{12} liegt an der positiven und der Schichtbereich S_{34} an der negativen Elektrode.

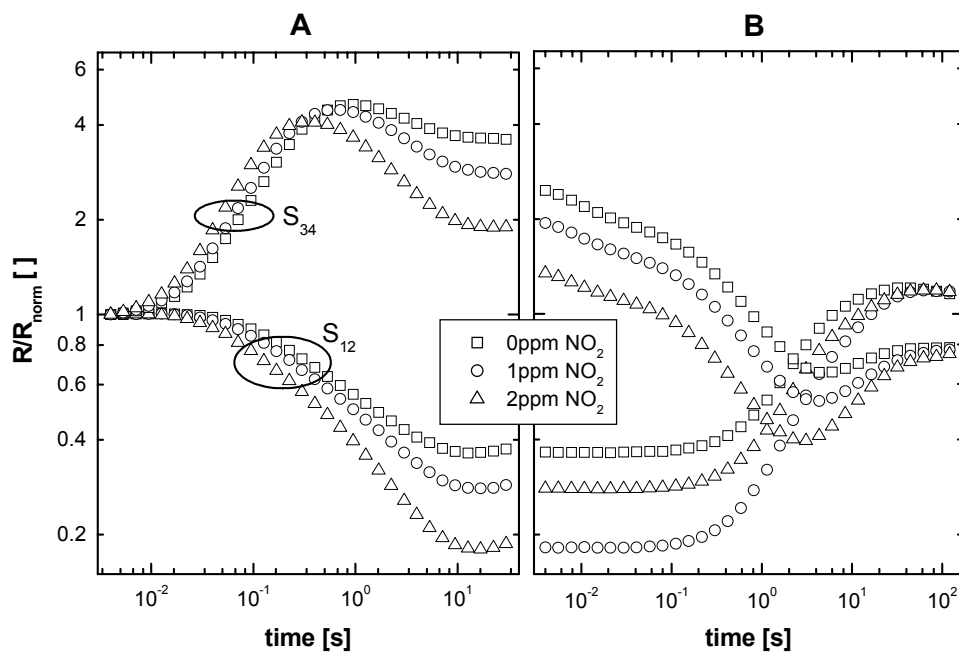


Abbildung 5.51 Widerstandsverlauf relativ zum Startwert für die Schichtbereiche S_{12} und S_{34} des Sensors G4 bei NO_2 - Angebot. Der linke Graph zeigt den Polarisations- und der rechte Graph den Relaxationsbereich. Die Schichttemperatur betrug 381°C und die Messspannung 800 mV .

G4 – Schichtbereich S₁₂ : NO₂ – Angebot (Abbildung 5.51)

Im Polarisationsbereich zeigt sich für 0ppm, 1ppm und 2ppm NO₂ ein schwach ausgeprägtes Unterschwingverhalten des Widerstands. Die Zeitkonstanten für die Widerstandsabnahme liegen im Bereich von 500ms. Nach dem Durchlaufen eines Minimums steigt der Widerstand bis zum Ende des Polarisationsbereichs leicht an. Ohne NO₂ liegt der Wert des relativen Widerstands im Minimum bei 0,36 entsprechend einer Widerstandsabnahme um den Faktor 2,8. Mit steigender NO₂ Konzentration verringert sich der Wert im Minimum auf 0,18 für 2ppm NO₂ entsprechend einer Widerstandsabnahme um den Faktor 5,6. Im Relaxationsbereich zeigt sich ein schwach ausgeprägtes mit zunehmender NO₂ Konzentration abnehmendes Überschwingverhalten.

G4 – Schichtbereich S₃₄ : NO₂ – Angebot (Abbildung 5.51)

Im Polarisationsbereich zeigt sich für 0ppm, 1ppm und 2ppm NO₂ ein Überschwingverhalten des Widerstands. Die Zeitkonstanten für den Widerstandsanstieg liegen im Bereich von 100ms. Der Widerstandsabfall nach durchlaufen des Maximums nimmt mit steigender NO₂ Konzentration zu. Ohne NO₂ fällt der relative Widerstand von 4,7 im Maximum auf einen Wert von 3,6 am Ende des Polarisationsbereichs. Für 2ppm NO₂ liegen die Werte bei 4,2 im Maximum und 1,9 am Ende. Mit steigender NO₂ Konzentration zeigt sich im Relaxationsbereich ein ausgeprägteres Unterschwingverhalten.

G4 – Schichtbereich S_{12} : CO – Angebot (Abbildung 5.52)

Im Polarisationsbereich zeigt sich für 0ppm, 40ppm und 80ppm CO ein schwach ausgeprägtes Unterschwingverhalten des Widerstands. Die Zeitkonstanten für die Widerstandsabnahme liegen im Bereich von 500ms. Ohne CO liegt der Wert des relativen Widerstands im Minimum bei 0,39 entsprechend einer Widerstandsabnahme um den Faktor 2,6. Für CO Konzentrationen von 40ppm und 80ppm verringert sich der Wert im Minimum auf 0,44 entsprechend einer Widerstandsabnahme um den Faktor 2,3. Im Relaxationsbereich zeigt sich ein schwach ausgeprägtes von der CO Konzentration unabhängiges Überschwingverhalten.

G4 – Schichtbereich S_{34} : CO – Angebot (Abbildung 5.52)

Im Polarisationsbereich zeigt sich für CO Konzentrationen von 0ppm, 40ppm und 80ppm ein Überschwingverhalten des Widerstands. Die Zeitkonstanten für den Widerstandsanstieg liegen im Bereich von 100ms. Unabhängig von der CO Konzentration ergibt sich im Maximum eine Widerstandszunahme um den Faktor 4,7. Im Relaxationsbereich zeigt sich unabhängig von der CO Konzentration ein leichtes Unterschwingverhalten.

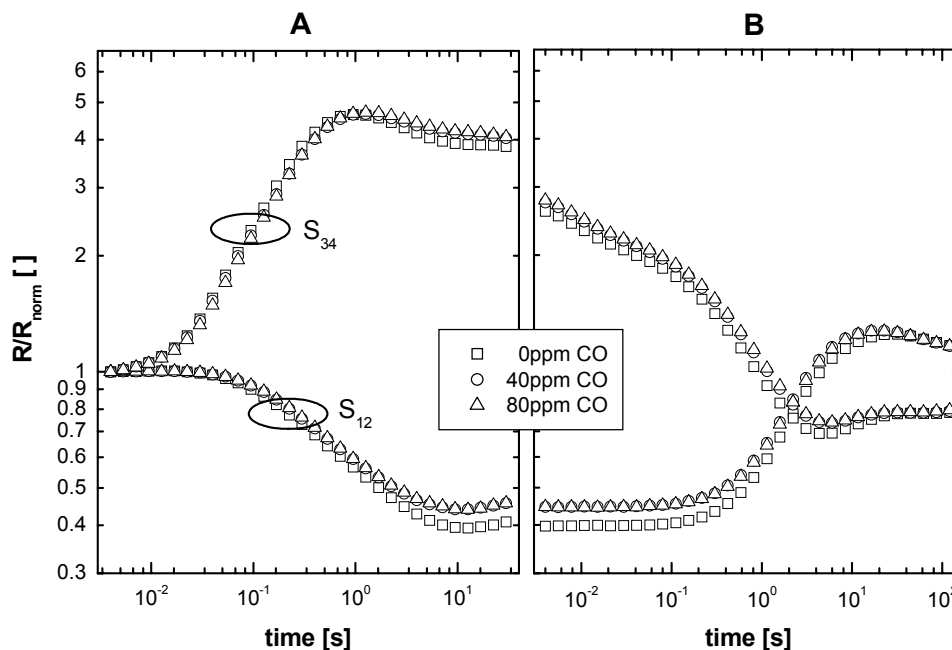


Abbildung 5.52 Widerstandsverlauf relativ zum Startwert für die Schichtbereiche S_{12} und S_{34} des Sensors G4 bei CO - Angebot. Der linke Graph zeigt den Polarisationsbereich und der rechte Graph den Relaxationsbereich. Die Schichttemperatur betrug 381°C und die Messspannung 800 mV.

G4 – Schichtbereich S₁₂ : Ethanol – Angebot (Abbildung 5.53)

Im Polarisationsbereich zeigt sich bei 0ppm Ethanol ein schwach ausgeprägtes Unterschwingverhalten des Widerstands mit einer Widerstandsabnahme im Minimum um einen Faktor 2. Bei Angeboten von 10ppm und 20ppm Ethanol zeigt sich ein monoton fallender Widerstandsverlauf. Im Bereich von $t = 5s$ bildet sich ein zusätzlicher Wendepunkt aus. Die Faktoren der maximalen Widerstandsabnahme verringern sich im betrachteten Zeitbereich mit zunehmender Ethanolkonzentration und liegen für 10ppm Ethanol bei 1,7 und für 20ppm Ethanol bei 1,6. Die Zeitkonstanten der Widerstandsabnahme bis zum Minimum bzw. bis zum zweiten Wendepunkt liegen für alle drei Messkurven im Bereich von 300ms bis 500ms. Im Relaxationsbereich zeigt sich für alle drei Messkurven ein Überschwingverhalten. Bei unterschiedlichen Startwerten laufen die Messkurven bis zum Ende des Messspannungsprofilbereichs B bei $t = 120s$ auf einen gemeinsamen Wert zusammen.

G4 – Schichtbereich S₃₄ : Ethanol – Angebot (Abbildung 5.53)

Im Polarisationsbereich zeigt sich für 0ppm, 10ppm und 20ppm Ethanol ein Überschwingverhalten des Widerstands. Mit zunehmender Ethanolkonzentration sinkt der maximale Widerstandsanstieg. Für 0ppm liegt der Wert bei einem Faktor 5,6, für 10ppm bei 5,5 und bei 20ppm bei 5. Die Zeitkonstanten des Widerstandsanstiegs (exponentieller fit) steigen mit zunehmender Ethanolkonzentration von 340ms für 0ppm auf 556ms für 20ppm. Im Relaxationsbereich zeigt sich mit Ethanolangebot eine langsamere Widerstandsabnahme.

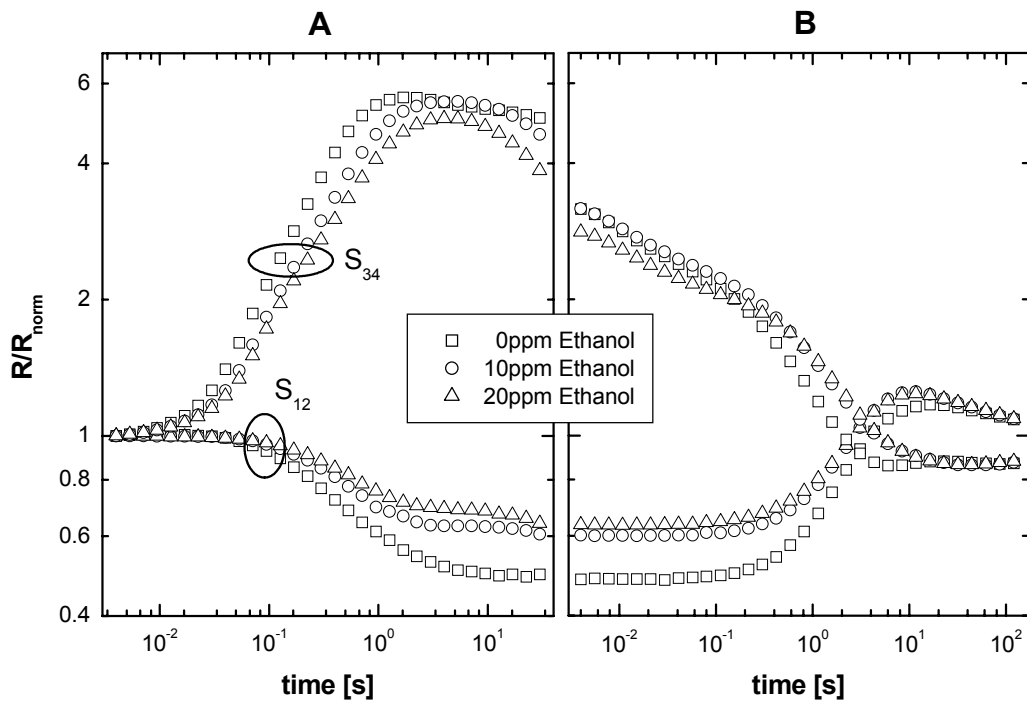


Abbildung 5.53 Widerstandsverlauf relativ zum Startwert für die Schichtbereiche S_{12} und S_{34} des Sensors G4 bei Ethanol - Angebot. Der linke Graph zeigt den Polarisationsbereich und der rechte Graph den Relaxationsbereich. Die Schichttemperatur betrug 381°C und die Messspannung 800 mV.

5.3.5 Impedanzmessung im Zeitbereich mit Temperatursprung

Um die Zeitabhängigkeit der bei den Messungen zur Sensorkonditionierung (siehe Abschnitt 5.3.5) aufgetretenen Effekte genauer zu untersuchen, wurde ein Spannungs-Temperatur-Messprofil (UTM) durchgeführt (Abbildung 5.54). Vor und nach dem Durchlaufen des UTM wird im Temperaturbereich zwischen 200°C und 300°C über temperaturzyklische Messungen die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit gemessen. Bevor das UTM gestartet wird, wird der Sensor 3 Stunden auf 456°C betrieben. Das UTM selbst gliedert sich in drei Bereiche:

Bereich A

Bei einer Temperatur von 456°C wird an den Sensor eine konstante Messspannung von $U_M=800$ mV angelegt. Die Spannungen an den Mittelelektroden E2 und E3 sowie der Sensorstrom werden mit logarithmischer Zeitbasis gemessen. Der Bereich A des UTM entspricht dem Polarisationsbereich der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Impedanzmessung im Zeitbereich.

Bereich B

Bei konstant gehaltener Messspannung von $U_M = 800$ mV wird die Temperatur des Sensors von 456°C auf 300°C gesenkt. Währenddessen wird wie in A mit logarithmischer Zeitbasis der Sensorstrom und die Spannung an den Mittelelektroden gemessen.

Bereich C

Bei konstanter Sensortemperatur von 300°C werden der Sensorstrom und die Spannungen an den Mittelelektroden mit Spannungspeaks von 800 mV und 500 μ s Dauer gemessen. Der Bereich C des UTM entspricht dem Relaxationsbereich der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Impedanzmessung im Zeitbereich.

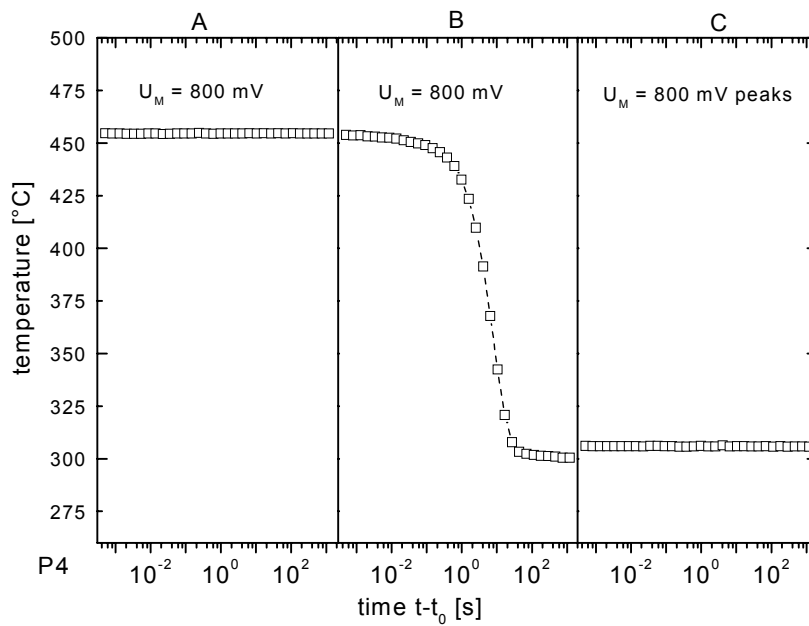


Abbildung 5.54 Temperaturverlauf und Messspannung U_M der drei Bereiche A, B und C des U-T-Messprofils (UTM)

In Abbildung 5.55 ist der zeitliche Verlauf der Widerstände der Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} während des UTM dargestellt. Die Messung wurde am Gasmischer mit einem Fluss von 250ml/min trockener synthetischer Luft durchgeführt. Der Schichtbereich S_{34} grenzt an die positive Elektrode und der Schichtbereich S_{12} an die negative Elektrode. Im Bereich A zeigt sich ein Überschwingverhalten des Widerstands R_{34} mit einer maximalen Widerstandsänderung um den Faktor 2,2 bei $t \approx 100$ s. Die Widerstände R_{12} und R_{23} zeigen ein Unterschwingen mit maximalen Widerstandserniedrigungen um den Faktor 1,7 bzw. 1,2 ebenfalls bei $t \approx 100$ s. Im Bereich B ist der qualitative Verlauf der drei Schichtbereiche gleich. Mit sinkender Temperatur nimmt der Widerstand zunächst zu, durchläuft ein Maximum, fällt danach und durchläuft ein Minimum und steigt dann bei konstanter Temperatur bis zum Ende der Messung leicht an. Quantitativ unterscheiden sich die drei Bereiche jedoch. Das Maximum und Minimum des Schichtbereichs S_{34} liegt zeitlich um einen Faktor 2 früher als für den Schichtbereich S_{12} . Der Widerstand R_{34} fällt im Bereich B von anfangs 3,8 k Ω auf 2,8 k Ω am Ende bei $t = 1200$ s, wohingegen der Widerstand R_{12} von 1,8 k Ω auf 3,2 k Ω ansteigt. Im Bereich C bleiben die Widerstände bis zu $t = 10$ s konstant. Nachfolgend steigen die Werte von R_{12} und R_{23} leicht an. Am Ende des Bereichs C ergeben sich für die drei Schichtbereiche Widerstände von $R_{12} = 4$ k Ω , $R_{23} = 3$ k Ω und $R_{34} = 2,7$ k Ω .

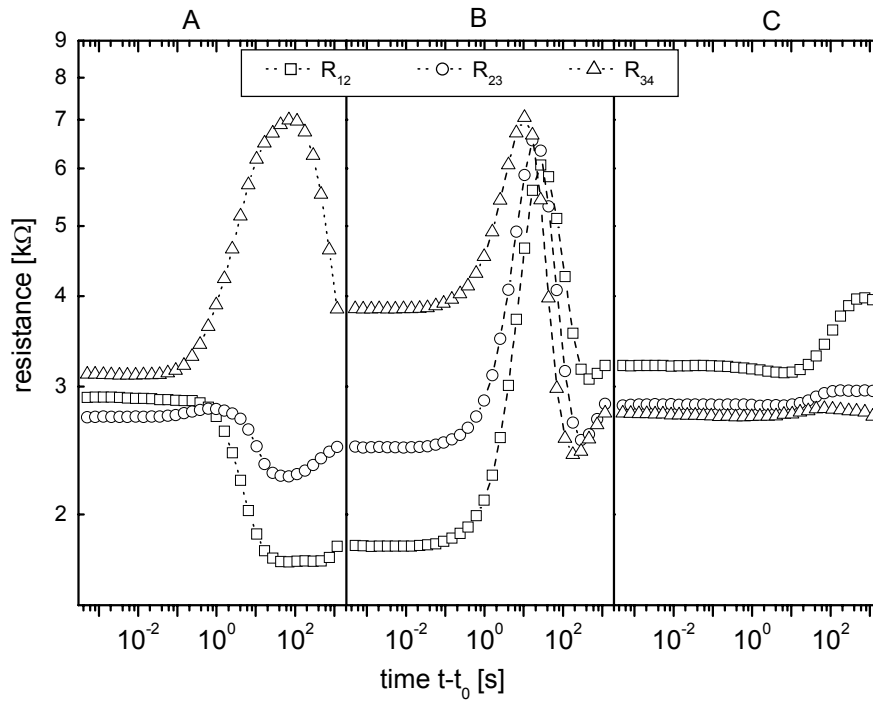


Abbildung 5.55 Verlauf der Widerstände der Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} des Sensors P4 während des U-T-Messprofils

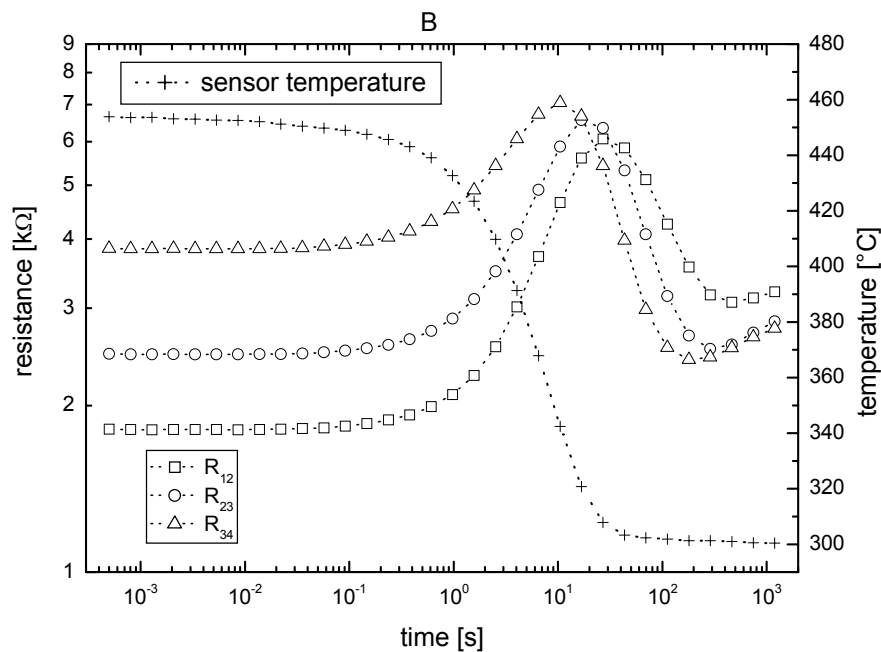


Abbildung 5.56 Widerstands- und Temperaturverlauf im Bereich B des U-T-Messprofils

In Abbildung 5.57 sind die Ergebnisse der temperaturzyklischen Messungen vor und in Abbildung 5.58 nach Durchlaufen des UTM dargestellt. Die Periodendauer betrug 100s und

die Leitwerte wurden jeweils mit einer peakförmigen Messspannung von 800 mV gemessen. Die Abbildungen zeigen jeweils den natürlichen Logarithmus des Schichtleitwerts in Abhängigkeit der reziproken Temperatur. Unmittelbar davor ergibt sich für die drei Schichtbereiche jeweils eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit mit einer Aktivierungsenergie von 0,29 eV. Die Widerstände bzw. Leitwerte unterscheiden sich um etwa 10%. 14 Stunden nach Durchlaufen des UTM ergibt sich ebenfalls ein thermisch aktiviertes Verhalten der Leitfähigkeit mit einer leicht erhöhten Aktivierungsenergie von 0,3 eV. Bei annähernd gleicher Aktivierungsenergie liegt der Leitwert des Schichtbereichs S_{12} jedoch um einen Faktor 1,7 niedriger als der Leitwert des Schichtbereichs S_{34} .

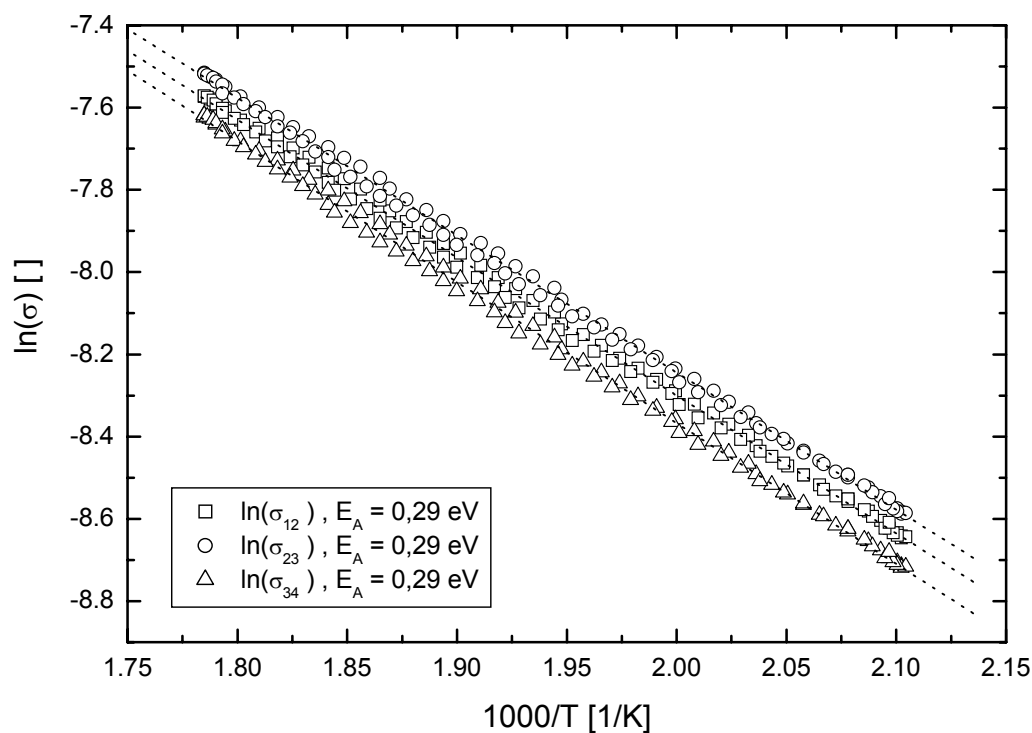


Abbildung 5.57 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zwischen 200°C und 300°C vor Durchlaufen des oben beschriebenen U-T-Messprofils. Die Aktivierungsenergien sind aus der Steigung des linearen Fits der jeweiligen Messpunkte berechnet.

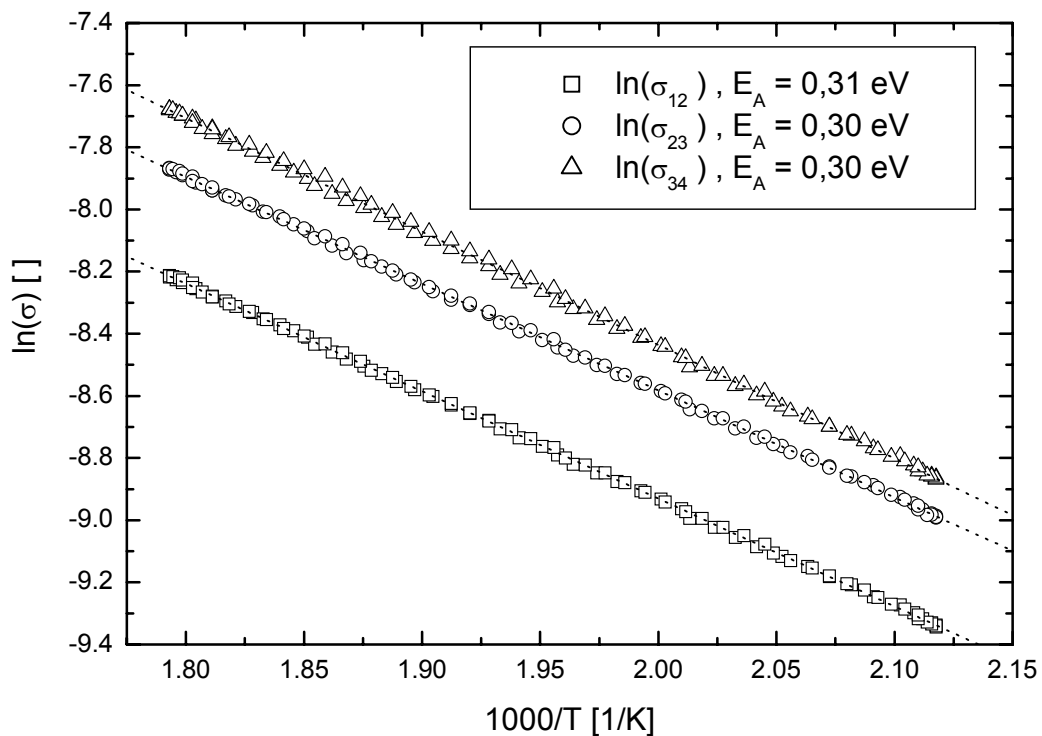


Abbildung 5.58 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zwischen 200°C und 300°C 14 Stunden nach Durchlaufen des oben beschriebenen U-T-Messprofils. Die Aktivierungsenergien sind aus der Steigung des lineares Fits der jeweiligen Messpunkte berechnet.

Zum „homogenisieren“ des Sensors wurde der Sensor 17 Stunden nach dem UTM wieder auf 456°C aufgeheizt. Währenddessen wurden die Leitwerte mit Spannungspicks von 800 mV gemessen. In Abbildung 5.59 sind die Sensortemperatur und die Schichtleitwerte während des Ausheizprogramms dargestellt. Wie auch in Abbildung 5.9 zeigt sich für die drei Schichtbereiche mit steigender Temperatur zunächst ein Anstieg des Leitwerts. Nach einem Maximum fallen die Leitwerte mit Zeitkonstanten im Bereich von 40s ab. Der Schichtbereich S_{23} bleibt nach $t \approx 500s$ konstant. Der Schichtbereich S_{34} hat bis zu $t \approx 100s$ den gleichen Verlauf wie der Schichtbereich S_{23} . Danach schwächt sich die Leitwertabnahme ab. Der Schichtbereich S_{12} zeigt nach dem Maximum ein Unterschwingverhalten mit einem Minimum bei $t \approx 700s$. Bis zum Ende des Ausheizprogramms bei $t \approx 6000s$ laufen die Schichtleitwerte auf einen Wert von jeweils ca. 0,26 mS zusammen.

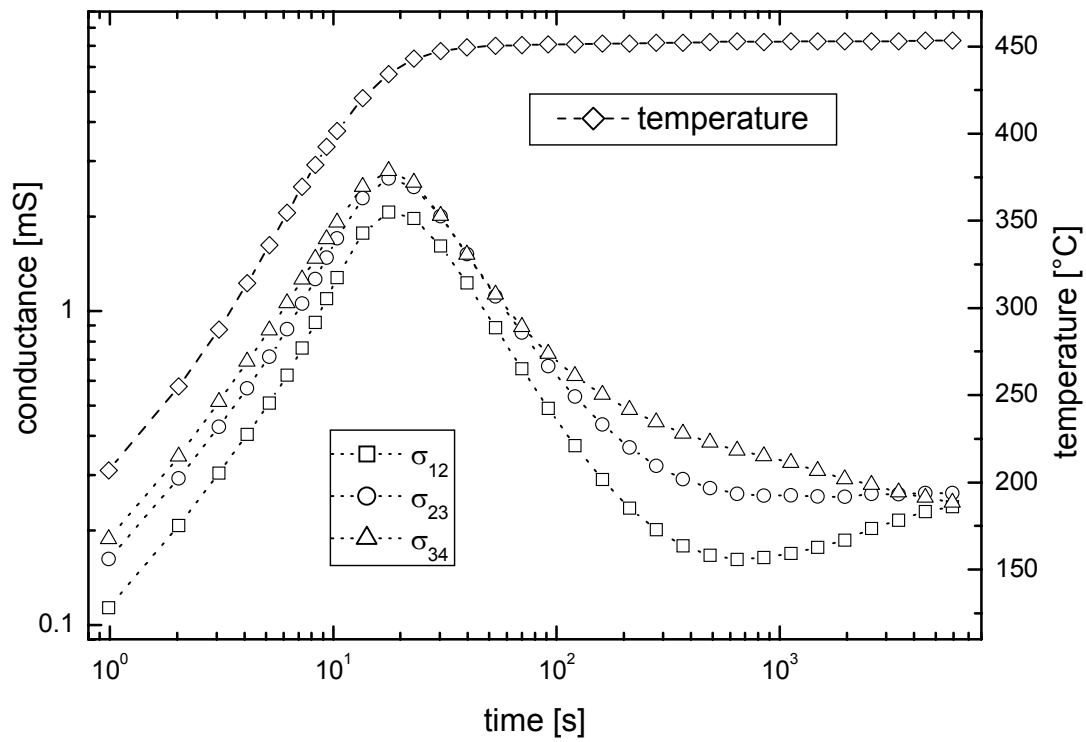


Abbildung 5.59 Verlauf der Schichtleitwerte σ_{12} , σ_{23} und σ_{34} des Sensors P4 bei einem Temperaturwechsel von 200°C auf 450°C. Diese Messung wurde 17 Stunden nach Durchlaufen des U-T-Messprofils durchgeführt.

5.4 Spannungszyklische Messungen

Im folgenden werden die Ergebnisse der Messung mit zyklisch variierender Messspannung dargestellt. Ziel der Auswertung war es, durch geeignete Verrechnung der Messwerte innerhalb des Spannungszyklus, Signale zu generieren, die unterschiedliche Empfindlichkeiten auf die verschiedenen Gasangebote aufweisen.

Während der Messung wurden jeweils die Messspannungsprofilbereiche A und B der Impedanzmessung im Zeitbereich (siehe Abbildung 5.26 und Abbildung 5.60) zyklisch durchlaufen. Mit einer Länge von 30 s für die Polarisationsbereiche A(+ U_m) und A(- U_m) und einer Länge von 120s für die Relaxationsbereiche B(+ U_m) und B(- U_m) ergibt sich eine Periodendauer von 5 min. Die Sensoransteuerung und Datenaufnahme erfolgte mit dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen System. Die explorative Datenanalyse erfolgte mit dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Programm *InAlo*. Die Sensitivitäten der berechneten Signale wurden gemäß Gleichung (5.2) und (5.3) berechnet.

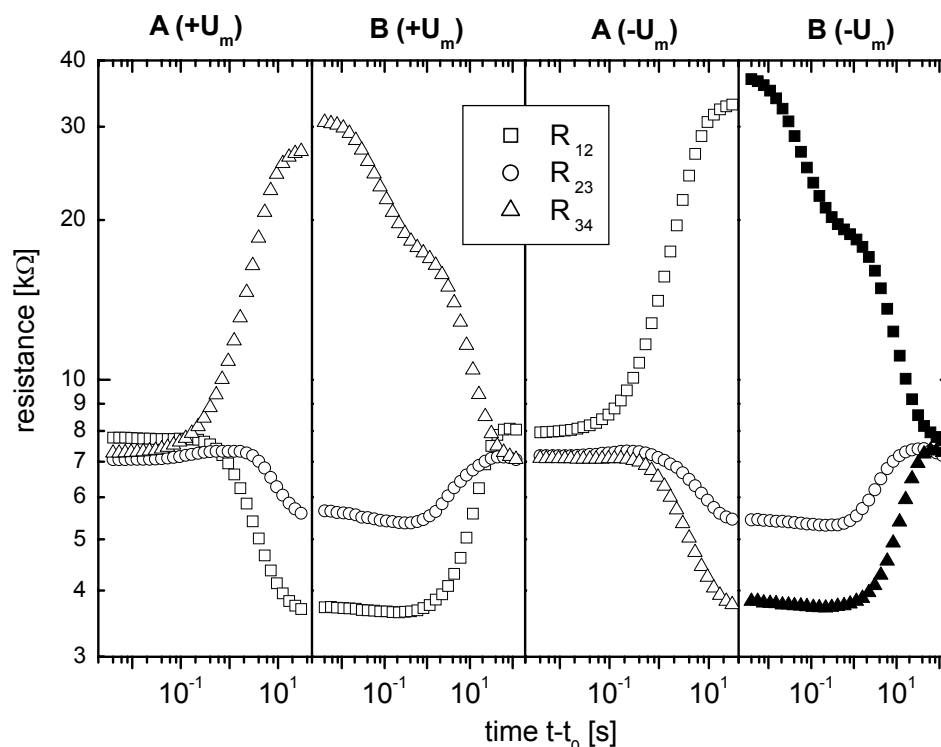


Abbildung 5.60 Verlauf des Widerstands der Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} des Sensors P4 während eines Messspannungszyklus mit $U_M = 800$ mV und einer Temperatur von 385°C . Die Zeit t_0 bezieht sich auf die Startzeit des jeweiligen Messspannungsprofilbereichs.

In Abbildung 5.61 ist der Widerstand der Schichtbereich S_{12} und S_{34} bei einem Angebot von NO_2 und CO dargestellt. Die Schichttemperatur von 385°C ist so gewählt, dass einerseits der Sensor noch empfindlich auf NO_2 ist und andererseits die Zeitkonstanten der Polarisierungseffekte (siehe Abschnitt 5.1.5 und Abschnitt 5.3.2) mit vertretbarem zeitlichem Umfang messbar sind. Die in den Graphen dargestellten Widerstandswerte sind jeweils die Werte zu Beginn des Messspannungszyklus. Der Widerstand zeigt in beiden Schichtbereichen einen Anstieg bei NO_2 – Angebot und einen Abfall bei CO – und Feuchteangebot. Es zeigen sich kaum Unterschiede im Verhalten der beiden Schichtbereiche. Die Tabelle 5.8 gibt einen Überblick über die Sensitivitäten berechnet nach Gleichung (5.2) bzw. (5.3). Als Grundwiderstand R_0 wird der Wert kurz vor dem jeweiligen Gasangebot und als Signal R_G der Widerstand kurz vor Ende des Gasangebots verwendet. Für die Gasgemische ab $t = 160\text{min}$ wird als Grundwert jeweils der Wert vor dem ersten CO Angebot bei $t = 130\text{min}$ genommen. Negative Sensitivitäten zeigen eine Erniedrigung und positive eine Erhöhung des Signalbetrags an. Die relative Sensitivität gibt den Quotienten aus den jeweiligen Sensitivitäten und der Sensitivität auf eine Änderung von 50% rel. Feuchte auf 90% rel. Feuchte an. Negative Werte zeigen dabei gegenläufige Signale an. Die relative Sensitivität dient als Maß für die Unterdrückung von Querempfindlichkeiten – in diesem Fall für die Feuchtequerempfindlichkeit.

Gasangebot	Sensitivität S_{12}	Sensitivität S_{34}	rel. Sens. $S / S_{r.F. = 90\%}$
90% rel. Feuchte	-0,14	-0,13	1
10% rel. Feuchte	0,32	0,29	-2,3
40 ppm CO	-0,13	-0,12	0,9
40 ppm CO + 1 ppm NO_2	0,68	0,70	-4,9
40 ppm CO + 2 ppm NO_2	2,19	2,24	-16
80 ppm CO	-0,18	-0,17	1,3

Tabelle 5.8

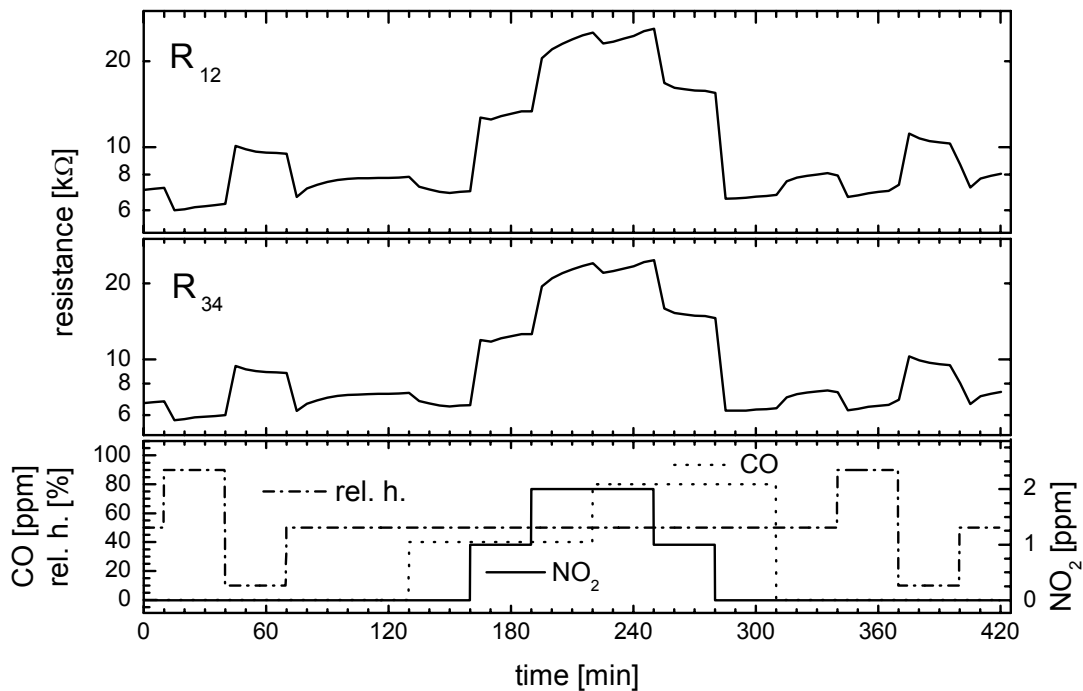


Abbildung 5.61 Sensorverhalten des Sensors P4 bei Angebot von NO_2 und CO sowie Gemischen der beiden Gase. Am Anfang und am Ende der Messung erfolgt eine Feuchteänderung. Die jeweiligen Gaskonzentrationen sind im untersten Graph dargestellt. Die beiden oberen Graphen zeigen den Widerstand der Schichtbereiche S_{12} und S_{34} . Die Schichttemperatur betrug 385°C und die Messspannung 800mV .

In Abbildung 5.62 sind die Signale zweier Auswerteverfahren dargestellt. Sie wurden durch eine explorative Datenanalyse mit Hilfe des Programms *InAlo* entwickelt. Ziel war es, aus dem zeitlichen Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche Signale zu errechnen, die eine Unterscheidung des CO – und des NO_2 – Signals auch in Gasmischungen ermöglicht. Dazu wurden zwei Signale gesucht, die jeweils ein unterschiedliches Verhältnis der CO – zu NO_2 – Empfindlichkeit aufweisen. Als optimales Signalpaar erwies sich die relative Steigung des Widerstands der Schichtbereiche S_{12} und S_{34} zwischen den Punkten 96 und 127 im Messspannungszyklus (in Abbildung 5.60 schwarz markierte Punkte). Die Berechnung der relativen Steigung (rel. slope) ist in Abschnitt 4.2 beschrieben. Analog zu Tabelle 5.8 sind in Tabelle 5.9 die Sensitivitäten der berechneten Signale aufgeführt. Es zeigt sich, dass das Signal 2 für CO und NO_2 in die gleiche Richtung zeigt, wohingegen das Signal 1 gegenläufige Signale zeigt. Dieses Verhalten zeigt sich auch im Gemisch (siehe Abbildung 5.62 bei $t = 220\text{min}$). Daher bilden die beiden Signale für CO und NO_2 ein linear unabhängiges Signalpaar.

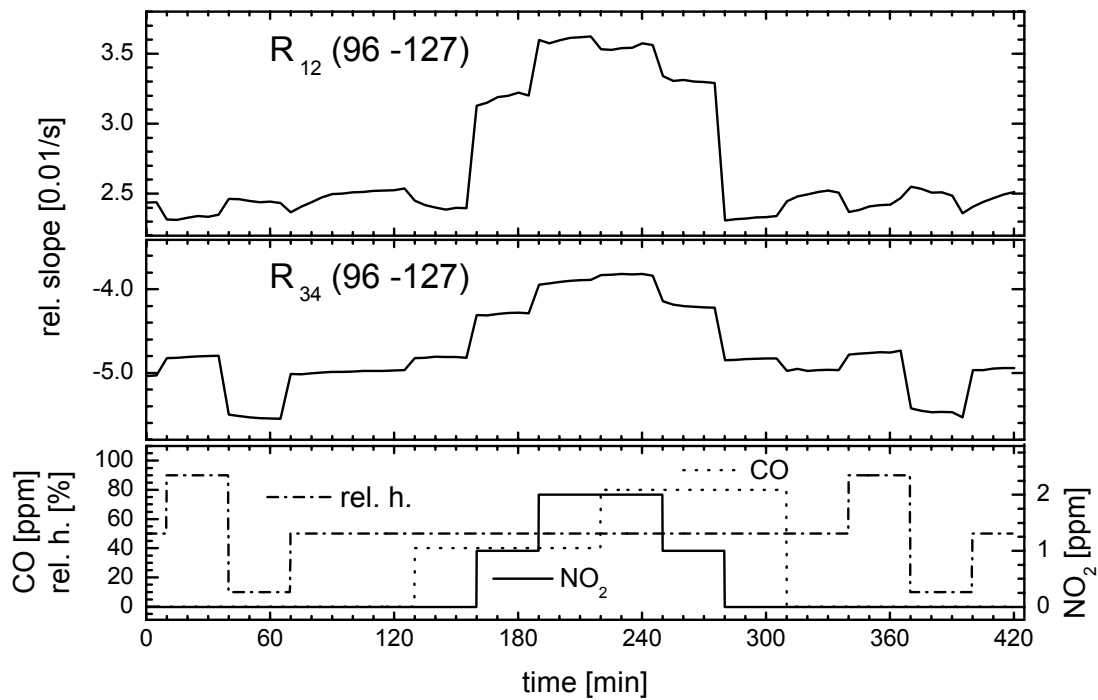


Abbildung 5.62 Aus dem zeitlichen Verlauf des Widerstands errechnete Signale des Sensors P4 bei einem Angebot von NO₂, CO und Gemischen der beiden Gase. Am Anfang und am Ende der Messung erfolgt eine Feuchteänderung. Die Gaskonzentrationen sind im untersten Graph dargestellt. Die Schichttemperatur betrug 385°C und die Messspannung 800mV.

Gasangebot	Sensitivität Signal 1	Sensitivität Signal 2
90% rel. Feuchte	-0,04	-0,10
10% rel. Feuchte	0,00	0,05
40 ppm CO	-0,06	-0,03
40 ppm CO + 1 ppm NO ₂	0,26	-0,16
40 ppm CO + 2 ppm NO ₂	0,43	-0,28
80 ppm CO	-0,08	-0,03

Tabelle 5.9

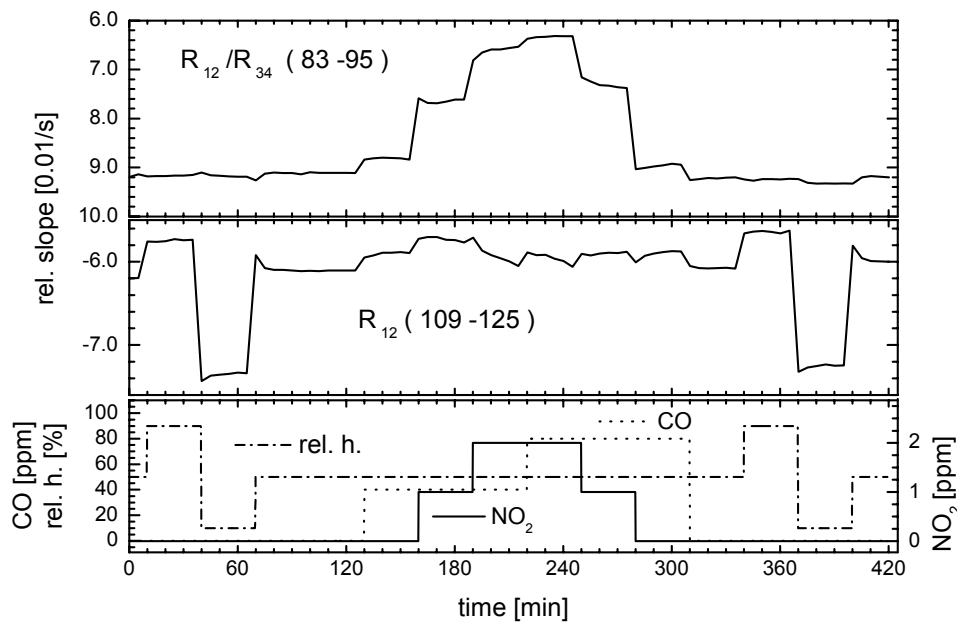


Abbildung 5.63 Aus dem zeitlichen Verlauf des Widerstands errechnete Signale des Sensors P4 bei einem Angebot von NO_2 und CO und Gemischen der beiden Gase. Am Anfang und am Ende der Messung erfolgt eine Feuchteänderung. Die jeweiligen Gaskonzentrationen sind im untersten Graph dargestellt. Die Schichttemperatur betrug 385°C und Messspannung 800mV .

In Abbildung 5.63 sind zwei weitere aus dem zeitlichen Verlauf der Widerstände berechnete Signale dargestellt. Die Signale wurden ebenfalls mit Hilfe des Programms *InAlo* generiert. Ziel war es, die Feuchteempfindlichkeit zu reduzieren. Als Ausgangswerte für die Signalgeneration im Programm *InAlo* wurde für das Signal 1 der Quotient aus dem Widerstand des Schichtbereichs S_{12} und dem Widerstand des Schichtbereichs S_{34} verwendet. Für das Signal 2 wurde der Widerstand des Schichtbereichs S_{34} verwendet. Der obere Graph zeigt die relative Steigung des Quotienten zwischen den Punkten 83 und 95 im Messspannungszyklus. Gegenüber dem Widerstandssignal (Abbildung 5.61) zeigt dieses Signal eine deutliche Reduzierung der Feuchteempfindlichkeit im Vergleich zur NO_2 – Empfindlichkeit. Die Sensitivität auf 2 ppm NO_2 und 40 ppm CO liegt um einen Faktor 39 höher als die Sensitivität auf eine Feuchteänderung von $50\% \text{ r.F.}$ auf $10\% \text{ r.F.}$ Im Unterschied zum Sensorwiderstand gehen die Änderungen des berechneten Signals für CO und NO_2 in die gleiche Richtung. Im mittleren Graph ist die relative Steigung des Widerstands R_{12} zwischen den Punkten 109 und 125 im Messspannungszyklus dargestellt. Diese Art der Verrechnung zeigt eine deutliche Erhöhung der Feuchteempfindlichkeit im Vergleich zur NO_2 – Empfindlichkeit.

Tabelle 5.10 gibt einen Überblick über die jeweiligen Sensitivitäten. Die relative Sensitivität ist dabei der Quotient aus der Sensitivität auf das jeweilige Gasangebot und der Sensitivität auf eine Feuchteänderung von 50% r.F. auf 10% r.F. Durch eine geeignete Verrechnung des Zeitverlaufs lassen sich Signale generieren, die entweder eine Erhöhung oder eine fast vollständige Unterdrückung der Feuchteempfindlichkeit aufweisen. Da sich das Signal 1 aus dem zeitlichen Verlauf des Quotienten des Widerstands der Schichtbereiche S_{12} und S_{34} berechnet, ist es unabhängig vom Messstrom. Es wird also kein Referenzwiderstand benötigt.

Gasangebot	Sensitivität Signal 1	rel. Sens. $S / S_{r.F. = 10\%}$	Sensitivität Signal 2	rel. Sens. $S / S_{r.F. 10\%}$
90% rel. Feuchte	0,00	0	-0,08	-0,44
10% rel. Feuchte	0,01	1	0,18	1
40 ppm CO	-0,03	-3	-0,04	-0,22
40 ppm CO + 1 ppm NO ₂	-0,20	-20	-0,06	-0,33
40 ppm CO + 2 ppm NO ₂	-0,39	-39	-0,01	-0,055
80 ppm CO	-0,02	-2	-0,04	-0,22

Tabelle 5.10

Ziel der folgenden Messung war es, bei einer NO₂ – Messung die Querempfindlichkeit auf Ethanol und Änderungen des Sauerstoffgehalts zu unterdrücken. In Abbildung 5.64 ist der Widerstand der Schichtbereich S_{12} und S_{34} bei einem Angebot von NO₂, Ethanol und einer Änderung des Sauerstoffgehalts dargestellt. Die Schichttemperatur betrug 385°. Die in den Graphen dargestellten Widerstandswerte sind jeweils die Werte zu Beginn des Messspannungszyklus. Der Widerstand zeigt in beiden Schichtbereichen einen Anstieg bei NO₂ – Angebot und einen Abfall bei Ethanol – Angebot und Absenkung des Sauerstoffgehalts. Es zeigen sich nur geringe Unterschiede im Verhalten der beiden Schichtbereiche. Es zeigt sich eine deutliche Querempfindlichkeit auf Ethanol und Änderungen des Sauerstoffgehalts. Die Tabelle 5.11 gibt einen Überblick über die Sensitivitäten berechnet nach Gleichung (5.2) bzw. (5.3). Als Grundwiderstand R_0 wird der Wert kurz vor dem jeweiligen Gasangebot und als Signal R_G der Widerstand kurz vor Ende des Gasangebots verwendet. Negative Sensitivitäten zeigen eine Erniedrigung und positive eine Erhöhung des Signalbetrags an.

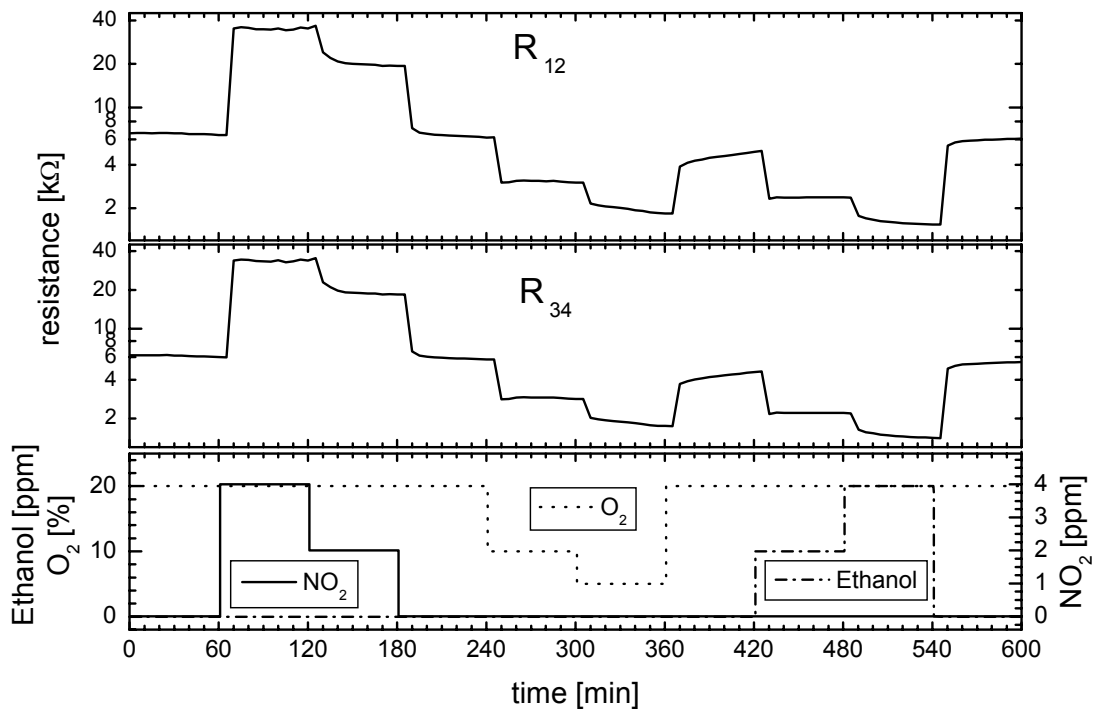


Abbildung 5.64 Sensorverhalten des Sensors P4 bei einem Angebot von NO_2 und Ethanol und einer Änderung des Sauerstoffgehalts. Die jeweiligen Gaskonzentrationen sind im untersten Graph dargestellt. Die beiden oberen Graphen zeigen den Widerstand der Schichtbereiche S_{12} und S_{34} . Die Schichttemperatur betrug 385°C und die Messspannung 800mV .

Gasangebot	Sensitivität	rel. Sens.	Sensitivität	rel. Sens.
	R_{12}	$S/S_{20\text{ppm Ethanol}}$	R_{34}	$S/S_{20\text{ppm Ethanol}}$
4ppm NO_2	4,72	-2,1	4,90	-2,2
2ppm NO_2	2,01	-0,9	2,07	-0,9
10% O_2	-1,06	0,5	-1,03	0,5
5% O_2	-2,37	1,1	-2,30	1,0
10ppm Ethanol	-1,11	0,5	-1,12	0,5
20ppm Ethanol	-2,25	1	-2,20	1

Tabelle 5.11

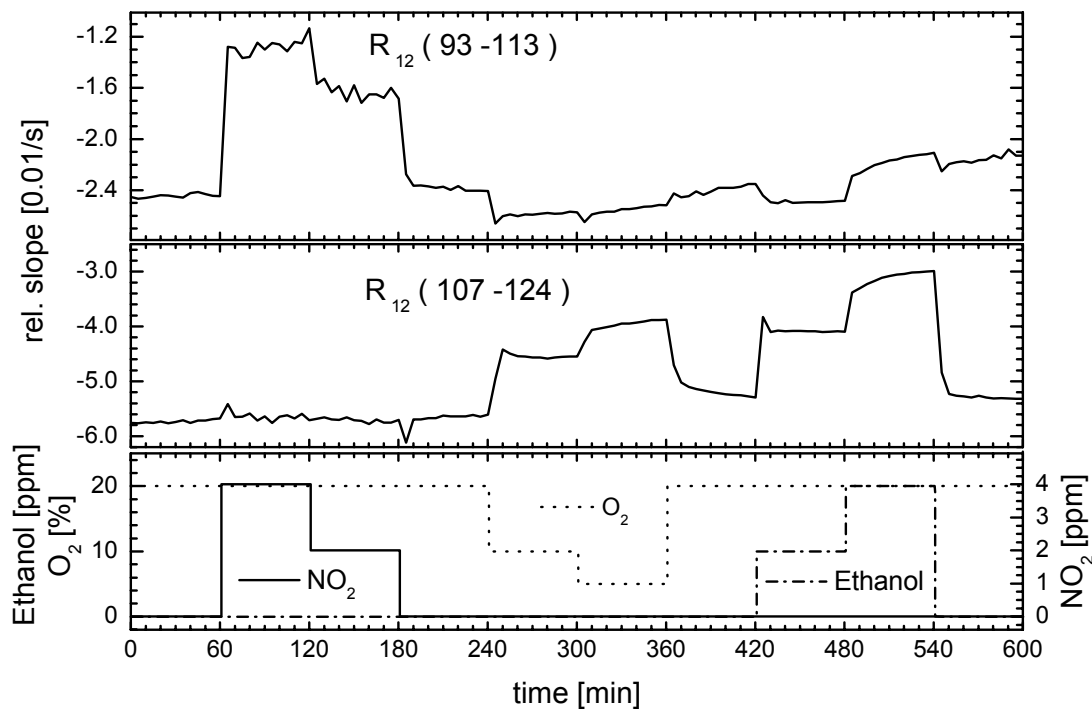


Abbildung 5.65 Aus dem zeitlichen Verlauf des Widerstands errechnete Signale des Sensors P4 bei einem Angebot von NO₂ und Ethanol und einer Änderung des Sauerstoffgehalts. Die jeweiligen Gaskonzentrationen sind im untersten Graph dargestellt. Die Schichttemperatur betrug 385°C.

In Abbildung 5.65 sind zwei aus dem zeitlichen Verlauf der Widerstände berechnete Signale dargestellt. Die Signale wurden mit Hilfe des Programms *InAlo* generiert. Die Tabelle 5.12 gibt einen Überblick über die jeweiligen Sensitivitäten. Als Ausgangswerte für die Signalgeneration im Programm *InAlo* wurde der Widerstand des Schichtbereichs S₁₂ verwendet. Der obere Graph zeigt die relative Steigung zwischen den Punkten 93 und 113 im Messspannungszyklus. Gegenüber dem Widerstandssignal (Abbildung 5.64) zeigt dieses Signal 1 eine deutliche Reduzierung der Empfindlichkeit auf Ethanol und Änderungen des Sauerstoffgehalts im Vergleich zur NO₂ – Empfindlichkeit. Die Sensitivität auf 4 ppm NO₂ liegt einen Faktor 8,45 über der Sensitivität auf 20 ppm Ethanol, gegenüber einem Faktor 2,1 beim Widerstandssignal. Im mittleren Graph ist die relative Steigung des Widerstands R₁₂ zwischen den Punkten 107 und 124 im Messspannungszyklus dargestellt. Diese Art der Verrechnung zeigt eine fast vollständige Unterdrückung der NO₂ – Empfindlichkeit. Gegenüber der Empfindlichkeit auf 20 ppm Ethanol ist die Empfindlichkeit auf NO₂ um mehr als einen Faktor 100 unterdrückt. Mit Hilfe dieser beiden Signale lässt sich die Querempfindlichkeit auf Ethanol und Änderungen des Sauerstoffgehalts unterdrücken.

Gasangebot	Sensitivität Signal 1	rel. Sens. S/S _{20ppm Ethanol}	Sensitivität Signal 2	rel. Sens. S/S _{20ppm Ethanol}
4ppm NO ₂	-0,93	8,45	0,0004	-0,0005
2ppm NO ₂	-0,5	4,54	0,004	-0,005
10% O ₂	0,07	-0,64	-0,24	0,31
5% O ₂	0,05	0,45	-0,46	0,60
10ppm Ethanol	0,06	0,54	-0,29	0,38
20ppm Ethanol	-0,11	1	-0,77	1

Tabelle 5.12

Zusammenfassung

Durch eine geeignete Verrechnung des Widerstandsverlaufs innerhalb eines Messspannungszyklus lassen sich Signale generieren, die eine Unterscheidung von CO – und NO₂ – Angeboten auch in Gemischen ermöglicht. Außerdem kann eine deutliche Unterdrückung von Querempfindlichkeiten auf Feuchte, Ethanol und Änderungen des Sauerstoffgehalts erreicht werden. Im spannungszyklischen Betrieb kann ein Signal generiert werden, dessen Berechnung unabhängig vom Sensorstrom ist und das für CO und NO₂ in die gleiche Richtung geht.

5.5 Simulationsrechnungen

Um das qualitative Verhalten der Zeitabhängigkeit der Widerstände in den einzelnen Schichtbereichen zu erklären wurde eine Software *SenSim* programmiert, die Berechnungen der Widerstandsverläufe unter Berücksichtigung einer Fehlstellenbeweglichkeit durchführt. Als Grundlage der Modellrechnung dient die in Abbildung 5.66 dargestellte lineare Kette von n Körnern. Jedem Korn K_i werden dabei folgende lokale Eigenschaften zugewiesen:

- Donatordichte $N_{D,i}$
- Oberflächenladung $Q_{s,i}$

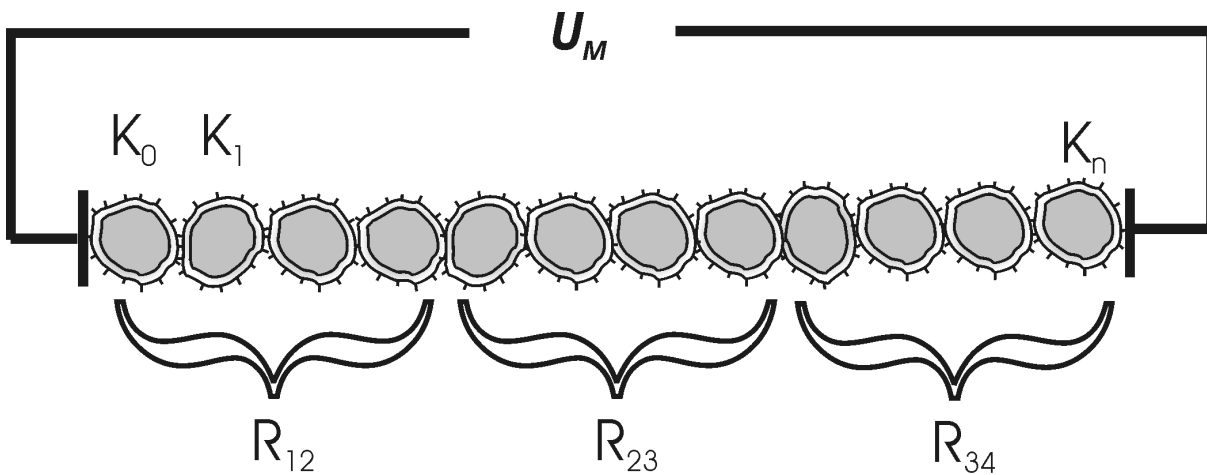


Abbildung 5.66 Modell zur Berechnung des Widerstandsverlaufs entlang der Strompfade in einem Sensor.

Aus den Größen $Q_{s,i}$ und $N_{D,i}$ berechnet sich für jedes Korn nach Gleichung (2.18) die Barrierenhöhe $\Phi_{B,i}$ zu

$$\Phi_{B,i} = c \cdot \frac{Q_{s,i}^2}{N_{D,i}} \quad (5.7)$$

Globale Parameter sind die Temperatur T , die Messspannung U_M , ein Diffusionskoeffizient D der Donatoren, der Kornradius R_{Korn} , eine Ratenkonstante K_O für Änderungen der Oberflächenladung und die Oberflächenzustandsdichte N_{SC} . Die Donatoren werden im Korn als homogen verteilt und einfach ionisiert angesehen. Der Spannungsabfall über einem Korn ergibt sich aus

$$U_i = R_i \cdot I_{ges} \quad (5.8)$$

Der Widerstand R_i eines korngranzdominierten polykristallinen Materials berechnet sich nach [Mad89] aus der Barrierenhöhe $\Phi_{B,i}$, der Anzahl von Donatoren $N_{D,i}$ und der Temperatur T zu

$$R_i = \frac{c}{N_{D,i}} \cdot \exp\left(\frac{\Phi_{B,i}}{kT}\right) \quad (5.9)$$

Die Konstante c wird in diesem Fall gleich 1 gesetzt. Der Gesamtstrom I_{ges} berechnet sich aus der Messspannung und der Summe der Einzelwiderstände. Zur Berechnung der Widerstände der drei Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} werden jeweils die Widerstände von $n/3$ benachbarter Körnern addiert.

Legt man eine Spannung $U_M > 0$ an die Kette an ergibt sich zunächst ein konstanter Potentialabfall über den einzelnen Körnern (elektronische Effekte an den Metall/Halbleiter Kontakten werden dabei vernachlässigt). Aus diesem Potentialverlauf wird nach Gleichung (2.7) und (2.8) gemäss folgender Formel iterativ die Änderung von $N_{D,i}$ berechnet

$$\Delta N_{D,i} = \Delta t \cdot \frac{A_{Korn}}{V_{Korn}} \cdot (j_{Diff.} + j_{Drift}) \quad (5.10)$$

mit

$$j_{Diff} = \frac{(N_{D,i+1} - N_{D,i})}{\Delta x} \cdot D - \frac{(N_{D,i} - N_{D,i-1})}{\Delta x} \cdot D \quad (5.11)$$

$$j_{Drift} = \frac{q(N_{D,i} + N_{D,i+1})D}{2kT} \cdot \Delta U_{i,i+1} - \frac{q(N_{D,i} + N_{D,i-1})D}{2kT} \cdot \Delta U_{i-1,i} \quad (5.12)$$

Die Elektroden werden für Ionenleitung als blockierend angenommen (zu Messungen mit selektiv blockierenden Elektroden siehe [Mai00] Seite 244ff), so dass für die Körner K_0 und K_n die Anteile mit den Indizes $i-1$ bzw. $i+1$ wegfallen. In der nebenstehenden Abbildung sind die verschiedenen Beiträge von Gleichung (5.11) graphisch dargestellt. Zwischen benachbarten Körnern fließt ein Diffusionsstrom proportional zur Differenz der Donatordichte und ein Driftstrom proportional zum Produkt aus Potentialdifferenz und mittlerer Donatordichte.

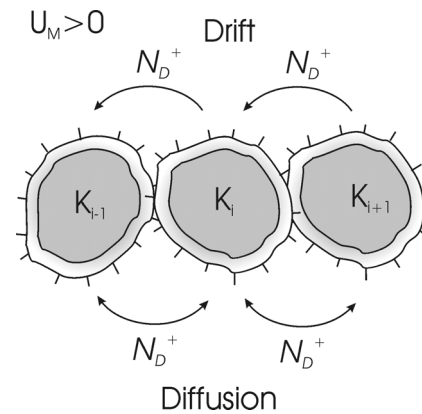


Abbildung 5.67 Drift- und Diffusions der Donatoren.

Durch die Änderung der Donatordichte ergibt sich nach Gleichung (5.7) eine Änderung der Bandverbiegung und damit eine Änderung des Fermi-niveaus relativ zum Oberflächenpotential. Mit Gleichung (2.23) bzw. (2.24) lässt sich dann die Änderung der Oberflächenladung berechnen. Zur Vereinfachung der Berechnung wird der Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsband im Kornvolumen als konstant angenommen.

In Abbildung 5.69 ist der Verlauf des Sensorstroms nach dem Einschalten einer Messspannung dargestellt. In Abbildung 5.69 ist der Verlauf der Widerstände der Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} für eine, dem in Abbildung 5.26 dargestellten Messspannungsprofil entsprechende, Berechnung dargestellt. Der Sensorstrom zeigt nach dem Einschalten der Messspannung ein Unterschwingverhalten. Der Verlauf der Widerstände der einzelnen Schichtbereiche zeigt im Polarisationsbereich für R_{12} und R_{23} ein Unterschwing- und für R_{34} ein Überschwingverhalten. Nach dem Abschalten der Messspannung (Relaxationsbereich) ergibt sich für R_{34} ein Unterschwing- und für R_{12} ein Überschwingverhalten. Der Widerstand R_{23} bleibt nahezu konstant. Die Parameter der Berechnung sind in Tabelle 5.13 zu finden.

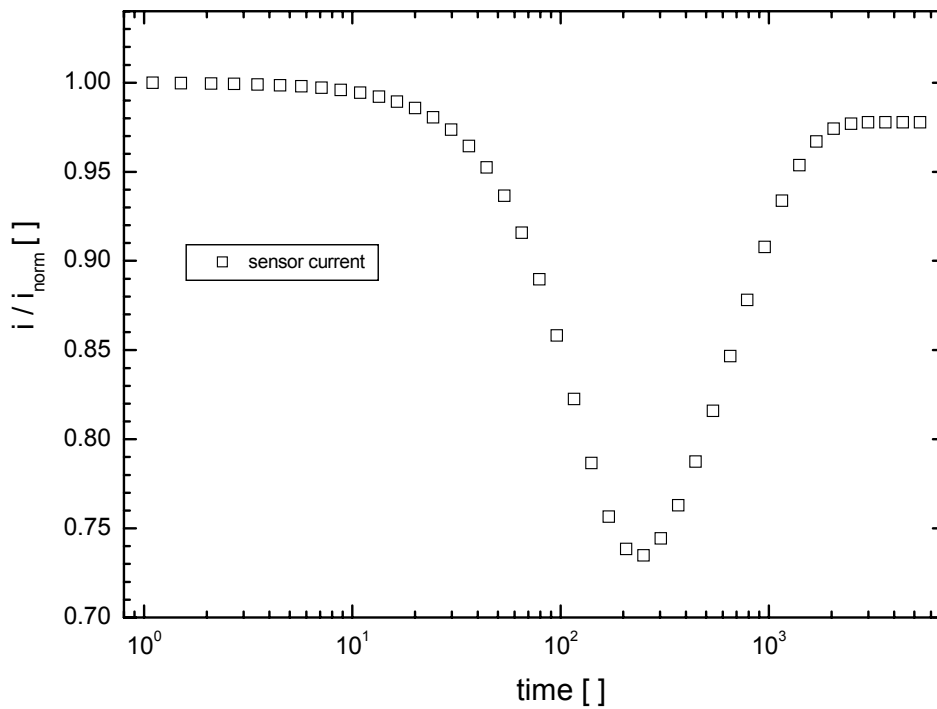


Abbildung 5.68 Simulierter Verlauf des Sensorstroms für einen Messspannungssprung.

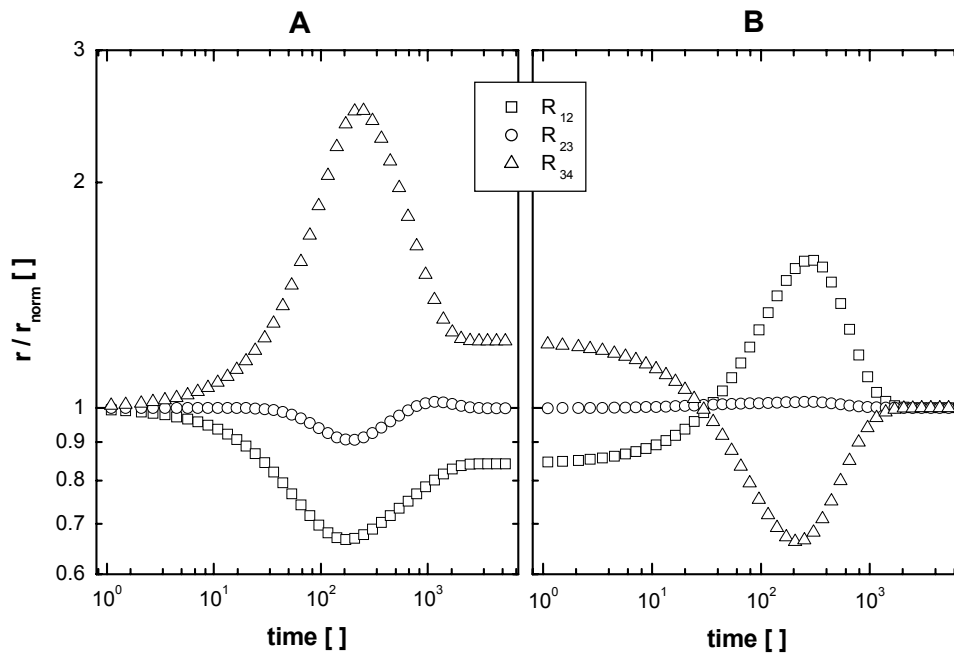


Abbildung 5.69 Simulationsrechnung des Verlaufs der Widerstände der Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} . In A ist der Verlauf für einen Messspannungssprung dargestellt und in B der Verlauf nach Abschalten der Messspannung.

Donatordichte N_D	$10^{17} / \text{cm}^3$
Dichte des Oberflächenzustands N_S	$10^{15} / \text{cm}^2$
Energie des Oberflächenzustands E_S	0,25 eV
Ratenkonstante K des Oberflächenzustands	2
Korndurchmesser d	300 nm
Diffusionskonstante D der Donatoren	$7,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$
Spannung U_M	0,025 V
Anzahl der Körner	30
Temperatur T	750 K
Δt	0,1

Tabelle 5.13 Parameter der Simulationsrechnungen

6 Diskussion

6.1 Impedanzmessungen im Zeitbereich

Das Anlegen einer Messspannung oder eines Messstroms an den Sensor (siehe Abschnitt 3.1) versetzt die sensitive Schicht in einen Nichtgleichgewichtszustand. Bei der Einstellung eines neuen Gleichgewichts treten verschiedene Effekte mit typischen Zeiten zwischen einigen 10 ms und mehreren 100 s auf (Abbildung 5.27). Schließt man den Sensor während oder nach der Einstellung dieses neuen Gleichgewichts kurz, so befindet sich die sensitive Schicht wiederum in einem Nichtgleichgewichtszustand. Die bei der Einstellung des Gleichgewichtszustands beobachteten Effekte haben typische Zeiten im Bereich von 10 ms bis zu einigen 100 s (Abbildung 5.27).

Aus dem Verlauf der Spannung an den Elektroden E2 und E3 und dem Sensorstrom kann für die drei Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} formal ein Widerstand berechnet werden. Direkt nach dem Einschalten einer Messspannung (Polarisationsbereich) ist der formal berechnete Widerstand der drei Schichtbereiche gleich. Abhängig von der Temperatur und der Messspannung zeigt sich für die drei Bereiche nach 10 ms bis 1 s ein unterschiedliches Verhalten. Der Bereich an der positiven Elektrode zeigt einen starken Anstieg nach etwa 10 ms bis 1 s, durchläuft ein Maximum und fällt dann mit typischen Zeiten von einigen 10 s bis zu einigen 100 s ab. Der mittlere Schichtbereich zeigt wie auch der Bereich an der negativen Elektrode einen Widerstandsabfall mit Zeitkonstanten von 10ms bis 1 s gefolgt von einem Minimum mit nachfolgendem Widerstandsanstieg mit typischen Zeiten im Bereich von einigen 100 s. Die Ausprägung des Minimums ist im Bereich an der negativen Elektrode stärker als im mittleren Bereich. Schaltet man die Spannung wieder ab und schließt den Sensor kurz (Relaxationsbereich), zeigt sich ein umgekehrtes Verhalten. Der Widerstand des Bereichs an der negativen Elektrode durchläuft wie auch der des mittleren Bereichs ein Maximum. Der Widerstand des Bereichs an der positiven Elektrode durchläuft ein Minimum. Die typischen Zeiten liegen ebenfalls im Bereich von 10 ms bis 1 s bzw. 10 s bis zu einigen 100 s.

Für die Widerstände der einzelnen Schichtbereiche im Polarisations- und im Relaxationsbereich (siehe Abbildung 5.26) ergeben sich Unterschiede um Faktoren bis zu 20 (siehe Abbildung 5.27). Eine mögliche Ursache dafür kann gemäß Gleichung (2.36) eine

Änderungen der Barrierenhöhe zwischen den Körnern sein. Ausgehend von Gleichung (2.36) lässt sich der Widerstand R_2 relativ zu einem Startwert R_1 folgendermaßen schreiben

$$\ln \frac{R_1}{R_2} = \ln \frac{G_2}{G_1} = \ln \left(\frac{G_0^2}{G_0^1} \cdot \exp \left(\frac{q(V_{s1} - V_{s2})}{kT} \right) \right) = \ln \left(\frac{G_0^2}{G_0^1} \right) + \frac{1}{kT} \Delta \Phi_B \quad (6.1)$$

Vernachlässigt man die Änderung des Grundleitwertes G_0 , ergibt sich die Änderung der Barrierenhöhe daher aus dem Produkt des Logarithmus des relativen Widerstands und kT

$$\Delta \Phi_B = kT \cdot \ln \frac{R_1}{R_2} \quad (6.2)$$

In Abbildung 6.1 sind die nach Gleichung berechneten Änderungen der Barrierenhöhen für die Schichtbereiche S_{12} und S_{34} des Sensor P2 während der Polarisation dargestellt. Für die Änderungen der Barrierenhöhe ergeben sich dabei Werte von ± 41 meV bis ± 100 meV bei temperaturabhängigen Zeitkonstanten im Bereich von 32 ms bis zu 25 s.

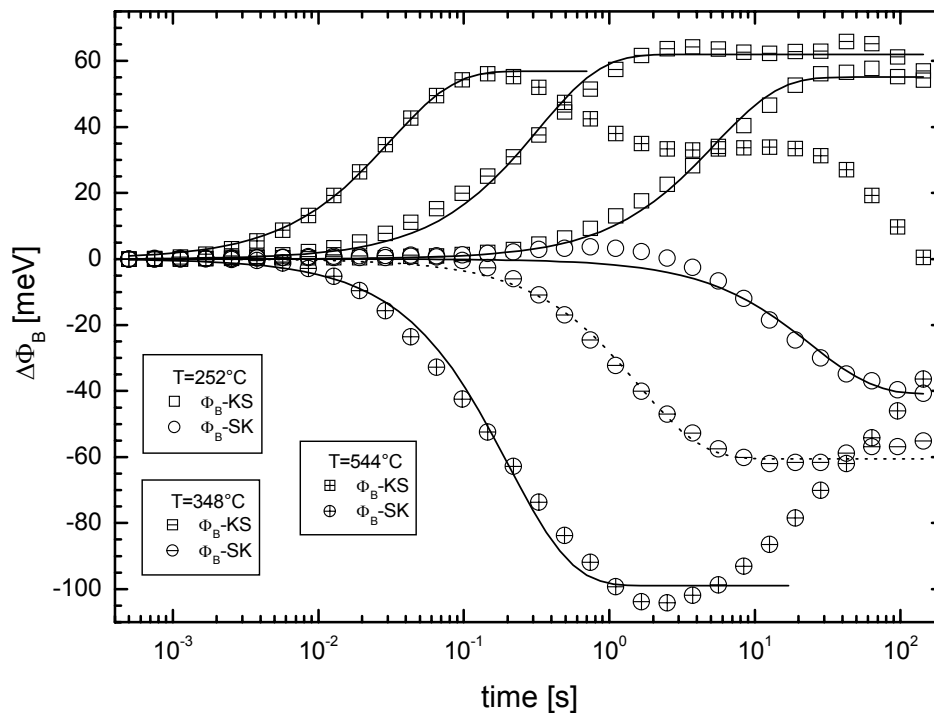


Abbildung 6.1 Änderung $\Delta \Phi_B$ der Bandverbiegung in Abhängigkeit der Temperatur für die Schichtbereich S_{12} und S_{34} des Sensors P2. Die Messspannung betrug -800 mV.

Die folgende Tabelle 6.1 zeigt die Parameter der Fitfunktion $\Delta\Phi_B(t) = \Delta\Phi_{B,\max} (1 - \exp(-t/\tau))$. Es wurde jeweils nur der Bereich bis zum ersten Minimum (S_{34}) bzw. Maximum (S_{12}) gefittet.

$\Delta\Phi_B(t) = \Delta\Phi_{B,\max} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)$		T=544°C	T=348°C	T=252°C
Bereich S_{12}	$\Delta\Phi_{B,\max}$ [meV]	$56,9 \pm 0,7$	$61,9 \pm 0,9$	$55,1 \pm 0,6$
	τ [ms]	32 ± 1	325 ± 18	5263 ± 211
Bereich S_{34}	$\Delta\Phi_{B,\max}$ [meV]	$-99,0 \pm 0,2$	$-60,6 \pm 0,8$	$-41,0 \pm 1,6$
	τ [ms]	204 ± 12	1587 ± 76	25000 ± 2750

Tabelle 6.1

Die Höhe der Bandverbiegung hängt nach Gleichung (2.18) von der Oberflächenladung und der Donatordichte ab.

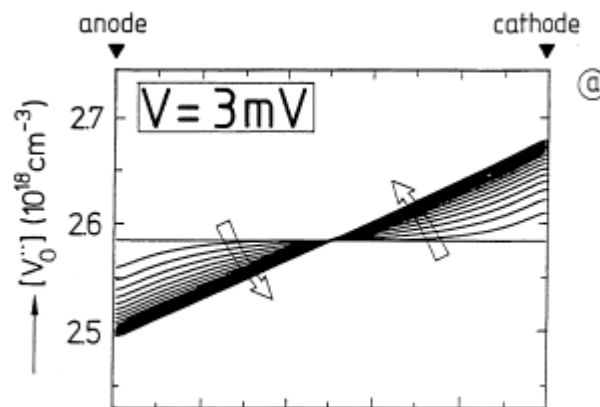


Abbildung 6.2 Berechnung des zeitlichen Verlaufs des Konzentrationsprofils von Sauerstofffehlstellen entlang der Strompfade für akzeptordotiertes SrTiO_3 nach Anlegen einer Gleichspannung [Was00].

Nach [Was00] ergibt sich nach Anlegen einer Gleichspannung an eine Schicht aus akzeptordotiertem SrTiO_3 das in Abbildung 6.2 gezeigte Konzentrationsprofil von Sauerstofffehlstellen. Nimmt man ein ähnliches Verhalten auch für die ionisierten Donatoren (Sauerstofffehlstellen) im WO_3 an, ergibt sich eine Erhöhung der Donatordichte im Bereich an der negativen Elektrode und eine Verringerung der Donatordichte an der

positiven Elektrode. Nach Gleichung (2.18) ist die Bandverbiegung antiproportional zur Donatordichte. Für den Bereich an der negativen Elektrode ergibt sich daher eine Verringerung der Bandverbiegung und für den Bereich an der positiven Elektrode eine Erhöhung derselben. Erhöht sich die Bandverbiegung geht die Dichte der Elektronen im Leitungsband an der Oberfläche zurück. Dies führt zu einer geringeren Besetzungswahrscheinlichkeit der Oberflächenzustände. Geht die Oberflächenladung zurück, verringert sich die Bandverbiegung. Unter der Annahme, dass die Zeitkonstanten der Änderung der Oberflächenbedeckung größer als die Zeitkonstanten der Konzentrationspolarisation sind, ergibt sich das beobachtete Überschwing-, bzw. Unterschwingverhalten des Widerstands.

Schaltet man die Messspannung ab, so wird aufgrund des Konzentrationsgradienten gemäß Gleichung (2.7) ein Diffusionsstrom von Donatoren fließen, der die Konzentrationsunterschiede wieder ausgleicht. Dies bedeutet zunächst, dass an der positiven Elektrode die Donatorkonzentration wieder zunimmt und damit die Bandverbiegung abnimmt. Der Leitwert nimmt zu. Analog zum Polarisierungseffekt beginnt eine Besetzung der Oberflächenzustände, was zu einem Unterschwingverhalten an der positiven Elektrode und zu einem Überschwingverhalten an der negativen Elektrode führt. Mit diesem Modell lassen sich die Effekte bei der Impedanzmessung im Zeitbereich qualitativ beschreiben.

Nach Berechnungen in [Ran96] ergibt sich unter der Annahme von beweglichen Donatoren (Sauerstofffehlstellen) aufgrund des elektrischen Feldes in der Raumladungszone eine Anreicherung an Donatoren zu den Korngrenzen hin. Die ionische Leitfähigkeit über die Korngrenze wird also nicht durch eine Verarmung an Ladungsträgern im Korngrenzbereich behindert.

Die Zeitkonstanten für die Umbesetzung von Oberflächeneffekten liegen oft im Bereich von einigen Sekunden bis zu einigen Minuten [McA01]. Dies stützt die Annahme, dass der zweite „langsame“ Prozess der Gleichgewichtseinstellung ein Oberflächeneffekt ist.

Weiterhin wird die Annahme durch das Ergebnis einer temperaturtransienten Messungen in dieser Arbeit (siehe Abbildung 5.9) gestützt. Diese haben ebenfalls einen „langsamen“ Effekt im Bereich von einigen 10 s gezeigt, der auf eine Umbesetzung der Oberflächenzustände zurückgeführt werden kann.

Um eine Beeinflussung von Messungen durch die beobachteten Effekte auszuschließen, muss ein Sensor mit einer möglichst niedrigen Messspannung betrieben werden und die Messspannung darf nur möglichst kurz am Sensor anliegen. In Abschnitt 5.1.5 wird gezeigt, dass mit Spannungspulsen von 500 μs und mit einem Puls-zu-Pause Verhältnis größer 1 zu 2000 oben genannte Effekte vermieden werden können.

6.2 Spannungszyklische Messungen – Selektiver Nachweis

Eine Möglichkeit des selektiven Nachweises von Gasen ist die Verwendung von Sensorarrays. Neben der Verwendung von mehreren Sensoren als paralleles Sensorarray, kann über eine zyklische Variation der Betriebsparameter ein zeitsequentielles Sensorarray erzeugt werden. Übliche Methoden für zeitsequentielle Sensorarrays sind z.B. Temperaturzyklen oder das Anlegen zyklisch variierte externe Felder [Ahl03]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine zyklisch variierte Messspannung verwendet. Aus dem zeitlichen Verlauf der Widerstände in einem Messspannungszyklus können dabei Signale generiert werden, die die Querempfindlichkeit auf Ethanol und Feuchte im Vergleich zur NO_2 – Empfindlichkeit stark unterdrücken. Außerdem ermöglicht die Auswertung des Zeitverlaufs eine Unterscheidung des CO – und NO_2 – Signals auch in Gasgemischen.

Bei der Messung von NO_2 mit WO_3 Sensoren treten nach [Can96a] deutliche Querempfindlichkeit auf Ethanol und Feuchte auf. Auch bei den Messungen in dieser Arbeit zeigt sich eine deutliche Querempfindlichkeit des Leitwertsignals auf Feuchteänderungen und Ethanolangebote. Mit Hilfe des Programms *InAlo* konnte aus dem Widerstandsverlauf bei spannungszyklischen Messungen ein Signal generiert werden, welches praktisch nicht mehr auf Feuchteänderungen reagiert (siehe Abbildung 5.63). Ein weiteres Signal ermöglicht eine fast vollständige Unterdrückung der NO_2 – Empfindlichkeit (siehe Abbildung 5.65) bei deutlicher Sensitivität auf Änderungen des Sauerstoffgehalts und auf Ethanolangebote. Hat man ein Signal generiert, was nur auf die Quergase reagiert, kann z.B. aus dem Leitwertsignal der Einfluss des Quergases kompensiert werden. Dies ermöglicht eine Reduzierung der Querempfindlichkeit.

In Abschnitt 5.4 ist mit Hilfe des Programms *InAlo* ein Auswertalgorithmus entwickelt worden, der eine Unterscheidung NO_2 und CO auch im Gemisch ermöglicht. Die technische Relevanz der Unterscheidung des CO – und NO_2 – Signals auch in Gasgemischen liegt darin begründet, dass in einem Gemisch die Möglichkeit besteht, dass sich das Leitwertsignal der beiden Gase gegenseitig aufhebt. Bei einer Sensoranwendung in der Lüftungsklappe im Auto würde dies zu einer Fehlfunktion führen und belastete Luft würde in den Innenraum des Fahrzeugs gelangen. Ein weiterer Vorteil des in Abbildung 5.63 gezeigten Auswertverfahrens liegt darin begründet, dass zur Berechnung des Signals das Verhältnis der Widerstände R_{12} und R_{34} (siehe Abschnitt 3.1) verwendet wird. Dieses Verhältnis ist gleich

dem Verhältnis der Spannungsabfälle über den Schichtbereichen S_{12} und S_{34} . Daher wird zur Berechnung des Signals kein externer Referenzwiderstand benötigt und die Beschaltung des Sensors vereinfacht sich erheblich. Ein Problem des hier beschriebenen Verfahrens für den Einsatz in Lüftungklappensteuerungen ist, dass die Periodendauer für diese Anwendung deutlich zu lang ist. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass mit diesem Verfahren ein selektiver Nachweis von CO und NO₂ auch in Gemischen möglich ist.

6.3 Sensoreigenschaften bei Gasangebot – Sensorkonditionierung

Durch Anlegen einer Gleichspannung (Konditionierungsspannung) an den Sensor kann die Empfindlichkeit der sensitiven Schicht entlang der Strompfade verändert werden.

Wird an den Sensor bei einer Temperatur von 450°C für 10min eine Konditionierungsspannung von 1600mV angelegt und der Sensor danach auf 310°C abgekühlt, so ergeben sich für die drei Schichtbereiche des Sensors unterschiedliche Sensitivitäten auf NO₂ – Angebot, Änderung der Feuchte und Änderung des Sauerstoffgehalts. Nach dem Durchlaufen der Konditionierungsprozedur ergibt sich für die drei Schichtbereiche ein unterschiedlicher Grundleitwert bei gleicher thermischer Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit (Abbildung 5.58). Die Sensitivitäten der äußeren Schichtbereiche (S₁₂ und S₃₄) unterscheiden sich um Faktoren von 1,5 bis 2. Die Leitwerte Durch Aufheizen lässt sich der Sensor in Bezug auf den Leitwert und die Sensitivität entlang der Strompfade homogenisieren. Im konditionierten Zustand liegen die Leitwerte der äußeren Schichtbereiche um einen Faktor 1,7 auseinander (Abschnitt 5.3.5). Die Aktivierungsenergie zwischen 200°C und 300°C liegt bei allen drei Schichtbereichen bei 0,3 eV (Abbildung 5.58). Nach Gleichung (2.36) ist daher die Bandverbiegung in allen drei Bereichen gleich groß und der Leitwertsunterschied liegt im Wert von R_0 begründet, was auf eine unterschiedliche Konzentration von Elektronen im Leitungsband hindeutet.

Wird die Messspannung jeweils nur für kurze Zeit (z.B. 500 μs) angelegt, so zeigt sich für Änderungen der Feuchte und des Sauerstoffgehalts und für NO₂ – Angebote kein signifikanter Unterschied im Verhalten der drei Schichtbereiche S₁₂, S₂₃ und S₃₄. Bei dieser Betriebsart zeigt der Sensor entlang der Strompfade eine gleichbleibende Sensitivität.

6.4 Vergleich der Simulationsrechnungen mit den Messungen

Simulationsrechnungen unter der Annahme von beweglichen Donatoren als Ursache für den schnellen Prozess und Umbesetzung von Oberflächenzuständen für den langsamen Prozess, zeigen für die Polarisierung und die Relaxation (Abbildung 5.69) qualitativ eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Dies gilt auch für die unter diesen Annahmen berechnete Stromantwort des Sensors auf einen Spannungssprung (siehe Abbildung 5.68).

In den Simulationsrechnungen zeigt sich, dass nach Anlegen einer Messspannung der Widerstand im Bereich an der positiven Elektrode zunimmt und der Widerstand im mittleren Schichtbereich und im Bereich an der negativen Elektrode abnimmt. Interessant ist der Verlauf im mittleren Bereich. Unter der Annahme eines linearen Konzentrationsverlaufs der Donatoren (siehe Abbildung 6.2), ergibt sich für den mittleren Schichtbereich eine Erhöhung des Widerstands. Die Simulationsrechnung ergibt einen nichtlinearen Konzentrationsverlauf. Dieser wird durch einen inhomogenen Feldverlauf über der Schicht verursacht. Über dem Bereich der an Donatoren verarmt fällt eine höhere Spannung ab, was die Drift der Donatoren verstärkt. Diese positive Rückkopplung führt zu einem Widerstandsabfall im mittleren Schichtbereich. Das Überschwingen bzw. Unterschwingen ergibt sich durch die Annahme einer im Vergleich zur Konzentrationspolarisation langsamen Umbesetzung von Oberflächenzuständen.

6.5 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Für die Temperaturbereiche von 300°C bis 400°C bzw. von 450°C bis 550°C ergeben sich für die untersuchten Sensoren zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit. Nach Gleichung (2.36) können die Aktivierungsenergien mit der Energiebarriere an den Korn/Korn – Kontakten identifiziert werden.

Dieser Effekt wird auf eine Änderung der Sauerstoffbedeckung mit der Temperatur zurückgeführt. Nach [Ran98][Mad89] verlagert sich bei SnO₂ das Verhältnis zwischen der Bedeckung mit O₂⁻ und O⁻ mit zunehmender Temperatur in Richtung O⁻. Eine Bedeckung mit O⁻ führt im Vergleich zu O₂⁻ zu einer höheren Oberflächenladung und damit zu einer höheren Bandverbiegung. Eine höhere Bandverbiegung äußert sich in einer höheren Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit. In [Ahl03] wird das Auftreten von zwei unterschiedlichen Aktivierungsenergien bei SnO₂ durch die oben genannten Effekte erklärt.

Eine alternative Erklärung [Agu02] führt das Auftreten unterschiedlicher Aktivierungsenergien auf Phasenumwandlungen des WO₃ von monoklin zu orthorhombisch zurück. In Messungen an WO₃ – Einkristallen [Cro63] zeigte sich zwischen 20°C und 600°C ein Anstieg des spezifischen Widerstands bei einer leicht steigenden Ladungsträgerdichte im Bereich von $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Da sich dagegen die in dieser Arbeit gemessenen Widerstände im Temperaturbereich zwischen 300°C und 600°C um mehr als einen Faktor 10 verringern, kann die Änderung des Widerstands nicht auf eine Änderung der Ladungsträger zurückgeführt werden. Die Erklärung des Auftretens von zwei unterschiedlichen Aktivierungsenergien durch Phasenumwandlungen des WO₃ von monoklin zu orthorhombisch ist daher für die Ergebnisse dieser Arbeit nicht plausibel.

Eine weitere Deutung führt den Effekt auf Desorption von Feuchte ([Bec99] zitiert nach [Poh00]) zurück. Da bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit der Effekt bei temperaturzyklischen Messungen in trockener und feuchter Luft auftritt, ist die Erklärung durch Feuchteeffekte nicht plausibel.

Die Werte der Aktivierungsenergie (siehe Tabelle 5.2) stimmen für die untersuchten Sensoren gut mit Literaturwerten überein. Für den Temperaturbereich unterhalb von 300°C liegen die Aktivierungsenergien bei 0,3 eV bis 0,7 eV und für den Bereich über 400°C bei 0,8 eV bis 1,2 eV. Die in der Literatur angegebenen Werte schwanken für den tiefen Temperaturbereich zwischen 0,3 eV und 0,6 eV und für den hohen Temperaturbereich zwischen 1 eV und 1,2 eV (siehe Tabelle 2.2).

6.6 U(I) – Kennlinien

Die U(I) – Kennlinien der Sensoren zeigen einen linearen Verlauf, der von der Polarität der Messspannung unabhängigen ist (Abbildung 5.10). Die Widerstände der einzelnen Schichtbereiche unterscheiden sich je nach Sensor um etwa 10% bis 20%. Diese Unterschiede sind unabhängig von der Polarität der Messspannung.

Zur Aufnahme der U(I) – Kennlinien wird eine Spannung U_{Mess} über der gesamten Schicht angelegt und der Stromfluss gemessen. Da sich der Spannungsabfall in den drei Schichtbereichen S_{12} , S_{23} und S_{34} bei peakförmiger Messspannung nur um weniger als 20% unterscheidet, kann die Spannung, die über einem Korn/Korn – Kontakt abfällt über die Elektrodenabstände und die mittlere Korngröße abgeschätzt werden. Die Strecke, über der die angelegte Spannung abfällt, liegt bei etwa $100\mu\text{m}$ (siehe Abschnitt 3.1). Bei einer Messspannung von 1V und einer Korngröße von 150-300nm (siehe Abschnitt 5.1.1), liegt der Wert für die Potentialdifferenz zwischen zwei Körnern im Bereich von 1 mV bis 4 mV. Ausgehend von einer typischen Arbeitstemperatur der sensitiven Schicht von über 300°C ergibt sich für die thermische Energie kT ein Wert von ca. 50meV. Daher kann die exponentielle Abhängigkeit des Gesamtstroms j_{ges} von der Messspannung $U_{Mess} = \Delta V_1 + \Delta V_2$ in Gleichung (2.31) linear genähert werden. Daher ergibt sich, wie in Abbildung 5.10 zu sehen, ein ohmsches Verhalten des Schichtleitwerts. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Messungen an korngrenzbestimmten Bauteilen wie z.B. ZnO – Varistoren, die im Bereich kleiner Messspannungen ebenfalls ein lineares Verhalten zeigen [Gro85], [Gup90].

Anhang A

Charakterisierung der Elektronik

Um den Einfluss der Elektronik auf die Messergebnisse abzuschätzen, wurde das Übertragungsverhalten der Messelektronik mit Hilfe eines Oszillographen der Firma LeCroy untersucht.

In Abbildung 6.3 sind die Spannungen am DA-Ausgang der PCI – Karte und die zugehörige Spannung am Heizelement des Sensors dargestellt. Die Zeitkonstante des Spannungsanstiegs am Heizelement liegt bei etwa $20\mu\text{s}$.

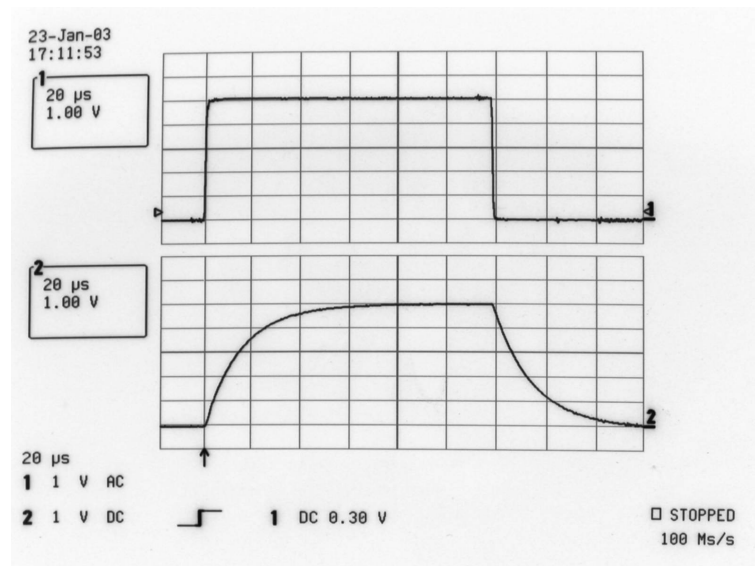


Abbildung 6.3 Der obere Graph zeigt die Spannung am DA-Ausgang der PCI-Karte und der untere die Spannung am Heizelement des Sensors.

Zur Bestimmung des Heizwiderstands wird der Spannungsabfall über einem zum Heizelement in Reihe geschalteten Widerstand gemessen. In Abbildung 6.4 sind die Spannungen am Heizelement und am AD-Eingang der PCI – Karte. Die Spannung am AD – Eingang ist proportional zum Heizstrom. Die Zeitkonstanten liegen dabei ebenfalls im Bereich von $20\mu\text{s}$.

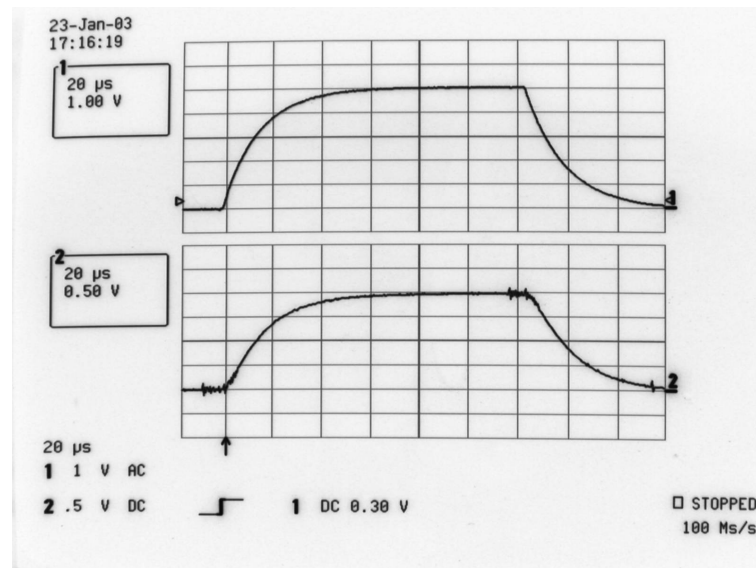


Abbildung 6.4 Der obere Graph zeigt die Spannung am Heizelement des Sensors und der untere die Spannung am AD-Eingang der PCI-Karte. Die Spannung am AD-Eingang ist proportional zum Spannungsabfall über dem Serienwiderstand $R_{\text{Ref,Heizer}}$.

In Abbildung 6.5 ist die Spannung am DA – Ausgang und die Spannung am Sensor dargestellt. Die Zeitkonstante der Spannungsänderung liegt unter $10\mu\text{s}$. Die bestimmten Zeitkonstanten liegen alle mehr als einen Faktor 20 und dem kleinsten Zeitintervall der Messsoftware von $500\mu\text{s}$ (siehe Abschnitt 4.1). Daher kann der Einfluss der Elektronik bei der Messung des Zeitverhaltens der Sensoren vernachlässigt werden.

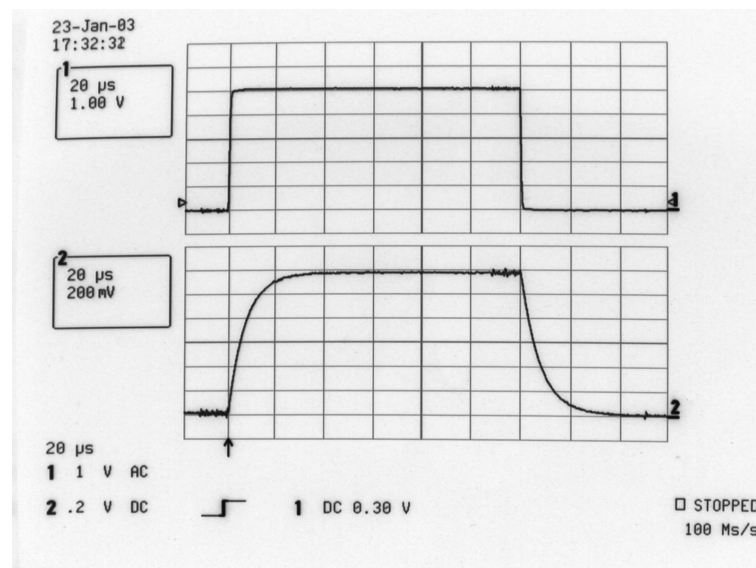


Abbildung 6.5 Der obere Graph zeigt die Spannung am DA-Ausgang der PCI-Karte und der untere die Spannung am Sensor.

Da es sich bei dem verwendeten Betriebssystem nicht um ein Echtzeitbetriebssystem handelt, wurde untersucht, ob die Steuerungssoftware eine ausreichende Zeitgenauigkeit aufweist. In Abbildung 6.6 wurde mit Hilfe der Software eine Rechteckspannung mit einer Periodendauer von 1ms an die sensitive Schicht angelegt. Im dargestellten Zeitbereich zeigt sich keine zeitliche Abweichung. Auch bei längeren Messungen war keine Abweichung erkennbar.

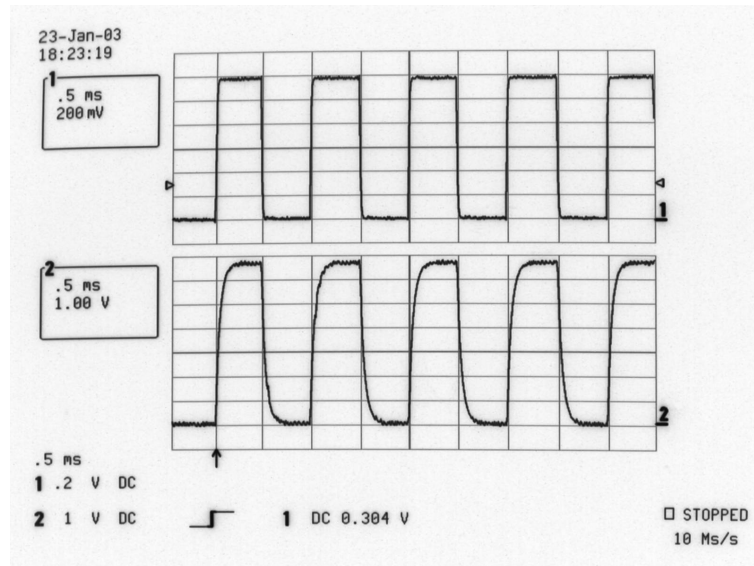


Abbildung 6.6 Der obere Graph zeigt die Spannung an der sensitive Schicht eines rein resistiven Sensordummys und der untere die Spannung am AD-Eingang der PCI-Karte. Die Spannung am AD-Eingang ist dabei proportional zum Spannungsabfall über dem Referenzwiderstand R_{Ref} .

In Abbildung 6.7 ist eine Messung mit einem Sensordummy dargestellt. Der Verlauf der Messung entspricht dem in Abschnitt 5.3 beschriebenen Polarisationsbereich. Der Sensordummy besteht aus drei in Reihe geschalteten Widerständen. Die Widerstände repräsentieren dabei jeweils die Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} (siehe Abschnitt 3.1). Die verwendeten Widerstände liegen mit $10\text{k}\Omega$ bis $47\text{k}\Omega$ in der gleichen Größenordnung wie die Sensorwiderstände. Die gemessenen Widerstandswerte sind im betrachteten Zeitbereich konstant, so dass die Elektronik die Messung des Zeitverhaltens der Sensoren nicht beeinflusst.

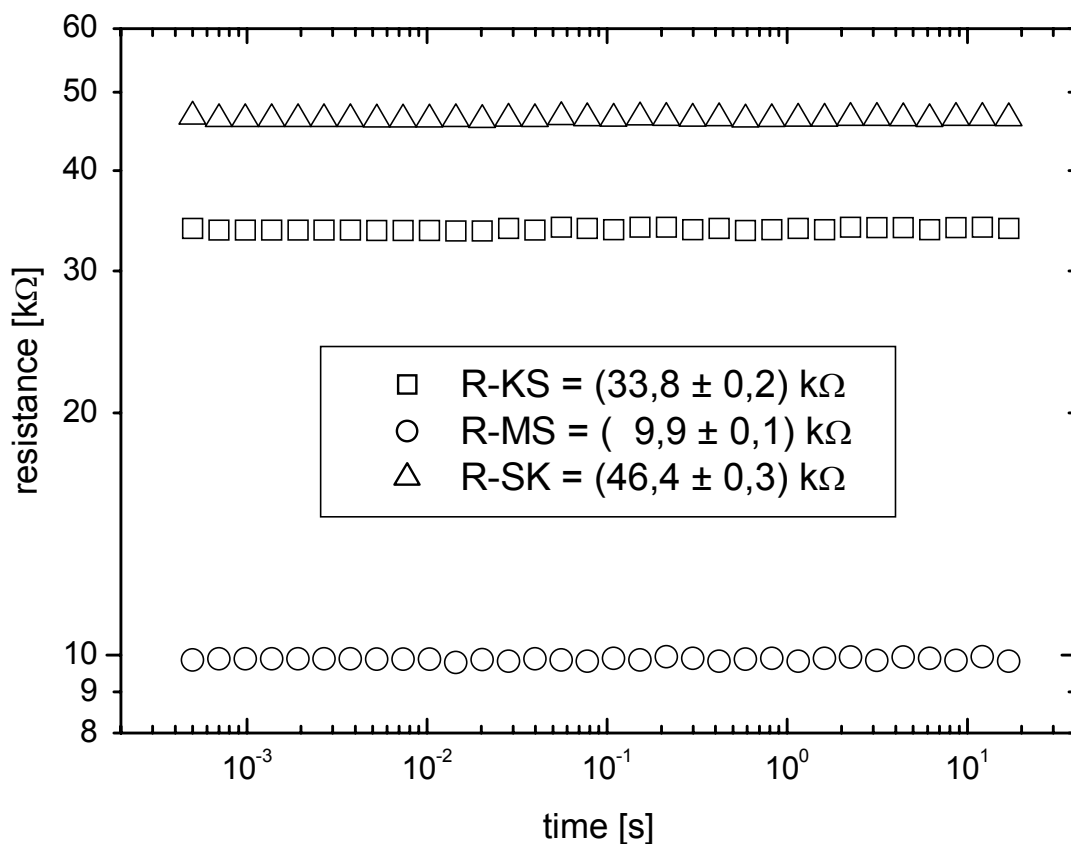


Abbildung 6.7 Test der Spannungssprungmessung mit einem Widerstandsdummy bestehend aus einer Reihenschaltung eines $33 \text{ k}\Omega$, eines $10 \text{ k}\Omega$ und eines $47 \text{ k}\Omega$ Widerstands.

Anhang B

Dateiformat

Die Daten der spannungszyklischen Messungen mit 4-Punkt-Sensoren werden in einem Binärformat gespeichert. Dem Messfile vorangestellt ist eine 16 Byte lange ASCII – Zeichenfolge. Danach folgt ein Header mit Informationen über die Anzahl der Datenpakete, über den Referenzwiderstand und die Start- und Stopzeit der Messung. Die Datenpakete bestehen jeweils aus einem Header gefolgt von 5 Arrays aus jeweils 128 floating point Werten (4 Byte). Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über das Dateiformat:

Dateiformat der Messdaten aus den spannungszyklischen Messungen		
Bytes	Typ	Beschreibung
16	ASCII	Kennung: „1SENSORUZYKLISCH“
60	Struktur	Headerstruktur mit: DWORD dwID; // Identifier DWORD dwDatenAnfang; // Zeiger auf Datenpakete DWORD dwAnzahl; // Anzahl der Datenpakete float fIRStart; // Heizwiderstand zu Beginn float fIRStopp; // Heizwiderstand am Ende float fIRRef; // Referenzwiderstand float fUHeiz; // Heizspannung SYSTEMTIME stStartZeit; // Startzeit SYSTEMTIME stStoppZeit; // Stoppzeit
Datenpakete		
60	Struktur	Paketheader mit: DWORD dwID; // Identifier DWORD dwDatenAnfang; // Zeiger auf Datenanfang DWORD dwAnzahl; // Anzahl der Daten float fIRStart; // Heizwiderstand zu Beginn des Messzyklus float fIRStopp; // Heizwiderstand am Ende des Messzyklus float fIRRef; // Referenzwiderstand float fUHeiz; // Heizspannung SYSTEMTIME stStartZeit; // Startzeit SYSTEMTIME stStoppZeit; // Stoppzeit
„	„	„
„	„	„

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Bandschema und Zustandsdichten für einen n-dotierten Halbleiter.....	5
Abbildung 2.2 Elementare Sprungmechanismen im Untergitter einer Ionensorte in ionischen Kristallen.	7
Abbildung 2.3 Im linken Bild sind die Energieniveaus im Bereich der Korngrenze ohne ein Oberflächenladung und im rechten Bild mit einer negativen Oberflächenladung dargestellt.	9
Abbildung 2.4 Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte im Leitungsband, des elektrischen Feldes und des Potentials in der Raumladungszone im Falle der Schottky-Näherung. ...	11
Abbildung 2.5: Lennard-Jones-Modell der Physisorption und Chemisorption.....	13
Abbildung 2.6 Modell der Chemisorption nach Wolkenstein [Wol 64]. Ein Teilchen in großer Entfernung zur Oberfläche mit der Energie $E_a(\infty)$ nähert sich der Oberfläche und bildet mit einem Oberflächenteilchen einen gebunden Zustand mit der Energie E_a^0 (Zweiteilchnenergie). Durch Einfang eines Elektrons kann das Teilchen einen Oberflächenzustand mit der Energie E_a^- besetzen.	14
Abbildung 2.7 Links ist die Leitwertmessung an polykristallinen Dickschichtsensoren schematisch dargestellt. Die Messspannung U_M wird meist über Platinelektroden an die Schicht angelegt. Im rechten Bild sind zwei Arten von Korn/Korn - Kontakten dargestellt.	19
Abbildung 2.8 Energieschema eines Doppel-Schottky Kontakts zwischen zwei nicht verbundenen Körnern. Links ohne äußere Spannung und rechts mit äußerer Spannung $U=\Delta V_1 + \Delta V_2$	21
Abbildung 2.9 Links ist eine sinusförmige Wechselspannung der Frequenz $\omega=2\pi f$, der Amplitude $ U(\omega) $ und der Phasenverschiebung ϕ im Zeitbereich dargestellt. Das rechte Bild zeigt die zugehörige Fouriertransformierte als Vektor in komplexen Ebene.	23
Abbildung 2.10 Oben links ist die komplexe Ebene des s-Bereichs dargestellt. Das Bild oben rechts zeigt den komplexen Wert der Laplacetransformierten $U(s)$ an der Stelle $s=3+i5$ als Vektor in der komplexen Ebene. Im unteren Bild ist die zugehörige Spannung $u(t)$ im Zeitbereich aufgetragen.	25
Abbildung 3.1 Das linke Bild zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der Elektrodenstruktur des Sensors. Rechts ist diese schematisch dargestellt. Der Schichtbereich zwischen der Elektrode E1 und E2 wird im folgenden mit S_{12} , der Schichtbereich zwischen E2 und E3 mit S_{23} und der Schichtbereich zwischen E3 und E4 mit S_{34} bezeichnet.	33
Abbildung 3.2 Schematische Darstellung der verwendeten Gasmischapparatur	35
Abbildung 4.1 PC-basiertes Messsystem Sensorcharakterisierung.....	37
Abbildung 4.2 Prinzipschaltbild der Ansteuerung des Sensorheizelements	38
Abbildung 4.3 Prinzipschaltbild der Elektronik zur elektrischen Charakterisierung der sensitiven Schicht von Sensoren mit einer 4-Punkt Elektrodenstruktur.	39
Abbildung 4.4 Benutzeroberfläche des Programms <i>InAlo</i>	41
Abbildung 5.1 Aufnahmen einer siebgedruckten WO_3 - Schicht mit Hilfe eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops, durchgeführt am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Gießen.....	43
Abbildung 5.2 Abhängigkeit der Schichttemperatur vom Widerstand des Platinheizelements für die Sensoren G1, G4, P2 und dP3. Die gestrichelten Linien stellen die jeweiligen Regressionsgeraden dar.	45
Abbildung 5.3 Schichttemperatur in Abhängigkeit der Heizleistung für die Sensoren G1, G4, P2 und dP3. Die Sensoren G1, P2 und dP3 wurden jeweils mit einer Temperaturänderung von 2,4 K/s betrieben. Die Temperaturänderung für den Sensor G4 betrug 1,2 K/s.	45

Abbildung 5.4 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für die Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} des Sensors P2. σ -sensor zeigt den Leitwert der gesamten Schicht. Die Aktivierungsenergie beträgt im Temperaturbereich über 500°C $E_A = 1,09\text{eV}$	47
Abbildung 5.5 Abhängigkeit der Leitwertänderung bei unterschiedlich schnellen Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten des Sensors P2. Die Aktivierungsenergie unterhalb 280°C beträgt $E_A = 0,43\text{ eV}$	48
Abbildung 5.6 Vergleich des Widerstandsverlaufs des Schichtbereichs S_{23} in Abhängigkeit der Temperatur für die Sensoren P2 und nP3 bei einer Heizrate von $2,4\text{ K/s}$	49
Abbildung 5.7 Vergleich des Widerstandsverlaufs des Schichtbereichs S_{23} in Abhängigkeit der Temperatur für die Sensoren G4 und P4 bei einer Heizrate von $2,4\text{K/s}$	49
Abbildung 5.8 Vergleich des Widerstandsverlaufs in Abhängigkeit der Temperatur für zwei Heiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten. Dargestellt ist der Schichtbereich S_{23} des Sensors G1.....	50
Abbildung 5.9 Verlauf des Leitwerts σ_{12} für den Sensor P4 bei einem Temperaturwechsel von 200°C auf 450°C	52
Abbildung 5.10 $U(I)$ - Kennlinie des Sensors P2 bei einer Temperatur von 245°C . Die drei dargestellten Spannungsverläufe beziehen sich auf den Potentialabfall über den jeweiligen Schichtbereichen S_{12} , S_{23} und S_{34} (siehe Abschnitt 3.1).	53
Abbildung 5.11 $U(I)$ - Kennlinie des Sensors P2 bei einer Temperatur von 494°C . Die drei dargestellten Spannungsverläufe beziehen sich auf den Potentialabfall über den jeweiligen Schichtbereichen S_{12} , S_{23} und S_{34} (siehe Abschnitt 3.1).	54
Abbildung 5.12 $U(I)$ - Kennlinie des Sensors G1 bei einer Temperatur von 293°C . Die drei dargestellten Spannungsverläufe beziehen sich auf den Potentialabfall über den jeweiligen Schichtbereichen S_{12} , S_{23} und S_{34} (siehe Abschnitt 3.1).	55
Abbildung 5.13 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der drei Schichtbereiche bei Angebot von 1ppm NO_2 in trockener synthetischer Luft für den Sensor P2. Die Heizrate betrug $0,17\text{ K/s}$	57
Abbildung 5.14 Temperaturabhängigkeit der Sensitivität auf ein NO_2 – Angebot von 1ppm in trockener synthetischer für den Sensor P2.....	57
Abbildung 5.15 Sensorsignal des Sensors P2 mit trockener synthetischer Luft als Trägergas bei Angebot von 2ppm NO_2 , Änderung der relativen Feuchte von 0% auf 50% und Änderung des Sauerstoffanteils von 20% auf 2% . Dargestellt ist der Gesamtwiderstand und die Widerstände der drei Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} . Die Temperatur der sensitiven Schicht betrug 311°C	59
Abbildung 5.16 Sensitivität $(\sigma_0 - \sigma_G)/\sigma_0$ bei einem Angebot von 100ppm CO in trockener synthetischer Luft für die Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} des Sensors P2 mit einer Schichttemperatur von 425°C	60
Abbildung 5.17 Verlauf der Betriebsparameter und der Widerstand der drei Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34}	62
Abbildung 5.18 Sensorsignal des Sensors P2 mit trockener synthetischer Luft als Trägergas bei Angebot von 2ppm NO_2 , Änderung der relativen Feuchte von 0% auf 50% und Änderung des Sauerstoffgehalts von 20% auf 2% . Dargestellt ist der Gesamtwiderstand und die Widerstände der Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} . Die Temperatur der sensitiven Schicht betrug 311°C	64
Abbildung 5.19 Signale der Schichtbereiche S_{23} und S_{34} mit den zugehörigen Fit - Funktionen der Grundsignale.....	65
Abbildung 5.20 Widerstand der einzelnen Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} relativ zum jeweiligen Grundwiderstand. Der zeitliche Verlauf des Grundleitwerts wurde jeweils durch eine Fit - Funktion genähert.....	66
Abbildung 5.21 Ausheizprozedur.....	67

Abbildung 5.22 Stromantwort des Sensors P4 auf einen Spannungssprung mit $U_{\text{Mess}} = -800$ mV bei einer Schichttemperatur von 458°C	69
Abbildung 5.23 Spannungsverlauf an den Elektroden E4, E3 und E2 des Sensors P2 nach einem Stromsprung von $0 \mu\text{A}$ auf $14 \mu\text{A}$ bei einer Schichttemperatur von 380°C	70
Abbildung 5.24 Zeitlicher Verlauf des Sensorstroms und der Spannungen an den Elektroden E4, E3 und E2 nach einem Spannungssprung von 0 mV auf -600 mV für den Sensor P2 bei einer Schichttemperatur von 456°C	71
Abbildung 5.25 Zeitlicher Verlauf der berechneten Widerstände $R_{12}(t)$, $R_{23}(t)$ und $R_{34}(t)$ des Sensors P2 bei einer Messspannung von -600 mV und einer Schichttemperatur von 456°C	72
Abbildung 5.26 Schema des Messspannungsprofils.	72
Abbildung 5.27 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800$ mV für den Sensor P4. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 30.....	74
Abbildung 5.28 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800$ mV für den Sensor nP3. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 30.....	75
Abbildung 5.29 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800$ mV für den Sensor G1. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 70.....	76
Abbildung 5.30 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800$ mV für den Sensor G4. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 70.....	76
Abbildung 5.31 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800$ mV für den Sensor wP1. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 50.....	77
Abbildung 5.32 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800$ mV für den Sensor P2. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 50.....	77
Abbildung 5.33 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800$ mV für den Sensor dP1. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 4.....	79
Abbildung 5.34 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) einer rechteckförmigen Messspannung von $U_m = -800$ mV für den Sensor dP3. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 4.....	79
Abbildung 5.35 Zeitlicher Verlauf des Widerstands der einzelnen Schichtbereiche nach einschalten (links) bzw. ausschalten (rechts) eines rechteckförmigen Messstroms von $I_m = -18,2 \mu\text{A}$. Der dargestellte Widerstandsbereich entspricht einem Faktor 50.....	81
Abbildung 5.36 Widerstand des Schichtbereichs S_{12} des Sensors P2 für Messspannungen von -100 mV bis -600 mV bei einer Schichttemperatur von 425°C	84
Abbildung 5.37 Widerstand des Schichtbereichs S_{23} des Sensors P2 für Messspannungen von -100 mV bis -600 mV bei einer Schichttemperatur von 425°C	85

Abbildung 5.38 Widerstand des Schichtbereichs S_{34} des Sensors P2 für Messspannungen von -100mV bis -600mV bei einer Schichttemperatur von 425°C	86
Abbildung 5.39 Normierter Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S_{12} des Sensors P4 für Messspannungen von -200 mV bis -1600 mV bei einer Schichttemperatur von 458°C	87
Abbildung 5.40 Normierter Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S_{23} des Sensors P4 für Messspannungen von -200 mV bis -1600 mV bei einer Schichttemperatur von 458°C	88
Abbildung 5.41 Normierter Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S_{34} des Sensors P4 für Messspannungen von -200 mV bis -1600 mV bei einer Schichttemperatur von 458°C	89
Abbildung 5.42 Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S_{12} des Sensors P4 relativ zum Startwert für Schichttemperaturen zwischen 317°C und 540°C mit $U_M = -800\text{mV}$	91
Abbildung 5.43 Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S_{23} des Sensors P4 relativ zum Startwert für Schichttemperaturen zwischen 317°C und 540°C mit $U_M = -800\text{mV}$	92
Abbildung 5.44 Widerstandsverlauf des Schichtbereichs S_{34} des Sensors P4 relativ zum Startwert für Schichttemperaturen zwischen 317°C und 540°C mit $U_M = -800\text{mV}$	93
Abbildung 5.45 Feuchteabhängigkeit des Widerstandsverlaufs für den Schichtbereich S_{12} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und die Messspannung -800 mV	95
Abbildung 5.46 Widerstandsverlaufs in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts für den Schichtbereich S_{12} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und die Messspannung -800 mV	95
Abbildung 5.47 Feuchteabhängigkeit des Widerstandsverlaufs für den Schichtbereich S_{23} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und die Messspannung -800 mV	97
Abbildung 5.48 Widerstandsverlauf in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts für den Schichtbereich S_{23} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und $U_M = -800\text{ mV}$	97
Abbildung 5.49 Feuchteabhängigkeit des Widerstandsverlaufs für den Schichtbereich S_{34} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und die Messspannung -800 mV	99
Abbildung 5.50 Widerstandsverlauf in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts für den Schichtbereich S_{34} des Sensors P4. Die Schichttemperatur betrug 458°C und $U_M = -800\text{ mV}$	99
Abbildung 5.51 Widerstandsverlauf relativ zum Startwert für die Schichtbereiche S_{12} und S_{34} des Sensors G4 bei NO_2 - Angebot. Der linke Graph zeigt den Polarisations- und der rechte Graph den Relaxationsbereich. Die Schichttemperatur betrug 381°C und die Messspannung 800 mV	100
Abbildung 5.52 Widerstandsverlauf relativ zum Startwert für die Schichtbereiche S_{12} und S_{34} des Sensors G4 bei CO - Angebot. Der linke Graph zeigt den Polarisationsbereich und der rechte Graph den Relaxationsbereich. Die Schichttemperatur betrug 381°C und die Messspannung 800 mV	102
Abbildung 5.53 Widerstandsverlauf relativ zum Startwert für die Schichtbereiche S_{12} und S_{34} des Sensors G4 bei Ethanol - Angebot. Der linke Graph zeigt den Polarisationsbereich und der rechte Graph den Relaxationsbereich. Die Schichttemperatur betrug 381°C und die Messspannung 800 mV	104
Abbildung 5.54 Temperaturverlauf und Messspannung U_M der drei Bereiche A, B und C des U-T-Messprofils (UTM)	106
Abbildung 5.55 Verlauf der Widerstände der Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} des Sensors P4 während des U-T-Messprofils.....	107
Abbildung 5.56 Widerstands- und Temperaturverlauf im Bereich B des U-T-Messprofils..	107

Abbildung 5.57 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zwischen 200°C und 300°C vor Durchlaufen des oben beschriebenen U-T-Messprofils. Die Aktivierungsenergien sind aus der Steigung des linearen Fits der jeweiligen Messpunkte berechnet.....	108
Abbildung 5.58 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zwischen 200°C und 300°C 14 Stunden nach Durchlaufen des oben beschriebenen U-T-Messprofils. Die Aktivierungsenergien sind aus der Steigung des linearen Fits der jeweiligen Messpunkte berechnet.....	109
Abbildung 5.59 Verlauf der Schichtleitwerte σ_{12} , σ_{23} und σ_{34} des Sensors P4 bei einem Temperaturwechsel von 200°C auf 450°C. Diese Messung wurde 17 Stunden nach Durchlaufen des U-T-Messprofils durchgeführt.	110
Abbildung 5.60 Verlauf des Widerstands der Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} des Sensors P4 während eines Messspannungszyklus mit $U_M = 800$ mV und einer Temperatur von 385°C. Die Zeit t_0 bezieht sich auf die Startzeit des jeweiligen Messspannungsprofilbereichs.....	111
Abbildung 5.61 Sensorverhalten des Sensors P4 bei Angebot von NO_2 und CO sowie Gemischen der beiden Gase. Am Anfang und am Ende der Messung erfolgt eine Feuchteänderung. Die jeweiligen Gaskonzentrationen sind im untersten Graph dargestellt. Die beiden oberen Graphen zeigen den Widerstand der Schichtbereiche S_{12} und S_{34} . Die Schichttemperatur betrug 385°C und die Messspannung 800mV.	113
Abbildung 5.62 Aus dem zeitlichen Verlauf des Widerstands errechnete Signale des Sensors P4 bei einem Angebot von NO_2 , CO und Gemischen der beiden Gase. Am Anfang und am Ende der Messung erfolgt eine Feuchteänderung. Die Gaskonzentrationen sind im untersten Graph dargestellt. Die Schichttemperatur betrug 385°C und die Messspannung 800mV.	114
Abbildung 5.63 Aus dem zeitlichen Verlauf des Widerstands errechnete Signale des Sensors P4 bei einem Angebot von NO_2 und CO und Gemischen der beiden Gase. Am Anfang und am Ende der Messung erfolgt eine Feuchteänderung. Die jeweiligen Gaskonzentrationen sind im untersten Graph dargestellt. Die Schichttemperatur betrug 385°C und Messspannung 800mV.	115
Abbildung 5.64 Sensorverhalten des Sensors P4 bei einem Angebot von NO_2 und Ethanol und einer Änderung des Sauerstoffgehalts. Die jeweiligen Gaskonzentrationen sind im untersten Graph dargestellt. Die beiden oberen Graphen zeigen den Widerstand der Schichtbereiche S_{12} und S_{34} . Die Schichttemperatur betrug 385°C und die Messspannung 800mV.	117
Abbildung 5.65 Aus dem zeitlichen Verlauf des Widerstands errechnete Signale des Sensors P4 bei einem Angebot von NO_2 und Ethanol und einer Änderung des Sauerstoffgehalts. Die jeweiligen Gaskonzentrationen sind im untersten Graph dargestellt. Die Schichttemperatur betrug 385°C.	118
Abbildung 5.66 Modell zur Berechnung des Widerstandsverlaufs entlang der Strompfade in einem Sensor.	120
Abbildung 5.68 Simulierter Verlauf des Sensorstroms für einen Messspannungssprung.	123
Abbildung 5.69 Simulationsrechnung des Verlaufs der Widerstände der Schichtbereiche S_{12} , S_{23} und S_{34} . In A ist der Verlauf für einen Messspannungssprung dargestellt und in B der Verlauf nach Abschalten der Messspannung.....	123
Abbildung 6.1 Änderung $\Delta\Phi_B$ der Bandverbiegung in Abhängigkeit der Temperatur für die Schichtbereich S_{12} und S_{34} des Sensors P2. Die Messspannung betrug -800 mV.....	127
Abbildung 6.2 Berechnung des zeitlichen Verlaufs des Konzentrationsprofils von Sauerstofffehlstellen entlang der Strompfade für akzeptordotiertes SrTiO_3 nach Anlegen einer Gleichspannung [Was00].	128
Abbildung 6.3 Der obere Graph zeigt die Spannung am DA-Ausgang der PCI-Karte und der untere die Spannung am Heizelement des Sensors.	138

Abbildung 6.4 Der obere Graph zeigt die Spannung am Heizelement des Sensors und der untere die Spannung am AD-Eingang der PCI-Karte. Die Spannung am AD-Eingang ist proportional zum Spannungsabfall über dem Serienwiderstand $R_{\text{Ref,Heizer}}$	139
Abbildung 6.5 Der obere Graph zeigt die Spannung am DA-Ausgang der PCI-Karte und der untere die Spannung am Sensor.	139
Abbildung 6.6 Der obere Graph zeigt die Spannung an der sensitiven Schicht eines rein resistiven Sensordummys und der untere die Spannung am AD-Eingang der PCI-Karte. Die Spannung am AD-Eingang ist dabei proportional zum Spannungsabfall über dem Referenzwiderstand R_{Ref}	140
Abbildung 6.7 Test der Spannungssprungmessung mit einem Widerstandsdummy bestehend aus einer Reihenschaltung eines 33 k Ω , eines 10 k Ω und eines 47 k Ω Widerstands. . . .	141

Literaturverzeichnis

- [Agu02] K. Aguir, C. Lemire, D.B.B. Lollman, *Electrical properties of reactively sputtered WO_3 thin films as ozone gas sensor*, Sensors and Actuators B 84 p. 1-5 (2002)
- [Ahl03] S. Ahlers, T. Becker, W. Hellmich, C. Bosch-v. Braunmühl, G. Müller, *TEMPERATUR – ANS FIELD-EFFECT-MODULATION TECHNIQUES FOR THIN-FILM METAL OXIDE GAS SENSORS* in *Advanced Gas Sensing - The Electroadsorptive Effect and Related Techniques* edited by T. Doll, Kluwer Academic Publishers (2003)
- [Bec99] H. Becker, *Leitfähigkeitsmechanismen in polykristallinen Wolframoxidschichten und ihre Gassensitivität*, Diplomarbeit, Technische Universität München (1999)
- [Bla86] G. Blatter and F. Greuter, *Carrier transport through grain boundaries in semiconductors*, Physical Review B Vol. 33 no.6 p. 3952-3966 (1986)
- [Bon81] J. P. Bonnet, *Propriétés électriques du trioxyde de tungstène a proximité de sa composition stoechiométrique. Influence des conditions thermodynamiques de préparation et phénomènes de trempe*, Journal of Solid State Chemistry Vol. 40 p. 270-279 (1981)
- [Can96a] C. Cantalini, H.T. Sun, M. Faccio, M. Pelino, S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, *NO_2 sensitivity of WO_3 thin film obtained by high vacuum thermal evaporation*, Sensors and Actuators B 31 p. 81-87 (1996)
- [Can96b] C. Cantalini, M. Pelino, H.T. Sun, M. Faccio, S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, *Cross sensitivity and stability of NO_2 sensors from WO_3 thin film*, Sensors and Actuators B 35-36 p. 112-118 (1996)
- [Cro63] B. L. Crowder, M. J. Sienko, *Some Solid-State Studies of Tungsten Trioxide and Their Significanca to Tungsten Bronze Theory*, The Journal of Chemical Physics Vol. 38 p. 1576 – 1583 (1963)

- [Die78] R. Diehl, G. Brandt and E. Salje, *Acta Crystallogr. B* 34, p. 1105-111 (1978)
- [Föl00] O. Föllinger, *Laplace-, Fourier-, und z-Transformation 7. Auflage*, Hüthig Verlag Heidelberg (2000)
- [Gm79] Gmehlin, *Handbuch der anorganischen Chemie: Wolfram*, Springer Verlag (1979)
- [Gra95] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* Elsevier, Amsterdam (1995)
- [Gre90] F. Greuter and G. Blatter, *Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors*, *Semicond. Sci. Technol.* 5 p. 111-137 (1990)
- [Gro85] C.R.M. Grovenor, *Grain boundaries in semiconductors*, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18 p. 4079-4119 (1985)
- [Gup90] T.K. Gupta, *Application of Zinc Oxide Varistors*, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (7) p. 1817-1840 (1990)
- [Hen91] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, G.G. Teubner Stuttgart (1991)
- [Hje96] Anders Hjelm, Clae G. Granqvist and John M. Wills, *Electronic structure and optical properties of WO_3 , $LiWO_3$, $NaWO_3$ and HWO_3* , *Physical Review B* Vol. 54 no. 4 p. 2436-2445 (1996)
- [Kam01] B. Kamp, R. Merkle, J. Maier, *Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide*, *Sensors and Actuators B* 77 p. 534-542 (2001)
- [Keh52] W.L. Kehl, R.G. Hay and D. Wahl, *J. Appl. Phys.* 23, p. 212-215 (1952)
- [Kor99] S. Kornely, persönliche Mitteilung (1999)

- [Lan94] V. Lantto, T.S. Rantala, *Computer simulation of the surface energy barrier of oxidic semiconductors*, Sensors and Actuators B 13/14 p. 711-715 (1994)
- [Lee00] Duk-Dong Lee, *The TiO – adding effects in WO₃-based NO₂ sensors prepared by coprecipitation and precipitation method*, Sensors and Actuators B 65 p. 331-335 (2000)
- [Lid98] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th Edition 1998 – 1999
- [Lin02] Z. Ling, C. Leach, R. Freer, *A time resolved study of the response of a WO₃ gas sensor to NO₂ using AC impedance spectroscopy*, Sensors and Actuators B 87 p. 215 –221 (2002)
- [Els99] A. Elshafie, H.H. Afify, A. Abdel-All, *Dielectric Properties of Tungsten Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis*, phys. stat. sol. (a) 174 p. 301 – 310 (1999)
- [Loo69] B.O. Loopstra and H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr. B* 25, p. 1420-1421 (1969)
- [Mac87] J. Ross Macdonald (Editor), *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1987)
- [Mad89] M. J. Madou, S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press Inc., 1989
- [Mai00] J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktionen*, B.G. Teubner Stuttgart (2000)
- [Man98] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Tepore, *Physical and structural characterization of tungsten oxide thin films for NO gas detection*, Thin Solid Films 324 p.44-51 (1998)
- [McA01] Junhua Ding, Thomas J. McAvoy, Richard E. Cavicchi, Steve Semancik, *Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors*, Sensors and Actuators B 77 p. 597 – 613 (2001)

- [Meg02] Abschlussbericht zum VDI - Verbundprojekt MEGAS, Projekt Nr.:V1294 (2002)
- [Pik79] G.E. Pike, *The dc voltage dependence of semiconductor grain-boundary resistance*, J. Appl. Phys. 50 (5) p. 3414-3422 (1979)
- [Pik84] G.E. Pike, *Semiconductor grain-boundary admittance: Theory*, Physical Review B Vol. 30 no.2 p. 795-802 (1984)
- [Poh00] R. Pohle, *In-Situ-Untersuchungen gassensitiver Prozesse an Metalloxidoberflächen mit infrarotspektroskopischen Methoden*, Dissertation, Technische Universität München (2000)
- [Ran96] Tu. Rantala, Vilho Lantto, Tapio T. Rantala, *Effects of mobile donors on potential distribution in grain contacts of sintered ceramic semiconductors*, Journal of Applied Physics 79 (12) p. 9206 – 9212 (1996)
- [Ran98] Tu. Rantala, V. Lantto, Ta. Rantala, *Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide*, Sensors and Actuators B 47 p. 59-64 (1998)
- [Ran01] U. Pulkkinen, Ta. T. Rantala, Tu. S. Rantala, V. Lantto, *Kinetic Monte Carlo simulation of oxygen exchange of SnO₂ surface*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 166 p. 15-21 (2001)
- [Sal76] E. Salje, *Ferroelectrics*, 12, p. 215-217 (1976)
- [Sal77] E. Salje, *Acta Crystallogr. B* 33, p. 547-577 (1977)
- [Sam73] S. Samson and C.G. Fonstad, *Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals*, Journal of Applied Physics Vol. 44 no. 10 p. 4618-4621 (1973)

- [Saw59] S. Sawada and G.C. Danilson, *Electrical Conduction in Crystals and Ceramics of WO_3* , Physical Review Vol. 113 no.3 p. 803-805 (1959)
- [Sch92] H. Schaumburg, *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik 3 / Sensoren*, B.G. Teubner Stuttgart (1992)
- [Sch02] R. Schmitt, D. McCann, B. Marquis and D. E. Kotecki, *Dielectric relaxation of WO_3 thick films from 10 Hz to 1.8 GHz*, Journal of Applied Physics Vol. 91 no. 10 p. 6775 – 6777 (2002)
- [Sik80] V.K. Sikka and C.J. Rosa, *THE OXIDATION KINETICS OF TUNGSTEN AND THE DETERMINATION OF OXYGEN DIFFUSION COEFFICIENT IN TUNGSTEN TRIOXIDE*, Corrosion Science Vol 20 p. 1210 – 1219 (1980)
- [Sle97] P.M. Woodward, A.W. Sleight and T. Vogt, *Ferroelectric Tungsten Trioxide*, Journal of Solid State Chemistry 131, p. 9-17 (1997)
- [Swd03] T. Sauerwald, ... , Diplomarbeit, Universität Gießen (2003)
- [Tan60] S. Tanisaki, J. Phys. Soc. Jpn. 15, p. 573-581 (1960)
- [Tri99] Ulf Tritthart, *Wasserstoffdotierte WO_3 -Filme*, Dissertation Carolo-Wilhelmina Universität Braunschweig (1999)
- [USP93] Rump et al. , United States Patent, Patent Number 5,217,692
Date of Patent Jun. 8. 1993
- [Vog99] T. Vogt, P. M. Woodward and B. A. Hunter, *The High-Temperature Phases of WO_3* , Journal of Solid State Chemistry 144, p.209-215 (1999)
- [Vol97] Markus Vollmann, *Elektronische Korngrenzeigenschaften akzeptordotierter $SrTiO_3$ -Dielektrika*, VDI Reihe 9 Nr. 246, Düsseldorf: VDI Verlag (1997)

- [Was00] R. Waser, R. Hagenbeck, *GRAIN BOUNDARIES IN DIELECTRIC AND MIXED - CONDUCTING CERAMICS*, Acta mater. 48 p. 797-825 (2000)
- [Wei92] U. Weimar, *Oxidgassensoren und Multikomponentenanalyse*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen (1992)
- [Wol64] T. Wolkenstein, *Elektronentheorie der Katalyse*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1964)
- [Woo95] P.M. Woodward, A.W. Sleight and T. Vogt, J. Phys. Chem. Solids 56, p.1305-1315 (1995)
- [Yu01] Wang Yu-De, Chen Zhan-Xian, Li Yan-Feng, Zhou Zhen-Lai, Wu Xing-Hui, *Electrical and gas-sensing properties of WO₃ semiconductor material*, Solid State Electronics 45 p. 639-644 (2001)

Stichwortverzeichnis

Abschirmlänge.....	18	Leitfähigkeit	
Admittanz	23	elektronische	3
Adsorptionsprozess.....	13	ionische	6
Aktivierungsenergie..	29, 50, 108, 133, 135	thermisch aktivierte.....	46
Algorithmenoptimierung	42	Lennard-Jones – Modell	12
Anregungsfunktion	22	Merkmalsraum (<i>siehe</i> Phasenraum).....	41
Antwortfunktion	22	Messelektronik.....	37, 138
Austrittsarbeit	9	Messsoftware	37
Bandlücke	28	Messspannungsprofil	73
Bandverbiegung.....	9, 128	Messspannungszyklus.....	111
Barrierenhöhe	120, 127	Modellrechnung	120
Beweglichkeit	4	Nernst-Einstein-Gleichung	7
Charge Transfer Modell (CTM)	13	Nichtgleichgewichtszustand	16, 68, 126
Chemisorption	12	Oberflächenakzeptoren	8
Dampfdruckgleichung	34	Oberflächenladung.....	128
Dateiformat.....	142	Oberflächenzustand.....	11
Debye-Länge	18	Ohmsches Gesetz.....	6
Diffusionskoeffizient	7	Perovskitstruktur	28
Diffusionsstrom	122	Phasenraum (<i>siehe</i> Merkmalsraum).....	41
Donatorniveau	5	Phasenübergänge.....	28
Driftstrom	122	Physisorption.....	12
Elektrodenanordnung	33	Poissongleichung	10
Elektronenaffinität	9	Polarisationsbereich	73
Ersatzschaltbild.....	18, 68	Quasiferminiveau.....	19
Fehlstellenbeweglichkeit	120	Querempfindlichkeit	116, 131
Ferminiveau	5, 9, 19	Rasterelektronenmikroskop	43
Feuchte	34	Relaxationsbereich.....	73
Ficksches Gesetz	6	Sauerstofffehlstellen	4
Fouriertransformation.....	22	Schichtbereiche	33
Gleichgewichtseinstellung.....	68	Schichtdicke	31
Gleichgewichtszustand	17	Schichttemperatur	44
Heizleistung	44	Selektiver Nachweis.....	131
Hystereseverhalten.....	46	Sensitivität.....	56
Impedanz	23	Sensorarray	
Impedanzspektroskopie	22	paralleles	131
im Frequenzbereich	25	zeitsequentielles	131
im Zeitbereich.....	25, 68	Spannungszyklus.....	111
Ionisierungsenergie.....	29	thermionischen Emission	19
Ionosorption.....	14	Übertragungsfunktion	22
Konditionierung.....	67, 133	UTM.....	105
Konzentrationspolarisation.....	134	Verarmungsrandschicht	13, 17
Konzentrationsprofil.....	128	Verrechnungsarten	
Korn/Korn – Grenzen	17	Quotient.....	42
korngrenzbestimmte Leitfähigkeit.....	18	relative Steigung	42
Korngrenze	8	Steigung	42
Korngröße	43	Visualisierung	41
Kornvolumen	17	Wärmeleitfähigkeit	46
Laplacetransformation	23	Wolkenstein-Modell (WM)	14
		Zykluskomponenten.....	41

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig Universität Gießen erstellt. Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl, der diese Arbeit ermöglichte und durch wertvolle Anregungen und Diskussionen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Herrn Prof. Dr. G. Thummes danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Matthias Gerlich und seinen Kollegen vom Microsystems Department, CT MS 2 der Siemens AG danke ich dafür, dass sie mir die in dieser Arbeit untersuchten Gassensoren zur Verfügung gestellt haben.

Des weiteren bedanke ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen Natalia Felde, Sven Baumann, Ralf Imhof, Cathrin Mucha, Norman Benner, Frank Becker, Markus Lämmer, Andreas Eberheim, Jörg Gottschald, Christian Casselmann, Michael Weiß und Jens Häusler für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und Unterstützung.

Besonderer Dank gilt meinem Kollegen Tilman Sauerwald, der als stets geduldiger Zuhörer und zuweilen strenger Kritiker in langen Diskussionen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatte.

Frau A. Gabriel sei herzlich für die Erledigung zahlreicher organisatorischer Verwaltungstätigkeiten gedankt.

Der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik danke ich für die schnelle und zuverlässige Anfertigung aller in Auftrag gegebenen Arbeiten.

Ganz besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei meiner Lebensgefährtin Britta, meinem Bruder und meinen Eltern für die stetige Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion bedanken.