

**Technische Universität München
Lehrstuhl E20 (Oberflächenphysik)**

**In-Situ-Untersuchungen gassensitiver Prozesse an
Metalloxydoberflächen mit
infrarotspektroskopischen Methoden**

Dipl.-Phys. (univ.)
Roland Pohle

Vollständige Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. M. Kleber

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. D. Menzel
2. Univ.-Prof. Dr. K. Andres, im Ruhestand

Die Dissertation wurde am 28.06.00 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 20.07.00 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	5
2	Grundlagen	8
2.1	Physikalische Eigenschaften der untersuchten Materialien.....	8
2.1.1	Wolframtrioxid WO_3	8
2.1.2	Aluminiumorthovanadat $AlVO_4$	9
2.1.3	Titandioxid TiO_2	10
2.1.4	Galliumoxid Ga_2O_3	10
2.2	Adsorption von Gasen an Festkörperoberflächen.....	11
2.2.1	Adsorption an Metalloxiden	13
2.2.2	Adsorptionmechanismen der untersuchten Gase.....	15
2.3	Defektmodelle und elektrische Leitfähigkeit von Metalloxiden	22
2.4	Anwendung der Defektmodelle auf die untersuchten Metalloxide	25
2.5	Gassensitive Leitfähigkeitsmechanismen	26
2.5.1	Gassensitivität und Oberflächenreaktionen	26
2.5.2	Sensitivität durch Adsorptionseffekte	27
2.5.3	Sensitivitätsmechanismen für die untersuchten Gase.....	28
2.5.4	Korrelation zwischen Leitfähigkeit und infrarotoptischen Eigenschaften.....	31
3	Verwendete Messmethoden.....	32
3.1	Infrarot-Emissionsspektroskopie (IRES).....	34
3.2	DRIFT-Spektroskopie.....	39
3.3	Experimenteller Aufbau und Messtechnik	40
3.3.1	IRES.....	41
3.3.2	DRIFTS.....	42
3.3.3	Sensorprüfstand	43
4	Probenpräparation und –charakterisierung	45
4.1	Sensorherstellung.....	45
4.1.1	Dünnschichten	46
4.1.2	Dickschichten	48
4.1.3	Mechanischer und elektrischer Aufbau der Sensoren.....	49
4.1.4	Temperaturmessung und -eichung.....	49
4.2	Probencharakterisierung	50
4.2.1	Analysemethoden	51
4.2.2	Charakterisierung der Sputterschichten	53
4.2.3	Charakterisierung der Dickschichten.....	55

5	Ergebnisse.....	59
5.1	Ga ₂ O ₃	61
5.1.1	Leitfähigkeitsmessungen	61
5.1.2	Adsorption von Feuchte.....	62
5.1.3	Adsorption von Wasserstoff.....	66
5.1.4	Adsorption von Ethen.....	68
5.1.5	Adsorption von Aceton.....	70
5.1.6	Adsorption von Ethanol.....	72
5.1.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der Messungen an Ga ₂ O ₃ -Dickschichten	73
5.2	AlVO ₄	75
5.2.1	Leitfähigkeitsmessungen	75
5.2.2	Adsorption von Sauerstoff.....	80
5.2.3	Adsorption von Feuchte.....	82
5.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Messungen an AlVO ₄	83
5.3	WO ₃	85
5.3.1	Leitfähigkeitsmessungen	85
5.3.2	Adsorption von Feuchte.....	92
5.3.3	Adsorption von NO ₂	95
5.3.4	Adsorption von O ₂	96
5.3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Messungen an WO ₃	99
6	Anwendung der Sensoren: Luftgüteaueswertesystem für Kfz-Innenräume	101
6.1	Zielsetzung und Anforderungen an eine Kfz-Lüftungssteuerung.....	101
6.2	Aufbau eines gassensorgesteuerten Lüftungssystems.....	102
6.3	Ergebnisse der Testfahrten	103
6.4	Zusammenfassung der Sensortests zur Luftgüteüberwachung im Kfz.....	106
7	Zusammenfassung	108
8	Literaturverzeichnis.....	32
9	Anhang.....	117
9.1	Abbildungsverzeichnis	117
9.2	Glossar.....	121
9.3	Kröger-Vink-Notation zur Beschreibung von Punktdefekten im Kristallgitter.....	122

1 Einleitung

In der Gassensorik nutzt man die spezifische Wechselwirkung von Gasmolekülen mit einer Festkörperoberfläche, um daraus ein meist elektrisch weiterzuverarbeitendes Signal abzuleiten. Da dieses Ausgangssignal über unterschiedliche Ausleseverfahren gewonnen werden kann (elektrische Leitfähigkeit, Bestimmung der Dielektrizitätskonstante über Kapazitätsmessung oder optische Transmission, Messung der Austrittsarbeit,...) ist speziell das Entstehen der ausgelesenen Größe aus dieser Wechselwirkung von entscheidendem Interesse für die Entwicklung und Optimierung von Gassensoren.

Die Wechselwirkung von Gasmolekülen mit Festkörperoberflächen unter Ultrahochvakuum (UHV) wird schon seit Jahrzehnten mit verschiedenen Methoden sehr effizient untersucht, wobei die meisten Arbeiten an definierten Einkristallflächen durchgeführt wurden, sodaß wesentliche Daten für die Modellbildung der Adsorption gewonnen wurden, die für die Berechenbarkeit von Adsorptionsvorgängen hilfreich sind [Dun 78]. Demgegenüber ist die Zahl der unter Atmosphärendruck nutzbaren Analysemethoden gegenüber UHV-Bedingungen deutlich eingeschränkt, da hier Experimente unter Verwendung von Elektronen- oder Atomstrahlen aufgrund der kleinen freien Weglängen $< 1 \mu\text{m}$ nicht durchgeführt werden können. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den Messungen im UHV ergibt sich aus der gleichzeitigen Anwesenheit verschiedener Gase wie N_2 , O_2 , CO_2 und Feuchte in bis zu 10 Größenordnungen höheren Partialdrücken als unter UHV, die jede Probe mit einer Vorbelegung versehen, deren Zusammensetzung stark von der Vorgeschichte der Oberfläche abhängt.

Neben diesen durch die Umgebungsbedingungen hervorgerufenen Unterschieden weichen auch die Oberflächen der in dieser Arbeit als Gassensoren verwendeten polykristallinen Proben wesentlich von definierten Spaltflächen nahezu idealer Kristalle ab. Die Inhomogenität der polykristallinen Oberflächen läßt die Zahl der möglichen Oberflächenzustände und -reaktionen in Größenordnungen wachsen, die ein Separieren der einzelnen Vorgänge unmöglich erscheinen läßt.

Das oberste Ziel dieser Arbeit ist es also, auf der Oberfläche von Gassensoren unter Umgebungsdruck und bei Temperaturen größer $300 \text{ }^\circ\text{C}$ in Echtzeit die durch die Beimischung geringer Mengen bestimmter Gase (typisch $< 1\%$) hervorgerufenen Adsorbate und Oberflächenreaktionen messbar zu machen und zu identifizieren.

Da optische Methoden für den Einsatz unter Normaldruck prädestiniert sind und viele Adsorbate charakteristische Infrarotschwingungen aufweisen, können infrarotspektroskopische Methoden die oben genannten Anforderungen für Untersuchungen an Gassensoren prinzipiell erfüllen. Dabei sind einige auf dem Aufbau des Gassensors beruhende Einschränkungen zu beachten: da das gassensitive Material auf einen opaken Träger aufgebracht ist, können Transmissionsmethoden nicht angewandt werden. Außerdem muß ein Gaswechsel an der sensitiven Schicht durchgeführt werden können, was eine Gasschicht über der Probe und eine damit verbundenen zusätzliche Infrarotabsorption in der Gasphase zur Folge hat.

Eine diese Bedingungen erfüllende Methode ist die Diffuse-Reflektions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (DRIFTS). Sie wird häufig zur Charakterisierung polykristalliner Pulver eingesetzt, welche den hier betrachteten gassensitiven Materialien nicht unähnlich sind.

Da Metalloxidgassensoren bei Temperaturen über 300°C bis zu 1000°C betrieben werden, geht von der gassensitiven Oberfläche selbst eine mehr oder weniger intensive Infrarotstrahlung aus. Dies ist für die meisten IR-Methoden von Nachteil, da diese Strahlung mit der des IR-Spektrometers überlagert wird und so die Signalqualität verschlechtert. Deshalb liegt es nahe, die Emission der Probe selbst als Quelle für das Spektrometer zu benutzen. Trotz der dieser Methode inhärenten Nachteile wie Temperaturabhängigkeit der Gesamtintensität und Überlagerung von Emission und Absorption bietet die Infrarot-Emissions-Spektroskopie (IRES) den Zugang zu Oberflächenprozessen unter realen Betriebsbedingungen ohne notwendige Modifikation des Sensors.

Die Leitfähigkeits-Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide stellen neben den Festelektrolytgassensoren die meistverbreitete und am häufigsten untersuchte Gruppe der Gassensoren dar. Dies beruht nicht zuletzt auf der Tatsache, dass sie kostengünstig herzustellen sind und keiner Wartung bedürfen. Als schwerwiegende Nachteile stehen dem ihre meist mangelhafte Selektivität und der relativ hohe Energiebedarf gegenüber. Während der low power Betrieb durch stetige Miniaturisierung angestrebt wird, wird die Selektivität z.B. durch Array-Bildung (artificial nose) oder durch Modifikationen der sensitiven Schicht wie Dotierungen und Bedeckung der Oberfläche mit Edelmetallclustern erhöht, wobei die Durchführung dieser Verfahren noch auf einer eher empirischen Basis geschieht, da die für die theoretische Modellbildung nötigen Daten aufgrund der schlechten experimentellen Zugänglichkeit der gassensitiven Prozesse nur unvollständig zur Verfügung stehen bzw. nur aus einem Analyseverfahren, nämlich den Leitfähigkeitsmessungen, abgeleitet sind.

Die Eignung der in dieser Arbeit angewandten oberflächensensitiven Methoden zur Untersuchung von gassensitiven Reaktionen an Metalloxidgassensoren wird an drei als gassensitive Schichten in resistiven Sensoren verwendeten Metalloxiden betrachtet:

- Aluminiumorthovanadat AlVO_4 zählt zu den neueren als gassensitive Schicht verwendeten Materialien. Aus früheren Untersuchungen an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ -Mischsystemen läßt sich auf seine Eignung als NO_x -sensitives Material schließen. Geeignete Synthesisierungs- und Präparationsverfahren wurden in den letzten Jahren entwickelt und dienen als Grundlage zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Sensoren.

- β -Galliumoxid Ga_2O_3 zeichnet sich durch seine hohe thermische und chemische Stabilität aus und findet seine Anwendung in verschiedenen Modifikationen als Sensor zur Luftgüteüberwachung, zur Detektion von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen sowie als Wasserstoff- und CO-Sensor.

- Wolframtrioxid WO_3 ist schon lange für seine hohe Sensitivität auf Stickoxide und Ammoniak bekannt, weist allerdings eine komplexe Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit auf.

Da die Oberflächenchemie von Metalloxiden von der Zahl und Art der Oberflächendefekte d.h. Sauerstoffvakanz an der Oberfläche dominiert wird [Ler 96], sind die gassensitiven Eigenschaften der Oxidoberfläche wesentlich von Sauerstoffionen bestimmt. In den meisten Untersuchungen über resistive Metalloxidgassensoren stehen die eigentlichen Zielgase im Mittelpunkt und auf den Einfluß der Luftfeuchte wird nicht näher eingegangen, obwohl unter den Betriebsbedingungen der Gassensoren Luftfeuchte in einem großen Schwankungsbereich von 10% bis 100% relativer Feuchte auftreten kann. Ebenso ist aus der Chemie heterogener Katalysatoren bekannt, daß adsorbierte Feuchte und Hydroxylgruppen entscheidenden Einfluß auf die chemischen Eigenschaften der Festkörperoberfläche und damit auf die dort ablaufenden Reaktionen nehmen.. Dies berücksichtigend, wurden in dieser Arbeit neben den eigentlichen Sensor-Zielgasen vor allem die Wechselwirkungen der Metalloxide mit Sauerstoff und Feuchte näher untersucht.

Gassensoren auf der Basis von AlVO_4 und WO_3 wurden unter anderem für den Einsatz als Luftgütesensor im Kraftfahrzeug entwickelt. Dabei ist es das Ziel, vor allem durch Otto- und Dieselmotoren verursachte Geruchsbelastungen zu erkennen und über die Steuerung der Frischluftzufuhr die Luftqualität im Fahrgastraum zu optimieren. In diesem Zusammenhang wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Sensoren in einer derartigen Lüftungsanlage getestet, womit sich die Lücke zwischen wissenschaftlichen Untersuchungen und anwendungsspezifischer Entwicklung schließt.

2 Grundlagen

Das folgende Kapitel soll die zum Verständnis der nachfolgenden Experimente nötigen theoretischen und experimentellen Grundlagen darstellen, wobei versucht wurde, die Darstellung nicht zu überfrachten. Dem widersprechend wurden einige Punkte aufgenommen, die auf den ersten Blick etwas von diesem Vorsatz abweichen, jedoch nach Ansicht des Autors trotzdem für das Verständnis der dargestellten Ergebnisse wesentlich sind.

Zu Beginn werden der Literatur entnommene Eigenschaften der untersuchten Metalloxide zusammenfassend dargestellt. Danach werden die Mechanismen der Gasadsorption an Festkörpern im Allgemeinen und an Metalloxiden im Besonderen beschrieben, wobei diese direkt mit der elektrischen Leitfähigkeit von Metalloxiden und deren Gassensitivität verknüpft sind.

2.1 Physikalische Eigenschaften der untersuchten Materialien

2.1.1 Wolframtrioxid WO_3

Phasenreines WO_3 besitzt in allen Phasen eine verzerrte Perovskitstruktur ABO_3 mit unbesetzten A- Ecken und einer Gitterkonstante von 0.53 nm. Diese Leerstellen sind für den leichten Einbau von Fremdatomen verantwortlich, der zur Bildung von Wolframbronzen führt. Die W-Ionen liegen bei stöchiometrischer Zusammensetzung in der höchsten Oxidationsstufe W^{6+} vor. Im stöchiometrischen Zustand ist es zitronengelb. WO_3 zeigt eine Reihe von reversiblen Phasenübergängen (Tabelle 2-1), wobei im untersuchten Temperaturbereich die orthorhombische Phase vorliegt. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 1480 °C [Gme 79].

Phase	Stabilitätsbereich
Monoklin	bis -50 °C
Triklin	von -50 °C bis 17 °C
Monoklin	von 17 °C bis 330 °C
Orthorhombisch	von 330 °C bis 740 °C
Tetragonal	ab 740 °C

Tabelle 2-1 Phasenübergänge von WO_3 . Die Werte wurden mit röntgendiffraktrometrischen Untersuchungen ermittelt [Gme 79].

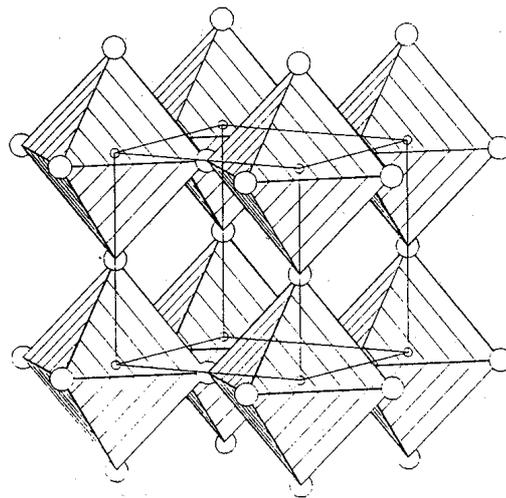


Abb. 2-1 Kristallgitter von WO_3 . Die kubisch angeordneten Wolframionen (kleine Kreise) sind von jeweils sechs Sauerstoffionen umgeben (große Kreise. [Lab 92].

Der optisch bestimmte Bandabstand von polykristalliner WO_3 -Dünnschichten beträgt 3.2 – 3.3 eV [Rou 99]. Die typisch gelbe Farbe von WO_3 ist auf eine breite Adsorptionsbande bei etwa 430 nm zurückzuführen (Ladungstransfer $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$) [Ale 95]. In unterstöchiometrischem Bereich zeigt WO_3 elektrochromes Verhalten, d.h. durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird durch Erzeugung eines positiv geladenen Ions eine Verfärbung ins Blaue hervorgerufen [Bur 97], wobei dieser Übergang für WO_x bei x-Werten von ca. 2.5 stattfindet. Diese Eigenschaft wird hervorgerufen durch die Bildung von Farbzentren (Maximum bei 900 nm, Nebenmaximum bei 1.6 μm). Das elektrochrome Verhalten von WO_3 ist die Grundlage für dessen Anwendung in Fenstern mit regelbarer Transmission. [Göt 93, Rou 99]. Die sauerstoffarmen Schichten mit $x < 2.5$ zeigen eine hohe nahezu metallische elektrische Leitfähigkeit.

Im mittleren Infrarot wurden Banden bei 1015 cm^{-1} mit einem ersten Oberton bei 2030 cm^{-1} beobachtet [Ale 95]. Unter der Verwendung von polarisierter Strahlung bei ATR-Messungen an WO_3 -Pulvern konnten Banden bei 900 cm^{-1} und 700 cm^{-1} Gitterschwingungen bzw. longitudinal optischen Phononen zugeordnet werden [Tay 94]. An der Untergrenze des mittleren Infrarot finden sich weitere von (O-W-O)-Biege- ($400\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) bzw. Gittermoden ($<200\text{ cm}^{-1}$) hervorgerufene Banden [Rou 99].

2.1.2 Aluminiumorthovanadat $AlVO_4$

Die Struktur von $AlVO_4$ ist isomorph zu $FeVO_4$ [Ley 98], wobei die Vanadium-Ionen im triklinen $AlVO_4$ -Gitter tetraedisch konfiguriert sind. Zusammen mit drei unabhängigen Al-Ionen ergibt sich so eine komplexe stark vernetzte Kristallstruktur (Abb. 2-2). Die VO_4 -Tetraeder bestehen aus $V^{5+}-O_2^-$ - Bindungen. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen führt demnach zu Entstehung von V^{4+} und V^{3+} - Ionen. Die Aluminium- Ionen im $AlVO_4$ -Gitter

können bis zu dreifach positiv geladen sein. Optische Messungen an AlVO_4 -Keramiken ergaben eine Bandlücke von 3.44 eV [Dah 94].

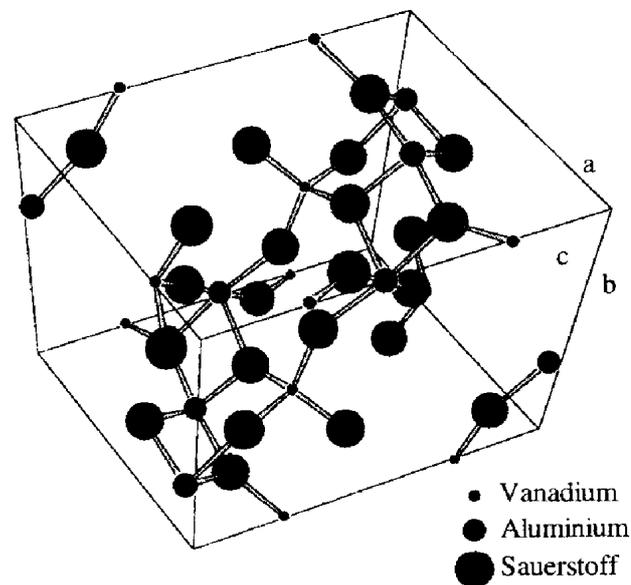


Abb. 2-2 Kristallstruktur von AlVO_4 [Ley 98].

2.1.3 Titandioxid TiO_2

TiO_2 kann in drei verschiedenen Modifikationen auftreten: In der stabilen Rutil- und den metastabilen Anatas- und Brookit-Modifikationen. Das Titan-Ion ist jeweils von 6 Sauerstoff-Ionen in einem verzerrten Oktaeder umgeben. Sauerstoff hat gegenüber Titan die Koordinationszahl 3. Polykristalline TiO_2 -Schichten besitzen eine scharfe Absorptionskante im UV bei etwa 340 nm ($\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$), waseiner Energie von 3.6 eV entspricht [Bur 97].

2.1.4 Galliumoxid Ga_2O_3

Dreiwertiges Ga_2O_3 kann je nach Herstellungsprozeß in fünf verschiedenen Phasen vorliegen, die mit α , β , γ , δ , ϵ gekennzeichnet werden. Bei Temperaturen über 870°C wandeln sich alle Phasen in das einzig stabile $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ um, das danach im gesamten untersuchten Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt zwischen 1740°C [NIST] und 1900°C [Gel 60] bestehen bleibt. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ besitzt eine monokline Kristallstruktur, in der das Ga^{3+} -Ion zwei unterschiedliche Positionen einnimmt: tetraedisch und oktaedrisch (Abb. 2-3). In einer Einheitszelle des Ga_2O_3 sind 8 Galliumatome und 12 Sauerstoffatome enthalten.

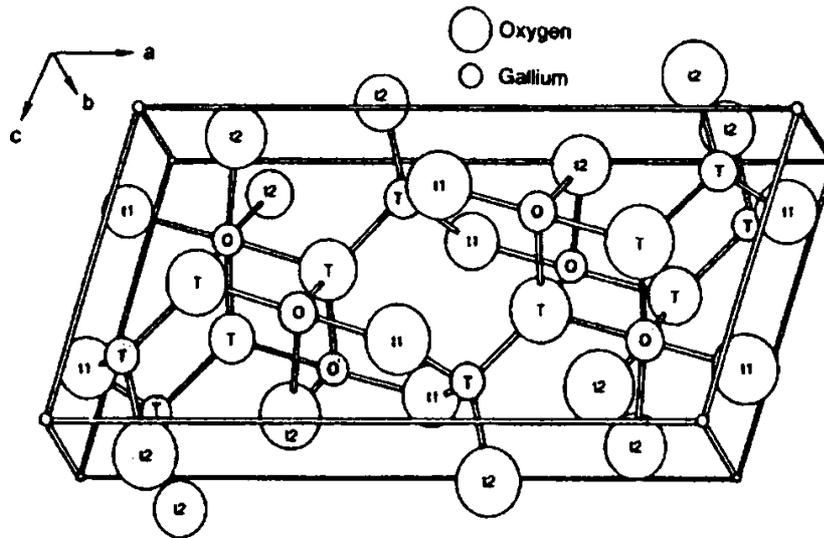


Abb. 2-3 Kristallstruktur von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [Fle 92].

2.2 Adsorption von Gasen an Festkörperoberflächen

Die Wechselwirkung von Gasen mit einer Festkörperoberfläche ist der grundlegende Prozeß, der in der Gassensorik ausgenutzt wird und über verschiedene Transducerverfahren ausgelesen wird. Allerdings ist dieser Vorgang aufgrund der Komplexität des Wechselwirkungsmechanismus bei Normaldruck und einer Vorbelegung der Oberfläche (vor allem mit H_2O , OH^- , O_2 , O_2^- und O^-) sowie der Vielfältigkeit der betrachteten polykristallinen Oxid-Oberflächen nur schwer modellierbar. Trotzdem muß geprüft werden, inwieweit mehr oder weniger einfache Modelle dennoch zur Beschreibung von gassensitiven Mechanismen anwendbar sind. In diesem Rahmen wird auf klassische von Ratengleichungen ausgehende Modelle eingegangen und quantenmechanische Ansätze zur Beschreibung von Adsorptionsphänomenen skizziert. Zusätzlich sind die Besonderheiten des verwendeten Transducerprinzips von entscheidender Bedeutung für die Interpretation des Sensorsignals auf der Basis von Adsorptionsisobaren, da nicht a priori davon ausgegangen werden kann, daß das Sensorsignal direkt proportional zur Gaskonzentration bzw. zur Gasbelegung der Oberfläche ist. Zur Anwendung als Gassensor muß die Wechselwirkung zwischen Sensoroberfläche und dem zu detektierenden Gas so schwach sein, daß die für die Sensitivität verantwortlichen Prozesse reversibel ablaufen können.

Die Adsorption von Gasen an Oberflächen kann, abhängig von Art und Beschaffenheit der Oberfläche und des Adsorbats, auf vielen verschiedenen Wegen ablaufen. Ein Kriterium für die Unterscheidung verschiedener Adsorptionstypen ist die Bindungsart. Besitzt die Bindung schwachen Van- der- Waals- Charakter mit Bindungsenergien von einigen 10 meV, spricht man von Physisorption. Bei der Chemisorption kommt es zu chemischen Bindungen zwischen Festkörperoberfläche und Adsorbatmolekül mit typischen Bindungsenergien von einigen 100

meV, was zu einer Dissoziation des Adsorbats führen kann [Moo 90]. Häufig ist für die Chemisorption eine Aktivierungsenergie nötig. Die Chemisorption kann sowohl reversibel als auch irreversibel ablaufen, wobei heterogen katalytische Prozesse oft mit reversibler Adsorption verknüpft sind [Iof 75].

Ein einfaches und doch in vielen Fällen hilfreiches quantitatives Modell der Adsorption von Gasen an festen Grenzflächen stammt von *I. Langmuir*, der dabei von folgenden wesentlichen Annahmen ausging:

1. Die Zahl der betrachteten Adsorptionsplätze ist konstant. Abhängig von Temperatur und Druck ist ein Teil θ dieser Plätze durch Gasmoleküle besetzt.
 2. Jeder Adsorptionsplatz kann nur ein Molekül binden.
 3. Die Adsorptionswärme ist für alle Plätze gleich und unabhängig von θ .
 4. Die Teilchen in der Gasphase und im adsorbierten Zustand wechselwirken nicht untereinander. Diese Bedingung ist für hinreichend kleine Partialdrücke in der Gasphase erfüllt, für Adsorbate muß die Adsorptionsenergie groß gegenüber der Wechselwirkungsenergie sein.
- Unter der Voraussetzung, daß die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit mit dem Faktor b direkt proportional zu θ ist, folgt für den Bedeckungsgrad θ der Oberfläche mit einem Gas A in Abhängigkeit von dessen Partialdruck $p(A)$:

$$\theta = \frac{b \cdot p(A)}{1 + b \cdot p(A)} \quad \text{Gl. 2-1}$$

Dies ist die *Langmuir*-Isotherme der Adsorption.

Für die untersuchten polykristallinen Oberflächen muß davon ausgegangen werden, daß keine der für die Gültigkeit der Langmuirisotherme genannten Voraussetzungen von vorne herein erfüllt ist. Oberflächen besitzen jedoch eine heterogene Struktur und bieten damit eine Vielzahl an möglichen Adsorptionsplätzen mit unterschiedlichen Adsorptionskoeffizienten. Man konnte mit radioaktiven Tracer- Gasen nachweisen, daß zuerst die Plätze mit der größeren negativen Adsorptionsenthalpie $-H_{\text{ads}}$ besetzt werden und mit steigender Bedeckung $-H_{\text{ads}}$ abnimmt [Iof 75].

Die auf dem *Langmuir*-Modell basierende Wolkenstein-Theorie zur Beschreibung gassensitiver Mechanismen bezieht die Beschreibung der Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkung im Bändermodell des Halbleiters [Gei 96] ein, wobei Adsorbate neutral erscheinen können oder im ionisierten Zustand als Donatoren oder Akzeptoren fungieren können.

Neben diesen theoretischen Ansätzen wurden empirisch ermittelte Beschreibungen wie die Freundlichisotherme und die Tempkinisotherme entwickelt, die die Wechselwirkung adsorbierter Moleküle untereinander und die Adsorption auf heterogenen Oberflächen enthalten. Wichtig ist dabei, daß auf heterogenen Oberflächen prinzipiell nicht aus einer gemessenen Isotherme auf eine dieser grundlegenden Isothermen geschlossen werden kann, da durch die Komplexität der Oberfläche die Zahl der freien Parameter zu groß ist.

Die Moleküle lagern sich bevorzugt an den aktiven Zentren (Fehlstellen) mit geringer Adsorptionsenergie an und diffundieren dann entlang der Oberfläche. Die Aktivierungsenergien E_A^{surf} für die Oberflächendiffusion sind i.A. viel kleiner als die Adsorptionsenergien, sodaß die adsorbierten Teilchen eine größere Strecke auf der Oberfläche zurücklegen können, bevor sie desorbieren oder weiter reagieren [Ert 82].

Die Bedeckung Θ mit einem bestimmten Gas ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption und ist damit von der Temperatur abhängig. Eine typische Abhängigkeit der adsorbierten Stoffmenge von der Temperatur ist in Abb. 2-4 dargestellt. Diese Abhängigkeit gilt für konstanten Partialdruck des zu sorbierenden Gases und heißt deshalb Adsorptionsisobare.

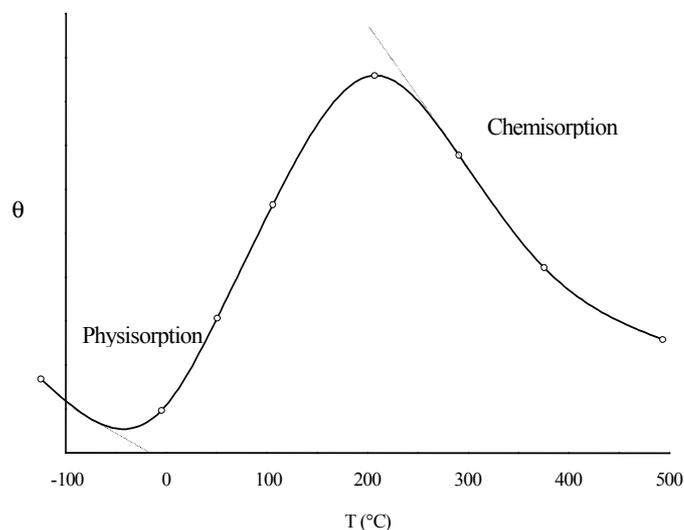


Abb. 2-4 Bedeckung Θ der Oberfläche als Funktion der Temperatur bei konstantem Partialdruck des zu adsorbierenden Gases [Iof75]

2.2.1 Adsorption an Metalloxiden

Oxidoberflächen bieten zwei grundlegend verschiedene Arten von Adsorptionsplätzen:

- Metall-Kationen wirken als Lewis-saure Adsorptionsplätze.
- Sauerstoff-Anionen zeigen basisches Verhalten (Lewis/Brønsted)

Diese beiden Spezies haben aufgrund ihrer gegensätzlichen Verhaltens unterschiedliche Adsorptionseigenschaften.

An realen Oxidoberflächen werden die Oberflächenchemie und Adsorptionseigenschaften von der Zahl und Art der Oberflächendefekte bestimmt. So kann die katalytische Aktivität einer Oberfläche durch Anreduktion oder Aufoxidieren wesentlich beeinflusst werden.

Bei Raumtemperatur und in Umgebungsluft ist die Oberfläche mit physisorbierter Feuchte und Kohlenstoffverbindungen abgesättigt. Adsorptionsprozesse und Oberflächenreaktionen

laufen unter diesen Umständen in einem mehrlagigen Feuchtefilm ab. Mit steigender Temperatur desorbiert diese molekulare Schicht, sodaß die eigentliche Oberfläche des Festkörpers immer mehr an Einfluß gewinnt.

Unter Anwendung des Bändermodells für Halbleiter läßt sich auch die Adsorption an Metalloxiden beschreiben. An der Grenzfläche des Festkörpers entstehen durch das Unterbrechen der periodischen Struktur ungesättigte Bindungen, sogenannte „coordinatively unsaturated sites“ (cus) oder „dangling bonds“. Dadurch werden neue Energiezustände geschaffen, die Akzeptor- oder Donatorcharakter haben können. So kann sich durch Ladungstransfer in diese Zustände eine Oberflächenladung aufbauen, die durch eine angrenzende Raumladungszone im Festkörper kompensiert wird, wodurch sich eine Bandverbiegung an der Oberfläche ergibt (Abb. 2-5). Durch die Chemisorption eines Gases wird die Zahl der ungesättigten Bindungen beeinflusst und somit das Oberflächenpotential V_S verändert.

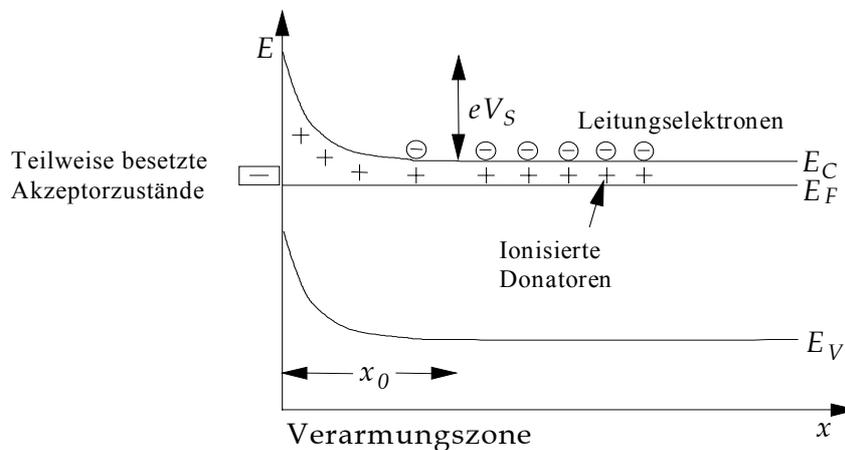


Abb. 2-5 Bandverbiegung bei einem n-Halbleiter mit negativ geladenen Oberflächen-Zuständen. Es bildet sich eine Verarmungszone der Länge x_0 , deren positive Raumladung aus ionisierten „Bulk“-Donatoren (mit „+“ gekennzeichnet) besteht. Das Oberflächenpotential ist mit V_S bezeichnet (nach [Mad 89]).

Bei der Chemisorption oxidierender Gase nähert sich das Niveau der dadurch entstehenden akzeptorischen Oberflächenzustände dem Fermi-Niveau des Festkörpers an. Im Bändermodell kann eine zusätzliche Adsorption nur auftreten, solange die Oberflächenzustände nicht oberhalb des Fermi-Niveaus des Halbleiters liegen [Wei 53]. Das bedeutet, daß im Fall eines n-Halbleiters die Menge chemisorbierter oxidierender Gase begrenzt ist. Typische Werte für das Maximum des Oberflächenpotentials V_S liegen im Bereich von 0.5-1 V. Die maximale Oberflächenbeladung mit negativ ionisierten Adsorbaten - auch *Weisz-Limit* genannt - ergibt sich durch zweimalige Integration der Poisson-Gleichung zu [Hen 94]

$$n_S = \sqrt{\frac{2\epsilon_r\epsilon_0 V_S (N_D - N_A)}{e}} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Mit einer für Metalloxide typischen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 10$ und Donatorkonzentrationen im Bereich von 10^{14} cm^{-3} (hochreines Material) bis 10^{19} cm^{-3} (dotiertes Material) ergeben sich maximale Dichten der Oberflächenzustände im Bereich von $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ bis 10^{13} cm^{-2} . Bei einer Zahl der Oberflächenplätze von $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ergeben sich maximale Belegungen im Bereich von $1.5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ Monolagen [Mor 77]. Dieses einfache Modell beschreibt z.B. gut die Chemisorption von Sauerstoff. Wegen dieser geringen maximalen Belegung ist die Oberfläche im Bereich atmosphärischer Sauerstoffpartialdrücke normalerweise mit Sauerstoff „gesättigt“ [Mad 89].

2.2.2 Adsorptionmechanismen der untersuchten Gase

Die Betrachtung der Chemisorption im Bändermodell vernachlässigt die mikroskopischen Eigenschaften der Oberfläche und ist vor allem zur Beschreibung der elektronischen Vorgänge während der Adsorption geeignet. Zum Verständnis der an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen kann die atomistische Betrachtung einzelner Moleküle und Adsorptionsplätze von Vorteil sein, wie sie in diesem Abschnitt für die in dieser Arbeit untersuchten Gase O_2 , NO , NO_2 , NH_3 und H_2O dargestellt wird. Sauerstoff und Feuchte sind an jeder gassensitiven Reaktion auf Metalloxiden beteiligt, sodaß die Kenntnis der durch diese Gase hervorgerufenen Oberflächenspezies Voraussetzung für das Verständnis der Detektionsmechanismen für andere Gase ist. Stickoxide sind u.a. als Sensor-Zielgase für die Überwachung der Luftqualität im Kfz.-Innenraum von Bedeutung, während die Erkennung von Kohlenwasserstoffe z.B. zur Lecküberwachung für Erdgasanlagen wichtig sind. Die Konzentration von Ammoniak soll bei der Funktionsüberwachung des SCR- (selective catalytic reduction-) Katalysators in Dieselfahrzeugen gemessen werden, um die richtige Dosierung des Harnstoffes zu gewährleisten. Das Auftreten dieser „Zielgase“ steht also jeweils für ein bestimmtes Ereignis wie „Luftqualität sinkt“, „Aus einer Gasleitung tritt unkontrolliert Erdgas aus“ oder „Arbeitspunkt des DeNO_x-Kats muß überprüft werden“. Daneben enthält die Atmosphäre, je nach Umgebungsbedingungen verschiedene Gase wie Lösungsmitteldämpfe und Feuchte, die ebenfalls Sensorsignale auslösen können. Diese Gase werden als Störgase bezeichnet, die von ihnen hervorgerufene Sensorantwort wird als Querempfindlichkeit beschrieben.

O₂

Sauerstoff nimmt in der Gruppe der Adsorbate eine Sonderstellung ein, da es selbst ein Bestandteil des Metalloxids ist und bei hohen Temperaturen im atomaren Zustand in das Volumen des Metalloxids eindringen kann. Die Oxidationszustände von Sauerstoff auf Metalloxiden wurde z.B. mit der Elektronenspinresonanz-Methode (ESR) untersucht. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse findet sich in [Mor 77]. Beim Einbau von adsorbiertem Sauerstoff als zweiwertiges Ion in das Kristallgitter von Metalloxiden werden aus energetischen Gründen folgende Schritte angenommen [Bie 79]:



Die Bildung des O^{2-} - Ions ist stark endotherm ($E = 6.5 \text{ eV}$ [Kis 89]), wird aber im Gitter durch das elektrische Feld der nächsten Nachbarn (Madelung- Potential) ermöglicht. Deshalb kann man annehmen, daß wegen der geringeren Koordinationszahl an der Oberfläche O^{2-} nicht als Adsorbat existieren kann. Das Superoxidion O_2^- und das monoatomare O^- können aufgrund ihrer kleineren Bildungsenergie in der Gasphase als Oberflächenspezies angenommen werden. Größere Sauerstoffkomplexe wie O_3^- und O_4^- sind wegen ihrer geringen Dissoziationsenthalpie im untersuchten Temperaturbereich nicht stabil. Die Bildung von Sauerstoffradikalen kann sowohl an Sauerstoffleerstellen als auch an Donator- Kationen stattfinden. Die Adsorption von Sauerstoff läßt sich dementsprechend als Oxidation der Ionen der Oberfläche auffassen, die Desorption als Reduktionsprozeß. Die Wirkung von Katalysatoren bei Oxidationsprozessen beruht auf der Aktivierung des adsorbierten Sauerstoffs, der so für Reaktionen leichter verfügbar ist.

In folgender Tabelle sind beispielhaft die an CeO_2 und TiO_2 gemessenen IR-Schwingungen einiger dieser möglichen Sauerstoffadsorbate zusammengefaßt. Die dem Superoxidion O_2^- zugeordnete Bande wurde auf verschiedenen Metalloxiden bei Frequenzen zwischen 1020 cm^{-1} und 1180 cm^{-1} beobachtet [Dav 90, Li 88], während die Streckschwingung von physisorbiertem O_2 schwach ausgeprägt zwischen 1500 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} angesiedelt ist [Bar 96].

Spezies	CeO_2	TiO_2
O_2	1500-1600	1600 – 1700
O_2^-	1126	1180
O_2^{2-}	883	800 – 900

Tabelle 2-2 IR-Banden von adsorbiertem Sauerstoffspezies auf CeO_2 und TiO_2 . Alle Angaben sind in cm^{-1} [Li 88, Bar 96, Bie 79].

NO

Das NO-Molekül eignet sich aufgrund seiner durch die Art der Adsorption stark beeinflussten IR-Schwingungen als Sondenmolekül zur Untersuchung der Eigenschaften der Übergangsmetallionen in Metalloxiden. Das Molekülorbital des NO-Moleküls ist dem von CO sehr ähnlich. Bei beiden bilden die C- oder N- Atome mit ihren ungepaarten Elektronen σ - Bindungen mit den Metallkationen der Oxidoberfläche. Zusätzlich kann das Kation Elektronen an das Adsorbat abgeben, wo diese antibindende π^* - Orbitale besetzen (π -backdonation, Blyholder-Modell) [Bly 64]. Bei Adsorption auf Metalloxiden dominiert die σ - Bindung. Die Adsorption wird also wesentlich von den elektronischen Eigenschaften des Metallions bestimmt. Je stärker die Bindung an das Substrat ist, umso mehr wird die intramolekulare Bindung ge-

schwächt, d.h. die Schwingungsfrequenz verschiebt sich gegenüber der Gasphase zu kleineren Wellenzahlen. Bei einer Grundfrequenz des freien NO-Moleküls von 1904.2 cm^{-1} sind somit für linear adsorbiertes NO Banden zwischen 1700 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} zu erwarten. Vier mögliche Konfigurationen für die Adsorption von NO sind in Abb. 2-6 skizziert. Im analog zu CO linear adsorbiertem Zustand (Typ A) überträgt das NO-Molekül formell drei Elektronen an das Metallion, während bei Adsorptionswinkeln kleiner 140° im theoretischen Modell nur ein Elektron transferiert wird (Typ B). Daneben ist eine zweifache (Typ C) und dreifache Brückenbindung möglich. NO neigt im adsorbierten Zustand zu Dimerisation unter Bildung einer Hyponitrit-Spezies (O-N-N-O) [Hol 92], wobei diese Spezies aufgrund ihrer schwachen Bindung thermisch instabil ist.

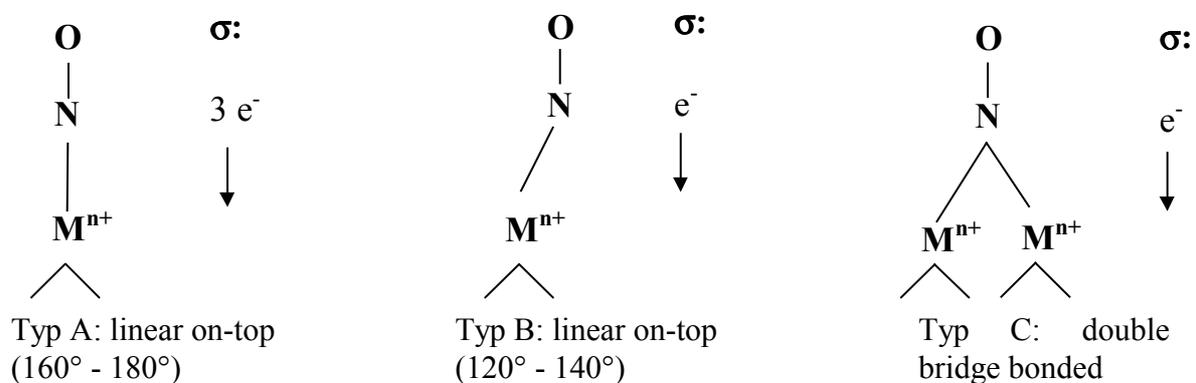


Abb. 2-6 Adsorptionsformen von NO auf Metalloxiden

Die große Verschiebung der Grundfrequenz im einfach ionisierten Zustand NO⁺ (2376.4 cm^{-1}) spiegelt die stark antibindenden Charakter des äußeren Elektrons wieder [Hub 79].

NO₂

Die verschiedenen Schwingungsbanden von adsorbierten NO₂-Molekülen unterscheiden sich stark in ihren Eigenschaften. Während die symmetrische Streckschwingung (1360 cm^{-1}) kaum auf unterschiedliche Adsorptionsbedingungen reagiert, verändert die asymmetrische Streck-schwingung bei etwa 1550 cm^{-1} ihre Lage auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen und kann zwischen 1500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} verschoben werden.

Auf Anatas bilden sich bei der Adsorption von NO₂ (Dissoziation durch basische OH-Gruppen) Oberflächen-Nitrationen (NO₃⁻, 1380 cm^{-1}), aber keine Nitrite [Fla 70, Boe71]. Im Gegensatz zu der scharfen Nitrat-Bande auf Anatas findet man auf Al₂O₃ und CeO₂ mehrere Schultern, was darauf hinweist, dass hier mehrere unterschiedliche Adsorptionsplätze existieren müssen.

NH₃

Ammoniak (kleinster kinetischer Durchmesser 0.165 nm) ist im Vergleich zu NO eine starke Base, die häufig als Sonde zur Beurteilung saurer Oberflächenplätze herangezogen wird. Folgende Arten der NH₃-Adsorption sind beschrieben worden [Ler 96] (Abb. 2-7):

- Typ A: Adsorption an einem Brønsted-sauren Zentrum mit Protonentransfer unter Ausbildung eines Ammoniumions NH₄⁺. Als Adsorptionsplatz kommen Oberflächensauerstoff oder das Sauerstoffion einer Hydroxylgruppe in Frage. Die Ammoniumspezies kann anhand einer Bande zwischen 1400 cm⁻¹ und 1500 cm⁻¹ (antisymmetrische Streckschwingung) und weiteren Banden bei ca. 1670 cm⁻¹ (antisymmetrische Deformationsschwingung) und 3300 cm⁻¹ (N-H-Streckschwingung) identifiziert werden. Die Streckschwingungen von koordinativ gebundenem Ammoniak finden sich bei 1250 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹ und 3330 cm⁻¹.
- Typ B: Bindung über das freie Elektronenpaar an einem Lewis-Zentrum. Der Adsorptionsplatz ist somit ein Metallion. Charakteristisch ist das Auftreten der asymmetrischen Deformationsschwingung bei etwas oberhalb von 1600 cm⁻¹. Die zugehörige symmetrische Deformation kann als Maß für die Azidität der Lewis-Zentren herangezogen werden, wobei analog zu CO hohe Frequenzen auf stärkere Azidität hinweisen.
- Typ C: NH₃ kann über eine Hydroxylgruppe durch Protonendonation als NH₄⁺ adsorbiert werden (Brønsted-Säure). Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein von OH-Spezies, das über entsprechende Vorbehandlung eingestellt werden kann [Kun 85]. Ist dies der Fall, besetzt Ammoniak bei Raumtemperatur alle Hydroxylgruppen ungeachtet ihrer Säurestärke [Ler 96]. Auf V₂O₅ wurden Banden von adsorbiertem NH₃ bei 1413 cm⁻¹ und 1425 cm⁻¹ beobachtet [Tak 77].
- Unter Anwesenheit von Feuchte kann es auf Metalloxiden bei Temperaturen über 500°C zu Bildung von Nitriden kommen, wobei vorhandene OH-Gruppen durch NH₂- Gruppen ersetzt werden [Ler 96].

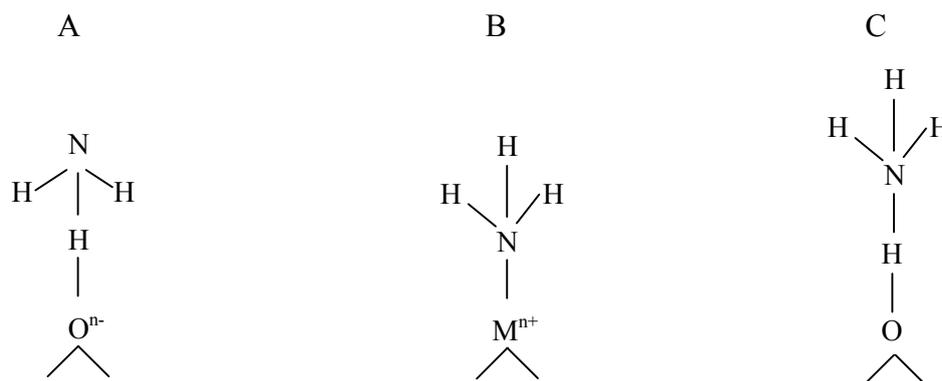


Abb. 2-7 Adsorptionsformen von NH₃ auf Metalloxiden [Lav 96].

Aceton

Im Vergleich zu dem ansonsten identischen Propanmolekül sind im Fall von Aceton zwei C-H-Bindungen durch eine C=O-Doppelbindung ersetzt (Abb. 2-8), was dem Molekül eine ge-

ringere Symmetrie und ein großes Dipolmoment μ von 2.88 D verleiht (Propan: $\mu = 0.084$ D) [Lid 99]. Es adsorbiert auf Metalloxiden über die ungepaarten Elektronen des Sauerstoffions der Carbonylgruppe an sauren Metallionen [Ler 96].

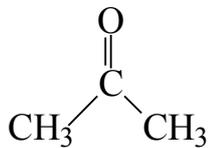


Abb. 2-8 Molekülstruktur von Aceton.

Adsorption von Feuchte

Das in Abb. 2-9 skizzierte Modell für die Belegung einer Oxidoberfläche mit Feuchte zeigt die direkt auf der Oberfläche gebundenen OH-Gruppen (B und C), die je nach Temperatur und Partialdruck mit Wassermolekülen bedeckt sind (D), die über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sein können. Als dritte Spezies sind koordinativ direkt an Metall-Kationen gebundene H_2O -Moleküle dargestellt (A), die als starke Adsorptionszentren fungieren [Kis 85].

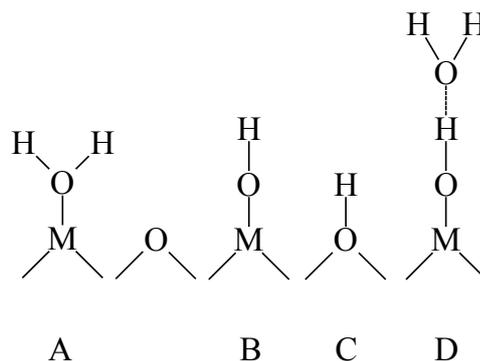


Abb. 2-9 Modell für die Belegung einer Oxidoberfläche mit Feuchte. A: Koordinativ gebundenes H_2O , B: OH-Gruppe, C: OH-Gruppe an Sauerstoffgitterplatz, D: OH-Gruppe mit über Wasserstoffbrückenbindung adsorbiertem H_2O .

In folgendem wird auf die Entstehung und Eigenschaften der einzelnen Spezies eingegangen.

- Adsorption von molekularem Wasser:

Bei Temperaturen unter 200°C dominiert auf Metalloxidoberflächen die molekulare Adsorption von Feuchte über Wasserstoffbindungen [Mad 89] oder Dipolwechselwirkung (Hydratisierung) [Boe 67] gegenüber der Bildung von Hydroxylgruppen. Dabei können koordinativ ungesättigte (cus) Metallionen als Adsorptionsplatz dienen:

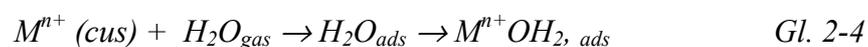




Abb. 2-10 molekulare Adsorption von H_2O auf Metalloxiden. Als Adsorptionsplatz dient eine Lewis-saures Zentrum (LS), d.h. ein Metallion.

Für molekular adsorbiertes Wasser sind die in Abb. 2-10 dargestellten Bindungszustände möglich [Kis 85, Del 79, Eis 58]:

- Koordinativ gebundenes Wasser adsorbiert über den Sauerstoff an einem Metallion. Diese Spezies ist durch eine Bande bei ca. 1650 cm^{-1} charakterisiert.
- Bei einer Vorbelegung der Oberfläche mit OH-Gruppen kann ein H_2O -Molekül über eine Wasserstoffbrückenbindung an einer Hydroxylgruppe adsorbieren, wobei im Infrarotspektrum Banden zwischen 3400 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} auftreten.

Außerdem kann sich über Wasserstoffbrückenbindungen ein molekularer mehrlagiger Wasserfilm bilden.

• Bildung von Hydroxylgruppen

Durch die Wechselwirkung mit einem Oberflächen- Kation kann ein adsorbiertes Wassermolekül dissoziieren (oxygen induced dissociation) [Kun 85]:

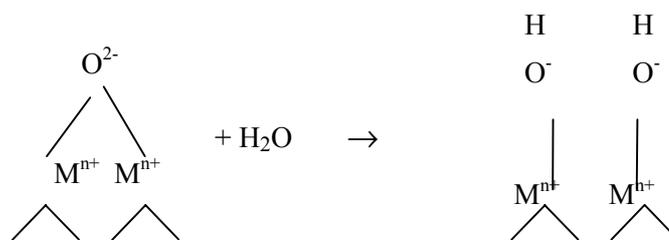


Abb. 2-11 Entstehung von OH-Gruppen durch Dissoziation von H_2O auf Metalloxiden.

Die entstehenden Hydroxyl (OH)-Gruppen werden von den metallischen Kationen angezogen, die H^+ -Ionen hingegen werden von Sauerstoffionen gebunden [Mad 89]. Dieser Schritt findet i.A. nur an Oberflächendefekten statt [Ahd 98] und ist mit der Bildung einer Sauerstoffleerstelle verbunden. Eine vollständig hydroxylierte Oberfläche ist koordinativ gesättigt und steht deshalb nicht mehr für die Adsorption weiterer Moleküle zur Verfügung. Eine teilweise Bedeckung mit OH-Gruppen kann hingegen zu vermehrter Adsorption anderer Moleküle führen (Koadsorption, siehe NH_3 -Adsorption).

Je nach Bindungszustand des Sauerstoffions der Hydroxylgruppe lassen sich drei Typen von Oberflächen-OH-Gruppen auf Metalloxiden unterscheiden [Lav 96, Kis 85]:

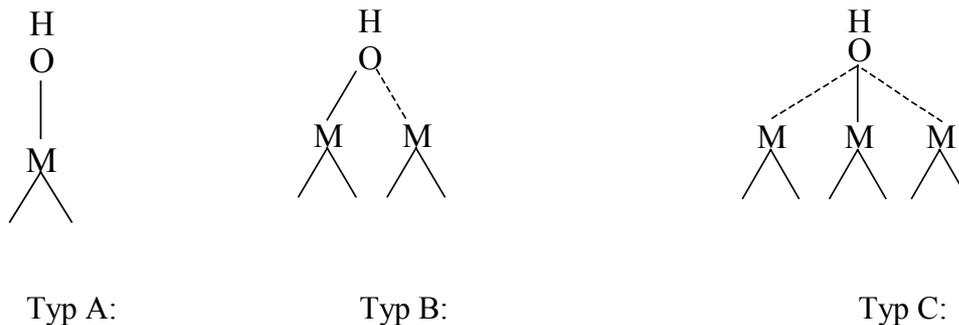


Abb. 2-12 Bindungsformen für OH-Gruppen auf Metalloxiden ohne Wasserstoffbrückenbindung.

Die Schwingungsfrequenz isolierter OH-Gruppen liegt bei 3760 cm^{-1} [Del 79]. Charakteristisch für auf Metalloxiden adsorbierte OH-Gruppen sind Infrarot-Banden der OH-Streckschwingung zwischen 3600 cm^{-1} und 3750 cm^{-1} mit Linienbreiten von $10 - 50\text{ cm}^{-1}$, wobei die Wellenzahl des Maximums mit zunehmender Koordinationszahl sinkt. Liegen einfach gebundene OH-Gruppen weniger als 0.3 nm voneinander entfernt, bilden sich zwischen ihnen Wasserstoffbrückenbindungen aus, wodurch die Banden zu deutlich niedrigeren Wellenzahlen zwischen 3400 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} verschoben werden [Eis 58, Hai 67]. Eine weitere Erklärung für Frequenzverschiebungen der OH-Schwingung ergibt sich unter Berücksichtigung der Inhomogenität polykristalliner Oberflächen. Die verschiedenen möglichen Koordinationszahlen der Metallionen an der Oberfläche bedingt deren unterschiedliche Valenzzustände, die wiederum über eine veränderte Bindungsstärke die OH-Schwingung beeinflusst [Kis 85]. Die deutlich schwächere Metall-Sauerstoff-Bande findet sich zwischen 700 und 1200 cm^{-1} und ist meist schwer nachzuweisen. Die spektrale Lage einer Adsorbatbande läßt jedoch keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Bindungsstärke zu, da die Schwingungsfrequenz nicht direkt proportional zur Potentialtiefe, sondern zur zweiten Ortsableitung des Potentials ist [Ler 96].

Im Gegensatz zu den amphoterischen H_2O -Spezies verhalten sich Hydroxylgruppen meist schwach bis gemäßigt Brønsted-sauer, wobei die Säurestärke mit der Kovalenz der Metall-Sauerstoff-Bindung zunimmt [Ler 96]. Der Bindungsabstand zwischen dem Sauerstoffion und dem Proton liegt in der Größenordnung von 0.1 nm [Bat 98].

Auf der TiO_2 -Oberfläche dominiert bei Temperaturen über 150°C die irreversible Adsorption unter Bildung von OH-Gruppen, wobei ca. 40% der Oberfläche bedeckt werden können [Boe71]. Experimentell wurden Belegungsdichten von etwa 4.5 OH/nm^2 auf verschiedenen TiO_2 -Proben bestimmt, wobei aufgrund der Struktur des Anatas etwa 12 OH/nm^2 zu erwarten wären [Fla 70]. Die Adsorptionsenergien auf einer (110)-Oberfläche liegen im Bereich von $0.6 - 1.0\text{ eV}$ [Bat 98]. Die Bindung des TiO_2 -Gitters besitzt einen beträchtlichen kovalenten Anteil, weshalb die Hydroxidionen eher den Charakter von Hydroxylgruppen aufweisen [Her 69]. Im

Gegensatz dazu ist das WO_3 -Gitter stark ionisch geprägt, sodaß eher ein Einbau von OH in das Kristallgitter möglich ist.

- Koadsorption von Feuchte mit reduzierenden Gasen

OH-Gruppen können über eine Wasserstoffbrückenbindung auch als Adsorptionsplätze dienen (z.B. für CO, ...) oder die Adsorption durch Vorbelegung der Adsorptionsplätze verhindern [LiS 89].

Bei der Adsorption von Feuchte auf Metalloxiden findet bei der Entstehung von Hydroxylgruppen eine Wechselwirkung mit Gittersauerstoff an der Oberfläche statt. Die so entstehenden Sauerstoffleerstellen werden durch verstärkte Chemisorption von Sauerstoff aus der Gasphase aufgefüllt. Dies hat eine verstärkte Adsorption von reduzierenden Gasen (z.B. CO [Bar 93]) zur Folge, da diese über chemisorbierten Sauerstoff abläuft. NO_2 reagiert mit basischen OH⁻-Ionen unter Disproportionierung; dabei werden die OH⁻-Ionen durch NO_3^- ersetzt.

2.3 Defektmodelle und elektrische Leitfähigkeit von Metalloxiden

Die elektrische Leitfähigkeit σ eines Festkörpers ist bei Vorhandensein verschiedener Ladungsträger i allgemein gegeben durch die Dichte der freien Ladungsträger n_i und deren Beweglichkeit μ_i :

$$\sigma_{\text{Ges}} = \sum_i \sigma_i = \sum_i q_i \cdot n_i \cdot \mu_i \quad \text{Gl. 2-5}$$

Für Metalloxide sind Beiträge zur Leitfähigkeit durch Elektronen, Löcher und bewegliche Ionen möglich. Auf die Anteile dieser drei Arten zur Gesamtleitfähigkeit wird im folgenden eingegangen.

Die untersuchten Metalloxide sind als idealer Kristall Isolatoren mit Bandabständen größer 2.5 eV (Ga_2O_3 : 4.2 eV [Fra 99], WO_3 : 2.6 eV [Sal75], AlVO_4 : 3.44 eV [Dah 94]), sodaß der intrinsische Beitrag zur Leitfähigkeit, d.h. die Elektron-Loch-Paarbildung im betrachteten Temperaturbereich ($1000^\circ\text{C} \approx 120 \text{ meV}$) vernachlässigbar ist. Die elektrische Leitfähigkeit wird vielmehr durch die vorhandenen Gitterdefekte verursacht, weshalb diese Materialien auch als Defekthalbleiter bezeichnet werden. Der ionische Anteil an der elektrischen Leitfähigkeit kann wegen der geringeren Beweglichkeit der Ionen und ionischen Leerstellen meist vernachlässigt werden, die Konzentration der Metallfehlstellen ist unterhalb 1200°C

eingefroren, sodaß der elektronische Anteil durch die Zahl der Sauerstoffleerstellen bestimmt wird.¹

Die wichtigste die Leitfähigkeit bestimmende Defektart sind Sauerstoffleerstellen V_O , die sowohl einfach als auch zweifach ionisiert vorliegen können (V_O^\bullet bzw. $V_O^{\bullet\bullet}$). Ist der Diffusionskoeffizient der Sauerstoffleerstellen μ_V groß genug, stellt sich zwischen dem Sauerstoff in der Gasphase und den Sauerstoffleerstellen im Gitter ein Gleichgewicht ein. Dabei verändert sich die Leitfähigkeit mit dem Sauerstoffpartialdruck über folgenden Mechanismus: Bei der Entstehung einer Sauerstoffleerstelle V_O wird ein Sauerstoffatom O_O aus dem Kristallgitter in die Gasphase überführt. Die Elektronen, die im Festkörper an das Sauerstoffion gebunden waren, werden thermisch angeregt und lösen sich von der Leerstelle und können somit zur Leitfähigkeit beitragen:



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt für die Konzentration der Sauerstoffleerstellen $[V_O^x]$:

$$[V_O^x] p(O_2) = K_{IV}(T) \quad \text{Gl. 2-7}$$

Aus dem darauf basierenden Defektmodell [Blu 74] erhält man folgende Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Sauerstoffpartialdruck:

$$\sigma \propto e^{-E_A/k_B T} p(O_2)^{-1/m} \quad \text{Gl. 2-8}$$

Hier beschreibt E_A die sich aus allen gleichzeitig vorhandenen thermisch aktivierten Prozessen ergebende Aktivierungsenergie. Beiträge zu E_A sind vor allem die Bildungsenergie der Sauerstoffleerstelle und die Ionisierungsenergie der Leerstelle. Experimentell läßt sich E_A aus Leitfähigkeitsmessungen bei konstanten $p(O_2)$ in der Arrheniusdarstellung bestimmen, in der als x-Achse die inverse Temperatur und als y-Achse der Logarithmus des Leitwerts G gewählt wird. Die Steigung der so erhaltenen Graphen ist direkt proportional zu E_A . Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit kann zwar E_A als Summe bestimmt werden, einzelne Beiträge können mit Leitfähigkeitsmessungen jedoch nicht separiert werden.

¹ Zur Darstellung der im Kristallgitter vorhandenen Spezies wie Leerstellen und Ionen wird hier die Kröger-Vink-Notation herangezogen, die in Anhang 9.2. dargestellt ist.

Im Falle doppelt geladener Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ hat m den theoretische Wert von 6, für einfach geladene V_O^\bullet erhält man $m = 4$. Der reale Wert für m läßt sich aus Messungen der Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks ($p(O_2)$ - Kennlinien) bestimmen.

Für n-halbleitende polykristalline Metalloxide besitzen die die Schicht bildenden Körner eine negative Oberflächenladung, welche eine darunterliegende positive Raumladungszone induziert (Abb. 2-13). Eine die Dicke dieses Bereiches beschreibende Größe ist die Debye-Länge L_D [Göp96].

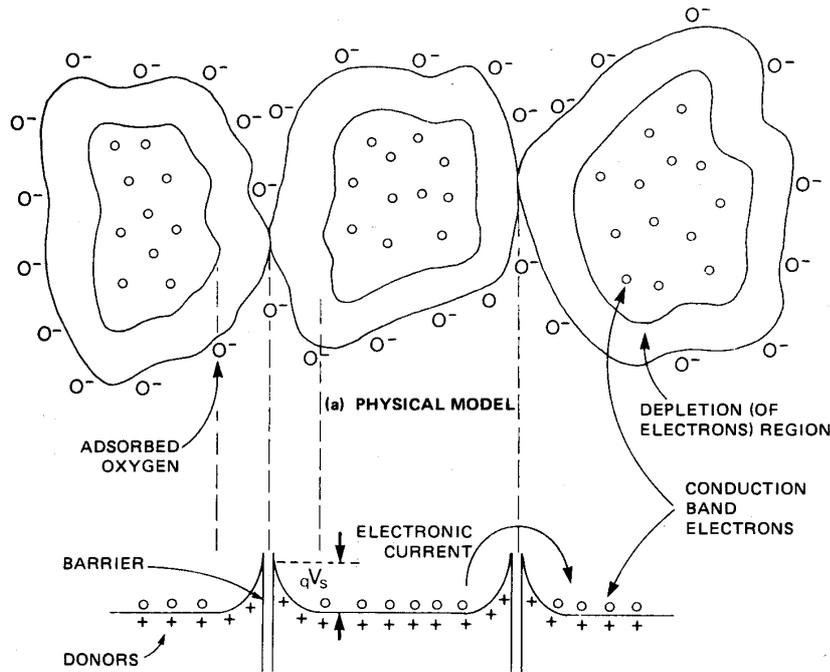


Abb. 2-13 Modell der Struktur polykristalliner Metalloxidschichten [Mor 77]. Die von negativ geladenen adsorbierten Sauerstoffionen gebildete Oberflächenladung induziert eine Verarmungszone an der Kornoberfläche, sodaß zwischen den Körnern eine Potentialbarriere V_{GB} in Höhe des Oberflächenpotentials V_s entsteht.

Mit sinkender Korngröße wächst auch der Einfluß der Korngrenzen, die Barrieren für den Ladungsträgertransport darstellen und die Leitfähigkeit verschlechtern. Da jedoch bei geringer Korngrößen $d < \frac{1}{2} L_D$ die Leitfähigkeit des Bulks an Bedeutung verliert und die oberflächennahen Bereiche dominieren, ist die Gassensitivität polykristalliner Schichten wesentlich höher als die z.B. eines Einkristalls.

Die Bandverbiegung an der Kornoberfläche entspricht einer Potentialbarriere an jeder Korngrenze (grain boundary). Für die Höhe der Potentialbarriere V_{GB} erhält man nach Schottky [Mor 77]:

$$V_{GB} = \frac{e \cdot N_s^2}{2 \cdot N \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0} \quad \text{Gl. 2-9}$$

Hier steht N_s für die Flächendichte der Oberflächenladungen und N für die Ladungsträgerdichte.

Neben der Leitfähigkeit wird durch die Adsorption von Sauerstoff die Austrittsarbeit verändert. Die reine Adsorption von O_2 führt zu einer negativen Oberflächenladung und einer positiven Raumladungszone unter Erhöhung der Austrittsarbeit, sodaß die Adsorption auf einen Bruchteil einer Monolage beschränkt ist [Vergleiche Kapitel 2.2.1]. Ist bei höheren Temperaturen der Austausch von Sauerstoff mit dem Volumen möglich, macht sich dies in einer geringeren Austrittsarbeit bemerkbar.

Bei Mischoxiden wird im Allgemeinen bei Anwesenheit von Kationen mit unterschiedlichen Valenzen die Entstehung von Sauerstoffleerstellen nahe dem Ion mit der geringeren Valenz erwartet [Ler 96].

2.4 Anwendung der Defektmodelle auf die untersuchten Metalloxide

Ga₂O₃

Bei Ga₂O₃ erfolgt die Einstellung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Sauerstoffleerstellen und Sauerstoff in der Gasphase erst ab Temperaturen über 800°C [Fle 93] mit einem Exponenten m aus Gl. 2-2 von 4, was mit einem auf einfach geladene Sauerstoffleerstellen basierenden Defektmodell in Einklang steht [Fle 92]. Unterhalb dieser Temperatur sind die Defekte nahezu eingefroren und die Leitfähigkeit wird von Oberflächeneffekten dominiert.

Ga₂O₃ zeichnet sich durch eine sehr geringe Beweglichkeit μ mit Werten kleiner $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aus. Die Leitfähigkeit basiert auf einem sogenannten „Hopping“-Mechanismus. Hierbei sind einzelne Gitterplätze oder Bereiche durch eine Potentialbarriere getrennt, sodaß die Elektronen lokalisiert sind. Die Aktivierungsenergie zur Überwindung dieser Lokalisierung beträgt ca. 0.6 eV. Für die gesamte Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit E_A wurden Werte zwischen 1.9 eV und 2.1 eV gemessen [Fra 99]. Da sich die Beweglichkeiten in Einkristallen und polykristallinen Schichten nicht unterscheiden [Fle 93], kann der oben beschriebene Einfluß der Korngrenzen und somit auch der Korngröße im Falle von Ga₂O₃ vernachlässigt werden. Die Zahl der freien Ladungsträger ist mit Werten um 10^{15} cm^{-2} ($T = 800^\circ\text{C}$) relativ gering, was eine Debyelänge von $>1 \mu\text{m}$ zur Folge hat.

AlVO₄

Aufgrund der dominierenden Sauerstoffleerstellen zeigt AlVO₄ n-leitendes Verhalten, d.h die bei der Entstehung von Sauerstoffleerstellen freigesetzten Elektronen führen zu einer Widerstanderniedrigung. Der Exponent m beträgt 4, was auf einfach geladene Sauerstoffleerstellen zurückzuführen ist. E_A wurde an gesputterten Dünnschichten zu 0.98 eV bestimmt [Dah 94].

WO₃

Die dominierenden Sauerstoffleerstellen sind einfach ionisierte V_O^\bullet , woraus sich eine Steigung der Sauerstoffkennlinien für Bulkmaterialien von $-1/4$ ergibt [Lem 94]. Die thermische

Aktivierungsenergie liegt für Temperaturen unter 300°C bei ca. 0.4 eV. Für höhere Temperaturen kann sie bis auf 1 eV ansteigen. Im Bereich um 300°C wurden an WO₃-Einkristallen Anomalien der Leitfähigkeit beobachtet [Saw 59], die durch eine Phasentransformation von monoklin zu orthorhombisch erklärt werden können. Eine neuere Deutung führt diese Anomalie auf die Desorption von Feuchte während der Messung zurück [Bec 99].

Unterhalb 250°C beträgt die Ladungsträgerdichte $n \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ mit vernachlässigbarer Temperaturabhängigkeit ($E_D = 10 \text{ meV}$). Die Beweglichkeit μ der Ladungsträger wird in diesem Temperaturbereich bestimmt durch die Streuung von Elektronen an longitudinalen optischen Phononen ($\mu \approx T^{-3/2}$) [Lem 94]. Die Debyelänge beträgt bei 600°C etwa 200 nm.

2.5 Gassensitive Leitfähigkeitsmechanismen

Die Anwesenheit von Gasen kann die Leitfähigkeit von halbleitenden Metalloxiden auf verschiedene Weise beeinflussen:

- Partieller Ladungstransfer bei der Chemisorption
- Oberflächenreaktionen mit Sauerstoffionen

Die zur Quantifizierung der Leitfähigkeitsänderungen bei Gasbeaufschlagung verwendete Sensitivität S ist definiert als Quotient aus dem Grundwiderstand R_0 des Sensors in einem definierten Gasgemisch (meist synthetische Luft) und dem Sensorwiderstand R_{Gas} in eben diesem Gasgemisch unter Zugabe des zu detektierenden Gases:

$$S = \frac{R_0}{R_{Gas}} \quad R_0 > R_{Gas} \quad \text{Gl. 2-10}$$

$$S = \frac{R_{Gas}}{R_0} \quad R_0 < R_{Gas} \quad \text{Gl. 2-11}$$

2.5.1 Gassensitivität und Oberflächenreaktionen

Als die Leitfähigkeit beeinflussende Oberflächenreaktionen treten an Metalloxiden vor allem Reaktionen des adsorbierten Gases mit Sauerstoffionen des Festkörpers auf. Dadurch kann der Oberfläche Sauerstoff entzogen (reduzierender Effekt) oder zugeführt (oxidierender Effekt) werden und somit die Zahl der die Leitfähigkeit bestimmenden Sauerstoffvakanzten verändert werden. Voraussetzung hierfür ist eine ausreichend hohe Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen. Während bei WO₃ und AlVO₄ schon ab 400°C aus Leitfähigkeitsmessungen auf ein Gleichgewicht von Gittersauerstoff mit der Gasphase geschlossen werden kann, tritt dieser Effekt für Ga₂O₃ aufgrund der geringen Beweglichkeit der Sauerstoffvakanzten erst bei

Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ auf [Fle 93], was dieses Metalloxid besonders geeignet macht für die Untersuchung gassensitiver Mechanismen ohne Beteiligung von Gittersauerstoff [Gei 96].

Für das Ablaufen von Oberflächenreaktionen ist die katalytische Aktivität der Oberfläche entscheidend. Die katalytische Wirkung für Oxidationsreaktionen besteht dabei zum einen in der Bereitstellung von aktivierten Sauerstoffionen, zum anderen in der Schwächung der Bindung der Moleküle während der Adsorption.

2.5.2 Sensitivität durch Adsorptionseffekte

Bei niedrigen Temperaturen, d.h. geringer Beweglichkeit der Sauerstoffvakanzten oder Materialien mit geringer katalytischer Aktivität tritt die Widerstandsänderung durch Adsorptionseffekte in den Vordergrund, d.h. im Gegensatz zu den in Kapitel 2.5.1 beschriebenen Effekten wird die Stöchiometrie des Festkörpers durch den Adsorptionsprozess nicht verändert. Die möglichen Einflüsse des Adsorbats auf die Leitfähigkeit sind:

- Ladungsträgertransfer zwischen Adsorbat und Adsorbens
- Bandverbiegung an der Oberfläche

Chemisorption mit partiellem Ladungstransfer

Im Ladungstransfermodell der Chemisorption nach Hauffe, Engell und Weisz geht man von einem partiellen Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Adsorbens aus. Abhängig von der Lage des höchsten besetzten (HOMO) oder des niedrigsten unbesetzten (LUMO) Molekülorbitals des Adsorbats entstehen dabei Donator- bzw. Akzeptorzustände an der Oberfläche. Für n - Halbleiter ergibt sich aus der Entstehung von Donatorzuständen eine Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit, durch Akzeptorzustände wird diese verringert. Unter Beschränkung auf Gleichgewichtszustände können mit dem Ladungstransfermodell viele experimentellen Ergebnisse gut beschrieben werden. Für die Betrachtung zeitlich veränderlicher Bedeckungen kann auf die Elektronentheorie der Adsorption von Wolkenstein [Wol 64] zurückgegriffen werden. Diese für intrinsische Halbleiter entwickelte Modell wurde von Geistlinger für polykristalline Metalloxide angepaßt und für die Chemisorption von H_2 , NO_2 und NH_3 auf Ga_2O_3 [Gei 93, Gei 96] und die Chemisorption von Sauerstoff auf ZnO angewendet [Gei 96b]. Eine ausführliche Zusammenfassung der Anwendung des Bändermodells zur Beschreibung der Wechselwirkung von Gas und Metalloxid findet sich in [Lam 96].

Bandverbiegung an der Kornoberfläche

Aus dem in Abb. 2-5 dargestellten Bändermodell der Chemisorption erhält man bei Chemisorption eines Gases eine Veränderung der Tiefe der Raumladungszone. Entscheidend für den Einfluß der Raumladungszone ist die Debye - Länge L_D , die die Dicke der Raumladungszone an den Korngrenzen beschreibt [Göp96]. Hier lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

- $L_D < r_{\text{Korn}}$

Ist die Debye-Länge kleiner als der mittlere Kornradius, erstreckt sich die Raumladungszone nur auf einen kleinen Teil des Kornvolumens an der Oberfläche, sodaß die Bedeutung der Korngrenzen für die Leitfähigkeit zunimmt.

- $L_D > r_{\text{Korn}}$

Ist die Debye-Länge größer als der mittlere Korndurchmesser r_{Korn} , erfüllt die Raumladungszone das komplette Kornvolumen und es kann ein Ladungstransfer über die Korngrenzen hinweg stattfinden. Diese Situation bezeichnet man auch als Quasi-Flachbandfall. Eine veränderliche Gasbelegung bestimmt damit die Ladungsträgerdichte im ganzen Korn, sodaß sich sehr geringe Bedeckungen kleiner 10^{-5} ML nachweisen lassen [Göp 96].

2.5.3 Sensitivitätsmechanismen für die untersuchten Gase

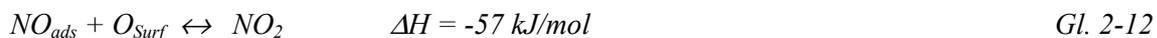
In folgendem Abschnitt werden die oben vorgeschlagenen Sensitivitätsmechanismen für die untersuchten Gase auf ihre Anwendbarkeit überprüft. Dabei sind alle hier beschriebenen Effekte auf n-Halbleiter bezogen.

NO

Die Adsorption von NO kann bei verschiedenen n-leitenden Metalloxiden sowohl zu einer Erhöhung als auch zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit führen. Zusätzlich ist auch bei ein und demselben Material durch die Temperaturabhängigkeit der unten beschriebenen konkurrierenden Prozesse ein Umschlagen der Sensitivität bei Veränderung der Temperatur möglich.

- reduzierender Effekt

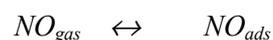
Zunächst adsorbiert NO an einem Metallion und wird dann durch Oberflächensauerstoff oxidiert:

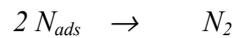


Die Desorption von NO_2 ist also mit der Bildung von Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche verknüpft, was bei vorherrschender n-Leitung zu einer Verringerung des elektrischen Widerstands führt.

- oxidierender Effekt

Sind an der Oberfläche Sauerstoffleerstellen vorhanden, kann adsorbiertes NO reduziert werden:

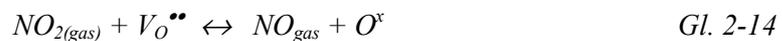




Dieser Reaktionsweg führt zu einer Widerstandserhöhung und wurde z.B. an ZnO [Boc 92] beobachtet.

NO₂

Eine Sensorreaktion auf NO₂ mit Verringerung der Leitfähigkeit kann auf der Reduktion von NO₂ an der Oberfläche und anschließendem Einbau des Sauerstoffs in das Gitter beruhen.



Findet keine Reduktion des NO₂ statt, kann die Leitfähigkeit über das Einfangen einer negativen Ladung und der damit verbundenen Verstärkung der positiven Raumladungszone verringert werden:

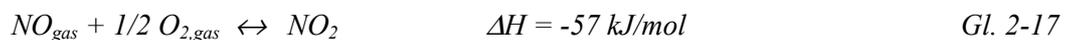


Auf verschiedenen Metalloxiden wurde die Bildung von Nitrationen bei Beaufschlagung mit NO₂ nach folgendem Prozeß beobachtet [Had 96]:



was zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führen würde.

Da das Gleichgewicht der NO/NO₂-Reaktion bei Temperaturen unter 400°C auf der Seite von NO₂ liegt, kann unter Anwesenheit von Sauerstoff NO in der Gasphase oxidieren.



Somit kann die in der durch den Sensor beheizten Gasschicht über der sensitiven Schicht ablaufende Gasphasenreaktion das Sensorsignal entscheidend beeinflussen. Da diese Schicht durch verschiedene Parameter wie Sensor- und Gastemperatur und Strömungsgeschwindigkeit verändert wird, ist auf die experimentellen Gegebenheiten besonders Augenmerk zu richten.

NH₃

Ammoniak kann nach der Summengleichung



an der Oberfläche oxidiert werden, wobei Sauerstoff sowohl aus der Gasphase als auch von der Oberfläche des Festkörpers beteiligt sein kann [Mos 91]. Die Gültigkeit dieser Reaktion erklärt, daß die Sensitivität des Sensors auf Ammoniak in feuchter Luft geringer ist als in trockener, da die Anwesenheit von H₂O das Reaktionsgleichgewicht nach links verschiebt.

Die Reaktion von Ammoniak mit einem n-leitenden Metalloxid in sauerstoffhaltiger Atmosphäre führt nach Gl. 3-16 theoretisch zu einer Leitfähigkeit σ , die folgender Beziehung gehorcht [Lem 94]:

$$\sigma \propto \frac{p(\text{NH}_3)^\beta}{\sqrt{p(\text{O}_2)}} \quad \text{Gl. 2-19}$$

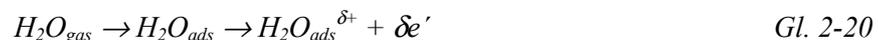
Der Koeffizient β beträgt für eine Reaktion unter Beteiligung von ionosorbiertem Sauerstoff $\frac{1}{2}$ und mit Gittersauerstoff $\frac{3}{4}$.

H₂O

Bei der Adsorption von Feuchte können verschiedene die Leitfähigkeit beeinflussende Prozesse ablaufen:

- molekulare Adsorption von Feuchte

Bei Temperaturen unter 200°C dominiert die molekulare Adsorption von Feuchte über Wasserstoffbindungen [Mad 89] oder Dipolwechselwirkung (Hydratisierung) [Boe 67]. Die molekulare Adsorption von Wasser kann über partiellen Ladungstransfer zu einer verstärkten negativen Raumladungszone an der Kornoberfläche und somit zu einer Widerstanderniedrigung führen [Sei 83, Ret 95]:



- Bildung von Hydroxylgruppen

Ist die Bindung stark genug, kann das Wassermolekül dissoziieren, wobei die entstehenden Hydroxyl (OH⁻)-Gruppen von den metallischen Kationen angezogen werden, die H⁺-Ionen hingegen von Sauerstoffionen an Gitterplätzen gebunden werden [Mad 89].



Bei geringer Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen kann der Einfluß von Gittersauerstoff auf die Leitfähigkeitsänderungen vernachlässigt werden, die Beteiligung von schwach chemisorbiertem Sauerstoff an der Entstehung von Hydroxylgruppen ist jedoch nicht auszuschließen.



Die aus den Reaktionen 3-21 und 3-23 entstandenen OH-Gruppen können negative Ladungen binden, was zu einer positiven Raumladungszone und damit zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands führt [Fle 92b].



Die mit Gittersauerstoff verknüpften Hydroxylgruppen können ebenfalls die Ladungen der Sauerstoffvakanz teilweise binden und so die Zahl der Leitungselektronen verringern:



Koadsorption von H₂O mit anderen Gasen

Bei einer Vorbedeckung der Oberfläche mit Feuchte ist generell eine Reaktion der adsorbierten Gase mit den Hydroxylgruppen und Oberflächenwasser zu erwarten.

2.5.4 Korrelation zwischen Leitfähigkeit und infrarotoptischen Eigenschaften

Obwohl sowohl die Änderung der Leitfähigkeit eines Metalloxids als auch das Auftreten von Banden adsorbierter Spezies durch die Adsorption von Gasen verursacht wird, ist nicht notwendiger Weise von einer Korrelation zwischen Leitfähigkeitssignal und den Spektren von Adsorbaten auszugehen. So wurde z.B. in den Spektren von SnO₂ unter Beaufschlagung mit CO kein signifikanter Unterschied zwischen trockener und feuchter synthetischer Luft als Trägergas beobachtet, während die Sensitivität von SnO₂-Sensoren auf CO in feuchter Luft deutlich größer ist als in trockener Luft [Wil 91].

Sowohl die elektronische Leitfähigkeit als auch die Absorption von infraroter Strahlung in einem Festkörper wird von der Zahl der dort vorhandenen freien Elektronen beeinflusst. Im Fall der untersuchten Metalloxide hängt diese vor allem von der Konzentration der Sauerstoffleerstellen ab. Somit bewirkt der Einbau und Ausbau von Sauerstoff Änderungen im Infrarotspektrum des Metalloxids. Die dabei zu beobachtenden sogenannten X-Banden haben eine Breite von bis zu 2000 cm⁻¹, die Lage des Maximums ist mit der thermischen Aktivierungsenergie der an die Leerstelle gebundenen Elektronen korreliert [Len 94]. Da die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen nicht auf die Oberfläche beschränkt ist, sondern je nach ihren Diffusionseigenschaften sich bis in den Bulk auswirkt, ist die Zahl der beteiligten aktiven Spezies im Vergleich zu reinen Adsorbaten groß.

3 Verwendete Messmethoden

Zur Untersuchung von Adsorbaten an Oberflächen kommt neben hochsensitiven Methoden wie HREELS (high resolution electron energy-loss spectroscopy), IETS (inelastic electron tunneling spectroscopy), LEEDS (low energy electron diffraction spectroscopy) und anderen im Ultrahochvakuum (UHV) arbeitenden Verfahren IR-Schwingungsspektroskopie in verschiedenen experimentellen Varianten zur Anwendung. Prinzipiell sind mehrere oberflächen-sensitive Infrarottechniken wie diffuse Reflexion (DRIFT) oder Reflexion-Absorption (IRRAS) und Emissionsspektroskopie (IRES, infrared emission spectroscopy) in geeignet. Da diese Methoden unter Umgebungsbedingungen, d.h. Atmosphärendruck und Raumtemperatur angewendet werden können, sind sie trotz ihrer vergleichsweise geringen Empfindlichkeit zur Untersuchung von Gassensoren prädestiniert. Die Transmissionspektroskopie ist allgemein sehr verbreitet, kann jedoch nicht für Gassensoren verwendet werden, da diese auf im IR-Bereich opaken Materialien basieren. Während DRIFTS als Standardmethode zur Charakterisierung von Katalysatoren etabliert ist [Bol 96, Ham 87, Lin 96], sind Messungen an Gassensoren noch die Ausnahme [Ben 96, Len 94]. IRES wird vereinzelt in der Prozeßüberwachung, zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Temperatur heißer Gase [Gro 88] und zur Untersuchung dünner organischer Schichten (z.B. Lacke) [Gri 70] eingesetzt, ist aber zur Beobachtung von Oberflächenprozessen als Exot zu bezeichnen [Min 98]. Es sind jedoch einige Arbeiten zu den experimentellen und theoretischen Voraussetzungen der Emissionsspektroskopie bekannt [Gri 72, Bat 78, Cha 81, DeB 91].

Ein grundlegendes Problem für die in situ- Untersuchung gassensitiver Mechanismen ist die Tatsache, daß Gassensoren für bestimmte Gase wie Ozon oder NO₂ auch zur Detektion sehr geringer Konzentrationen bis hinab zu einigen 10 ppb eingesetzt werden, was im Extremfall durch die Ionisation eines kompletten Kornes der polykristallinen Schicht durch ein einzelnes Adsorbat ermöglicht wird (Vergleiche Kapitel 2.5). So muß man in diesen Fällen von sehr geringen Bedeckungen von unter 10⁻⁵ Monolagen (ML) ausgehen, wobei auch die maximal mögliche Belegung der Oberfläche mit ionisierten Adsorbaten durch das Weisz-Limit auf ca. 10⁻³ ML beschränkt ist. Zusätzlich darf, um ein reversibles Sensorsignal zu erhalten, die Wechselwirkung zwischen der Sensoroberfläche und dem zu detektierenden Gas nicht zu stark sein. Deshalb muß sich im einzelnen Experiment erweisen, ob die Nachweisgrenze der jeweils verwendeten Messmethode zur Beobachtung gassensitiver Vorgänge ausreicht.

Aufgrund der möglichen Adsorptionenthalpien von einigen 100 meV ist eine Schwingungsanregung während der Chemisorption möglich. Bei Raumtemperatur und einer Adsorptionenthalpie von 0.7 eV kann der Anteil der angeregten Adsorbate zu 0.1 –1% der Gesamtbelegung mit dieser Spezies abgeschätzt werden [Kis 85]. So wäre ein Nachweis der Adsorbate ohne eine externe Strahlungsquelle theoretisch möglich, allerdings ist die Intensität weit unter der technischen Detektierbarkeit. Die Eindringtiefe infraroter Strahlung in ein Metall-

3. Verwendete Messmethoden

oxid hängt vor allem von der Ladungsträgerdichte ab liegt im Bereich von einigen 100 nm, sodaß mit IRES und DRIFTS einige hundert Monolagen unter der Oberfläche erfasst werden. Im Vergleich zu elektronisch angeregten Zuständen mit einer Lebensdauer von 10^{-8} bis 10^{-6} sec ist die Lebensdauer von Vibrationszuständen deutlich höher [Huo 78], sodaß sie für Adsorbate größer sein kann als die Lebensdauer der angeregten Spezies selbst.

Nach Beer ist die Abnahme der Intensität I vom Produkt der Konzentration c der absorbierenden Zentren im Medium und der Weglänge d der Strahlung durch das Medium bestimmt. Dies bedeutet, daß die Absorption nur von der absoluten Menge der durchstrahlten absorbierenden Substanz abhängt. Daraus folgt das *Lambert- Beersche* Gesetz:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Der Extinktionskoeffizienten ε ist eine molekulspezifische Größe und beschreibt die Stärke der Wechselwirkung des Moleküls mit dem umgebende Strahlungsfeld. Um mit linearen Größen rechnen zu können, benützt man die Extinktion E :

$$E = -\log \frac{I}{I_0} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Diese Größe ist theoretisch direkt proportional zur Konzentration des absorbierenden Mediums:

$$E \propto c \cdot l \quad \text{Gl. 3-3}$$

Das Infrarotspektrum eines Adsorbats liefert zwei Parameter, die Informationen über die Eigenschaften des Moleküls und seiner Bindung zum Festkörper enthalten:

- Die Frequenz der Molekülschwingung wird durch den Einfluß der Bindung zum Adsorbens verändert und läßt somit Aussagen über die Art und Stärke der Adsorption zu.
- Die Linienintensität wird zum einen von der Zahl der vorhandenen IR-aktiven Spezies bestimmt, zum anderen beeinflusst der Extinktionskoeffizient die Stärke der Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld. Da er von den Bindungszuständen und der Geometrie des Moleküls festgelegt wird, ist der Extinktionskoeffizient von der Art und Stärke der Adsorption abhängig, sodaß die Linienhöhen eines an unterschiedliche Adsorptionsplätze gebundenen Moleküls nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Da bei hohen Oberflächenbelegungen eine Kopplung der Adsorbate untereinander möglich ist, muß selbst bei einem bestimmten Adsorptionsplatz kein linearer Zusammenhang zwischen Linienhöhe und Bedeckung bestehen.

Im folgenden werden die Besonderheiten der in dieser Arbeit verwendeten IR-Methoden IRES und DRIFTS sowie deren experimentelle Umsetzung zur Untersuchung von Gassensoren beschrieben.

3.1 Infrarot-Emissionsspektroskopie (IRES)

Vor allem für in-situ-Messungen bei hohen Temperaturen bietet die Infrarot-Emissionsspektroskopie (IRES) gegenüber anderen IR-Methoden viele Vorteile [Mol 81, Chal 88]. Die vielfältige Problematik, die andererseits mit dieser Technik verknüpft ist (wie z.B. Emission-Reabsorption und Emission von Mehrfachsichten) kann hier nur unter Berücksichtigung ihrer Relevanz für die durchgeführten Messungen umrissen werden.

In folgendem Abschnitt werden kurz die Grundlagen der Infrarot-Emissionsspektroskopie dargestellt.

Bei der Adsorptionsspektroskopie durchstrahlt eine Lichtquelle hoher Temperatur das zu untersuchende Medium. Eine in dem so entstandenen Spektrum auftretende Absorptionsbande entspricht dem Übergang vom (Rotations-) Schwingungsgrundzustand in einen angeregten Zustand. Bei der IR-Emissionsspektroskopie hingegen dient die erwärmte Probe selbst als Strahlungsquelle. Eine Emissionsbande entspricht somit dem Übergang von einem angeregten in einen energetisch niedrigeren Zustand, meist dem Grundzustand.

Neben dieser molekülspezifischen Strahlung emittiert ein idealer schwarzer Körper Strahlung aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle und Atome mit einer Frequenzverteilung, die nur von der Temperatur T des Körpers abhängt. Diese Verteilung der Strahlungsdichte $H(\tilde{\nu}, T)$ als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wird durch das *Plancksche* Strahlungsgesetz beschrieben [Chal 88]:

$$H(\tilde{\nu}, T) = \varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot \frac{8\pi \cdot h \cdot \tilde{\nu}^3}{c^3} \cdot \left(e^{\frac{h \cdot c \cdot \tilde{\nu}}{k_B \cdot T}} - 1 \right)^{-1} \quad \text{Gl. 3-4}$$

Die Emissivität $\varepsilon(\tilde{\nu})$ für einen Strahler mit dem Transmissionskoeffizienten $t(\tilde{\nu})$ ergibt sich aus dem *Kirchhoffschen* Gesetz zu

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = 1 - t(\tilde{\nu}) \quad \text{Gl. 3-5}$$

und kann Werte zwischen 1 (idealer schwarzer Strahler) und 0 (verspiegelter Körper) annehmen. Das Maximum der *Planckschen* Verteilungsfunktion liegt nach dem *Wienschen* Verschiebungsgesetz [Kal 85] bei Raumtemperatur etwa bei 600 cm^{-1} , verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Wellenzahlen und erreicht bei 1000°C den Wert von 3000 cm^{-1} .

3. Verwendete Messmethoden

Die Intensität fällt zu hohen Wellenzahlen steil ab, sodaß hier der Rauschabstand von Emissionsspektren wesentlich geringer wird, was die Detektion kurzwelliger Schwingungen wie der CH- Valenzschwingungen oder der OH- Valenzschwingungen erschwert.

Die vom Emitter abgestrahlte Leistung L ist nach dem *Stefan- Boltzmann-* Gesetz proportional zur vierten Potenz der Temperatur T :

$$L = \varepsilon \cdot \sigma \cdot F \cdot T^4 \quad \text{Gl. 3-6}$$

σ Stefan- Boltzmann- Konstante = $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ [Wm}^{-2}\text{K}^{-4}\text{]}$

ε Emissivität des betrachteten Körpers

F emittierende Fläche

Das Verhältnis der emittierten Intensität $I_{\max}(T)$ am Maximum der Planck- Verteilung bei unterschiedlichen Temperaturen ist gleich dem Verhältnis der Temperaturen zur fünften Potenz [Huo 78]:

$$\frac{I_{\max}(T_1)}{I_{\max}(T_2)} = \left| \frac{T_1}{T_2} \right|^5 \quad \text{Gl. 3-7}$$

So ist die maximal emittierte Intensität eines Körpers bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ etwa 28 mal größer als bei Raumtemperatur.

Die von der Probenoberfläche ausgehende thermische Strahlung I_{th} setzt sich zusammen aus der Emission der beheizten Probe I_E und der Reflexion der Hintergrundstrahlung an dieser I_R :

$$I_{th} = I_E + I_R = \varepsilon_{Pr} \cdot I_{SK}(T_1) + r_{Pr} \cdot I_{SK}(T_0) \quad \text{Gl. 3-8}$$

Hier sind ε_{Pr} und r_{Pr} die Emissivität und das Reflexionsvermögen der Probe, I_{SK} steht für die Emission eines Schwarzkörperstrahlers, T_1 für die Temperatur der Probe T_0 und die Umgebungstemperatur. Für opake Proben gilt

$$r_{Pr} = 1 - \varepsilon_{Pr} \quad \text{Gl. 3-9}$$

und somit

$$I_{th} = \varepsilon_{Pr} \cdot I_{SK}(T_1) + (1 - \varepsilon_{Pr}) \cdot I_{SK}(T_0) \quad \text{Gl. 3-10}$$

Durch Verwendung eines Schwarzkörperstrahlers I' als Referenz lassen sich durch Differenzbildung die von der Probe reflektierten Anteile eliminieren:

$$\Delta I = I_{th} - I_{th}' = \varepsilon_{Pr} \cdot (I_{SK}(T_1) - I_{SK}(T_0)) \quad \text{Gl. 3-11}$$

In dieser Darstellung sind jedoch die spektralen Eigenschaften des Spektrometers noch enthalten. Steht das Spektrum eines Schwarzkörperstrahlers bei der Probertemperatur zur Verfügung, kann so die Emissivität der Probe in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt werden, in der die Charakteristika des Spektrometers nicht mehr enthalten ist:

$$\varepsilon_{\text{Pr}} = \Delta I / \Delta I_{\text{SK}} \quad \text{Gl. 3-12}$$

Diese Referenzierung wird vor allem bei Temperaturen unter 100°C angewandt [Mol 81], bei höheren Temperaturen kann die reflektierte Hintergrundsstrahlung vernachlässigt werden, sodaß die Quotientenbildung ausreichend ist.

Um die von einem Körper ausgesandte Strahlung messen zu können, muß zwischen Detektor und Probe eine Temperaturdifferenz herrschen. Entweder verwendet man deshalb gekühlte Detektoren oder man heizt die Probe über die Detektortemperatur. Es ist sogar möglich, Spektren mit einer Probertemperatur unter der des Detektors aufzunehmen [Chas 81, Ker 96]. Im Gegensatz zu Reflektionsverfahren werden Bandenform und Basislinie nicht durch Brechungsindexeffekte beeinflußt und spiegeln deshalb besser die physikalischen Eigenschaften der beobachteten IR-aktiven Spezies wieder.

IRES-Spektren von Mehrschichtsystemen

Im Folgenden wird der Fall einer dünnen nichtmetallischen Schicht auf einem metallischen Untergrund diskutiert. Im Allgemeinen besteht die Probe nicht nur aus einem Material, sondern setzt sich aus einer Reihe von Schichten aus unterschiedlichen Materialien zusammen. Der einfachste Fall von zwei Schichten ist in Bild 2.14 schematisch dargestellt. Die von der unteren Schicht SL_1 ausgehende Strahlung wird teilweise von der oberen Schicht SL_2 reabsorbiert. Die Gesamtemissivität dieses Systems kann wie folgt beschrieben werden [Huo 78, Ker 95]:

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = (1 - t_1(\tilde{\nu})) \cdot t_2(\tilde{\nu}) \quad \text{Gl. 3-13}$$

Das beste Substrat zur Untersuchung dünner Schichten ist demzufolge ein idealer Reflektor. So besitzen nahezu alle Metalle eine geringe Emissivität nahe null, während die Emission von Oxiden und Keramiken als Untergrund nicht vernachlässigt werden kann (Emissivität von 0.1 bis 0.6).

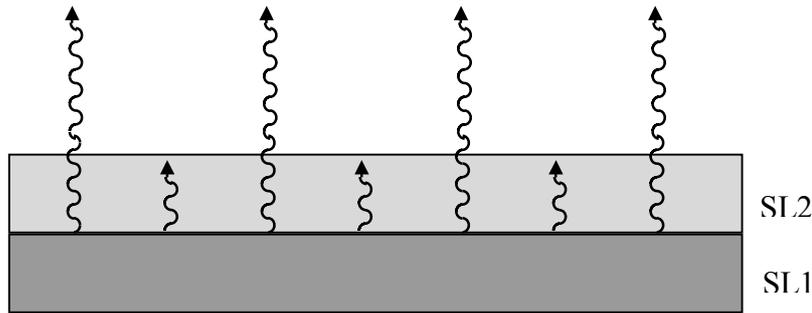


Abb. 3-1 Emission einer zweischichtigen Probe

Die Intensität von Spektrallinien im Emissionsfall

Die Intensität einer Spektrallinie in Emission I^{nm} ist gegeben durch:

$$I_{Em}^{nm} = N_n \cdot h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \cdot A_{nm} \quad \text{Gl. 3-14}$$

Die Moleküle im angeregten Zustand N_n gehen mit dem Einsteinkoeffizienten der Emission A_{nm} in den Grundzustand m über und emittieren dabei ein Photon der Energie $h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$. Die Zahl der angeregten Moleküle N_n ist durch die Boltzmannstatistik mit der Zahl der Moleküle im Grundzustand verknüpft:

$$N_n = N_m \cdot e^{-(E_n - E_m)/kT} \quad \text{Gl. 3-15}$$

Durch Einsetzen der Übergangsmatrixelemente R_{nm} [Huo 78] erhält man folgende Abhängigkeit:

$$I_{Em}^{nm} = N_n \cdot \tilde{\nu}^4 \cdot R_{nm} \quad \text{Gl. 3-16}$$

Bei einer Wellenzahl von 1000 cm^{-1} ($\approx 0.124 \text{ eV}$) beträgt der Wert des Boltzmannfaktors und damit das Verhältnis von angeregten zu Molekülen im Grundzustand für eine Temperatur von 20°C ca. 0.008, bei 500°C ca. 0.16.

Die Intensität einer Absorptionslinie ist hingegen proportional zur Besetzungsdichte des Grundzustands:

$$I_{Abs}^{mn} \propto N_m \cdot \tilde{\nu} \cdot R_{mn} \quad \text{Gl. 3-17}$$

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Besetzungsdichte des Grundzustands nimmt die Intensität einer Absorptionslinie mit der Temperatur ab, während die Intensität einer Emissionslinie mit der Temperatur zunimmt. Außerdem ist die Absorption linear abhängig von der Frequenz, während die Emission in vierter Potenz von der Wellenlänge zunimmt. Somit ist

3.1 Infrarot-Emissionsspektroskopie (IRES)

die Emissionsspektroskopie der Absorptionsspektroskopie für Untersuchungen bei hohen Temperaturen überlegen, jedoch ist der nutzbare Frequenzbereich nach oben eingeschränkt.

Durch der Veränderung der Gaszusammensetzung kann es zu Änderungen der Sensortemperatur kommen. Mögliche Ursachen dafür sind:

- Unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der Gase

Dieser Effekt beeinflusst die über Konvektion abgeführte Wärmemenge und kommt vor allem bei größeren Gasmolekülen zum Tragen. So ist z.B. die Wärmeleitfähigkeit von Ethen 2.5 mal größer als die von Stickstoff. Die dadurch zu erwartenden Temperaturänderungen liegen deutlich unter ein Kelvin [Fra 99].

- Endotherme oder exotherme Reaktionen

An der Sensoroberfläche finden teilweise katalytisch aktivierte Reaktionen statt, die meist exothermer Natur sind (z.B. Oxidationsprozesse), endotherme Umsetzungen sind allerdings nicht ausgeschlossen. Die freiwerdende Energie wird teilweise durch die gasförmigen Reaktanden abgeführt, ein gewisser Teil geht jedoch in den Festkörper über und verändert damit dessen Temperatur.

Um den Einfluß der oben genannten Effekte zu überprüfen, wurde die Sensortemperatur während der Veränderung der Gaszusammensetzung über den Widerstand des Platin-Heizmäanders kontrolliert (Abb. 3-2). Die auf diese Weise beobachteten bei den verwendeten Gaskonzentrationen auftretenden Temperaturänderungen liegen unter der Meßgenauigkeit von 5 K und beeinflussen die Emissionsspektren nicht entscheidend. Aussagen über mikroskopische lokale Temperaturänderungen z. B. durch exotherme Reaktionen im Bereich der Oberfläche lassen sich so jedoch nicht treffen.

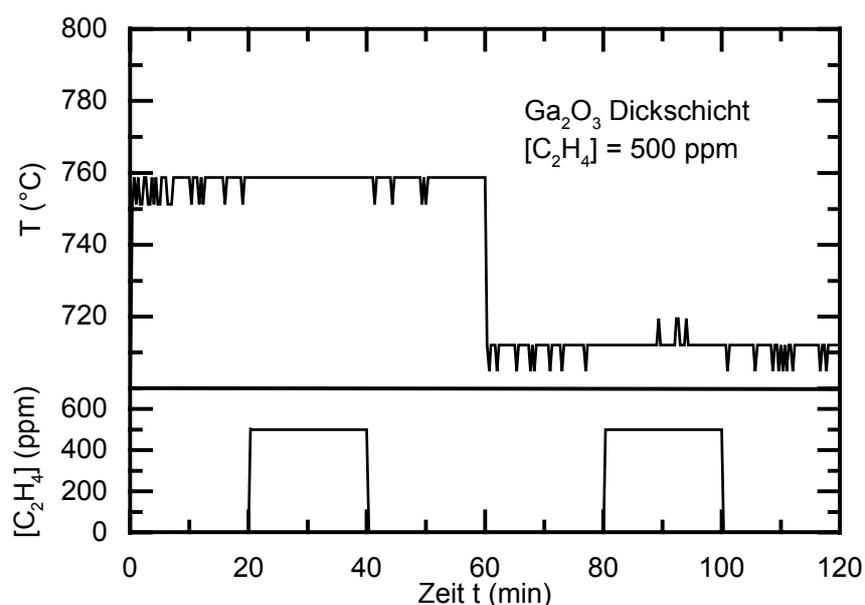


Abb. 3-2 Zwei Temperaturniveaus eines Ga₂O₃-Sensors bei Beaufschlagung mit Ethen.

3.2 DRIFT-Spektroskopie

Die Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spektroskopie (DRIFTS) wird vor allem zur Untersuchung pulverförmiger Proben verwendet, ist aber auch für polykristalline Festkörper geeignet. Im Fall von polykristallinen Materialien wird das eingestrahlte Licht auf zwei Weisen zurückgeworfen: der direkte Anteil wird reflektiert ohne in die Probe einzudringen, während der zweite Teil von der Probe absorbiert und danach wieder diffus abgestrahlt wird. Aus diesem Grund blendet man die direkt reflektierte Strahlung, die keine Information über die Oberfläche enthält, mit einer geeigneten Optik aus.

Der nutzbare Temperaturbereich ist nach oben hin durch die Überlagerung der von der Probe emittierten Strahlung mit der von der Quelle des Spektrometers ausgehenden Strahlung begrenzt, da dieser Effekt zu einer Verschlechterung des Signal-Rauschverhältnisses führt. In der Praxis erhält man Grenztemperaturen von ca. 300 °C. Zur Untersuchung gassensitiver Prozesse bei Raumtemperatur ist DRIFT-Spektroskopie jedoch erfolgreich einsetzbar [Ost 99]. Als zusätzlicher experimenteller Nachteil stellt sich die Notwendigkeit dar, die DRIFT-Zelle im Inneren des Spektrometers zu montieren, was ein Belüften desselben erfordert. In Abb. 3-3 ist der zur Untersuchung von Gassensoren verwendete Aufbau schematisch dargestellt.

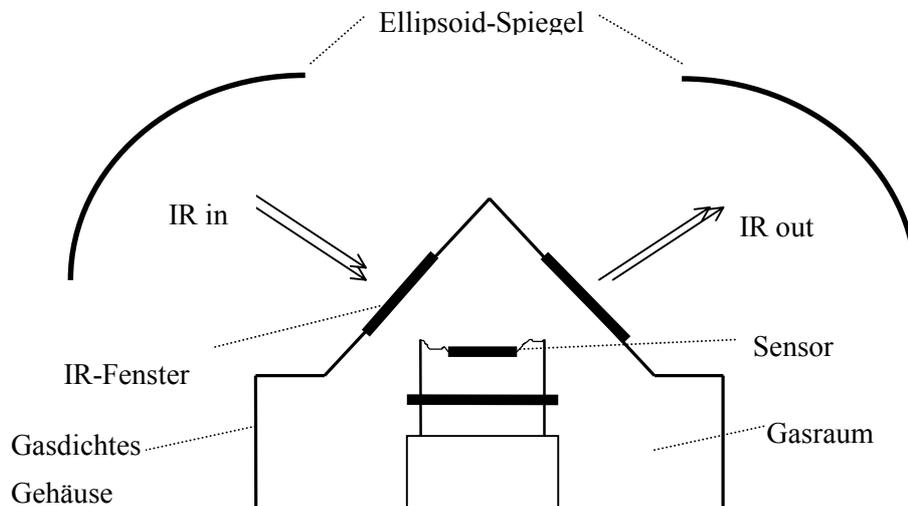


Abb. 3-3 Schematische Darstellung des In-Situ DRIFT-Aufbaus zur In-situ Spektroskopie an Gassensoren.

Kubelka- Munk- Theorie

Um eine quantitative Auswertung der DRIFTS-Spektren zu ermöglichen, ist eine Umrechnung der Spektren nötig. Die von einer idealen inhomogenen Oberfläche diffus reflektierte Strahlung gehorcht der Lambertschen Kosinusverteilung [Kli]. P. Kubelka und F. Munk

entwickelten eine Theorie, nach der das Verhältnis aus dem Absorptionsmodul κ und dem Streumodul σ der Probe in folgender Beziehung zur Reflektion R stehen:

$$KM(R) = \frac{\kappa}{\sigma} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Gl. 3-18}$$

Sind die Änderung der Streueigenschaften in dem betrachteten Spektralbereich klein, erhält man über die Anwendung der Kubelka-Munk-Beziehung eine der Absorption und damit der Konzentration des absorbierenden Stoffes proportionale Größe.

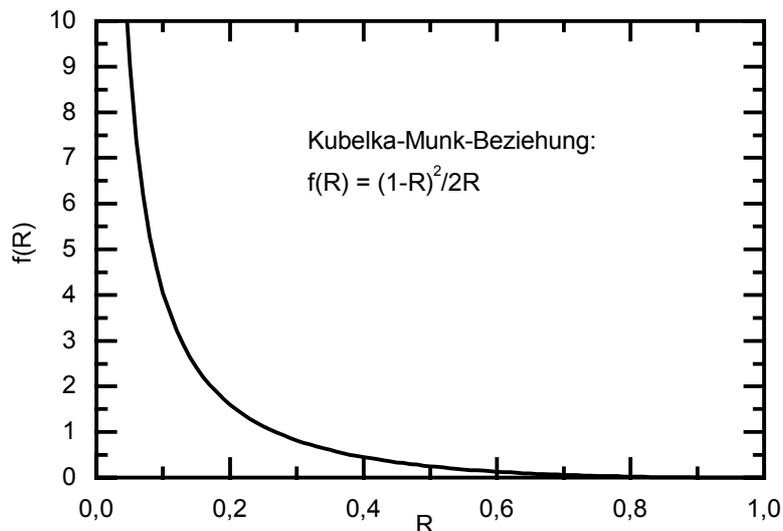


Abb. 3-4 Graphische Darstellung der Kubelka-Munk-Beziehung.

Für die Analyse von Pulverproben ist zu beachten, daß starke Absorptionsbanden im DRIFT-Spektrum verglichen mit Transmissionsspektren zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Dieser Effekt beruht auf dem spekulär oder total reflektierten Anteil des Spektrums.

Theoretisch gilt die Kubelka-Munk-Beziehung nur für unendlich dicke Proben. Je dünner die Probe, umso größer werden die durch die Reflektion am Untergrund bedingten Abweichungen. Im Falle der Untersuchung von Adsorbaten kann nicht mehr von einer homogenen Schicht ausgegangen werden. Trotzdem wird häufig die KM-Funktion auch hier mit gutem Erfolg angewendet.

3.3 Experimenteller Aufbau und Messtechnik

In diesem Abschnitt werden die zur Anwendung der oben beschriebenen Messmethoden an den zu untersuchenden Metalloxid-Gassensoren verwirklichten Aufbauten beschrieben. Das verwendete FTIR-Spektrometer Bruker IFS 66 v besitzt eine maximale spektrale Auflösung von $0,125 \text{ cm}^{-1}$ und erreicht im evakuierten Zustand einen Gesamtdruck im Probenraum kleiner 1 mbar . Während der Emissionsmessungen wurde der als interne Strahlungsquelle be-

nutzte Globar abgeschaltet und über einen beweglichen Spiegel im Spektrometer die von der beheizten Probe emittierte Strahlung über eine Transferoptik eingekoppelt. Als Detektor wurde ein stickstoffgekühltes MCT (mercury- cadmium- tellurite)- Element eingesetzt, das gegenüber bei Raumtemperatur betriebenen Detektoren einen wesentlich höheren Rauschabstand aufweist. Der gesamte Aufbau ist für Messungen im Spektralbereich des mittleren Infrarot (MIR, $500\text{ cm}^{-1} - 7000\text{ cm}^{-1}$) ausgelegt, in dem sich auch die meisten Banden von Molekülen in der Gasphase und Adsorbaten finden. Die spektrale Auflösung wurde für Gasanalysen zu 0.5 cm^{-1} gewählt, um eine ausreichende Auflösung der einzelnen Spektrallinien zu sicherzustellen. Zur Untersuchung von Adsorbaten ist eine geringere Auflösung von 2 cm^{-1} ausreichend, da hier die Linien gegenüber der Gasphase stark verbreitert sind.

3.3.1 IRES

Die für die Aufnahme der Emissionsspektren konstruierte Probenkammer besteht aus einem Standard DIN KF25- Kleinflansch aus Edelstahl, in den versetzt der Gaseinlaß und Auslaß eingeschweißt wurden, um eine homogene Durchströmung der Kammer zu gewährleisten. In einen KF-Dichtungsring wurde ein KBr-Fenster eingesetzt, über das die IR-Strahlung mittels der unten beschriebenen Transferoptik in das Spektrometer eingekoppelt wird (Abb. 3-5). Das für Emissionsmessungen im Spektrometer verwendete KBr-Fenster ist durch eine Vitondichtung mit der Transferoptik verbunden.

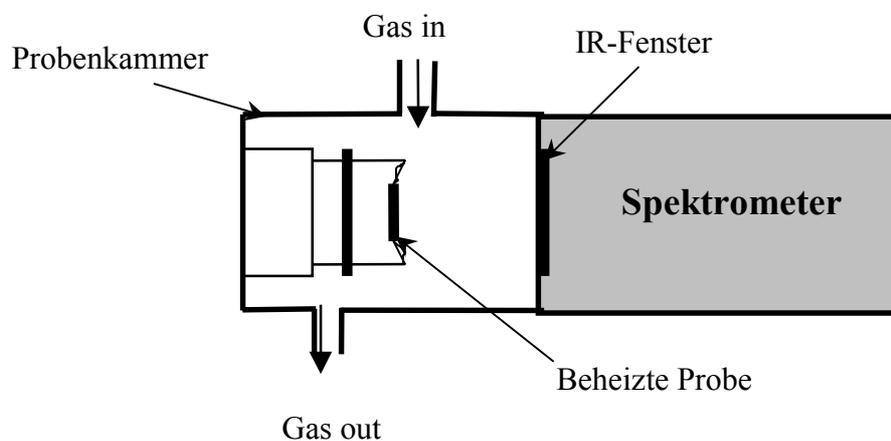


Abb. 3-5 Schematische Skizze der für IRES-Messungen konzipierten Probenkammer.

Die Transferoptik besteht aus zwei parabolischen Spiegeln (Brennweiten: $f_1 = 43\text{ mm}$, $f_2 = 153\text{ mm}$) und einem Planarspiegel aus poliertem Aluminium sowie einer variablen Lochblende an der Austrittsseite.

Über eine Zwischenabbildung wird die von der Probe emittierte Strahlung anstelle der internen IR-Quelle in das Spektrometer eingekoppelt. Die Durchmesser der abzubildenden Fläche A_1 und der Bildfläche A_2 verhalten sich wie die Brennweiten der parabolischen Spiegel:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{f_2}{f_1} = 3.56$$

Mit den verwendeten Austrittsblenden von 1/2/4 mm Durchmesser wird somit eine Fläche von 0.06/0.25/0.99 mm² abgebildet und die von dieser Fläche emittierte Strahlung in das Spektrometer eingekoppelt.

Die optische Bank ist mit einem abnehmbaren Gehäuse abgedeckt, das einen Gasanschluß zur Spülung mit Stickstoff besitzt, um die IR- Absorption durch in Raumluft enthaltene Feuchte und Kohlendioxid zu verringern.

3.3.2 DRIFTS

Im Gegensatz zu den IRES-Experimenten waren in den DRIFTS-Untersuchungen nur in Ausnahmen die gleichzeitige Leitfähigkeitsmessungen möglich, da bei den hier verwendeten Proben Temperaturen die Leitfähigkeit von Metalloxiden sehr gering ist. Ausnahmen bilden poröse Dickschichten unter Anwesenheit von Feuchte, wo eine meßbare Leitfähigkeit über die in den Poren vorhandene Feuchte erreicht wird. Allgemein spielt die Feuchte bei gassensitiven Oberflächenreaktionen bei Temperaturen unter 100°C eine noch ausgeprägtere Rolle als bei den Hochtemperaturgassensoren, da hier von Feuchtebedeckungen von einigen Monolagen ausgegangen werden muß, sodaß man auch von Reaktionen in Feuchtefilmen sprechen kann [Ost 99].

DRIFT-Einheiten sind in verschiedenen Ausführungen kommerziell erhältlich, jedoch wurde keine in-situ-Kammer angeboten, die alle notwendigen Voraussetzungen für die Untersuchung von Gassensoren erfüllte. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine spezielle an die verwendete DRIFT-Einheit DRA 3 der Fa. Harrick angepaßte in-situ-Kammer konstruiert (Abb. 3-6). Diese erlaubt den Einbau und Betrieb von Gassensoren ohne jegliche Modifikation.

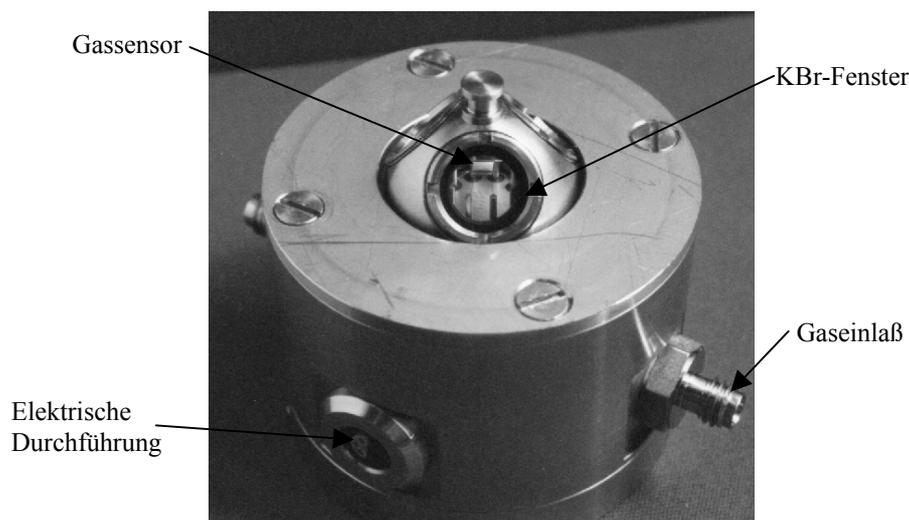


Abb. 3-6 Photographie der im Rahmen dieser Arbeit konstruierten In-situ DRIFTS-Kammer.

Neben den Gaszuführungen sind zwei elektrische Durchführungen integriert (sechspolig bzw. koaxial). Da sich die DRIFT-Einheit mitsamt der In-situ-Zelle im evakuierten Teil des Spektrometers befindet, mußten neben der Zelle selbst auch diese Anschlüsse gasdicht gestaltet werden und über eine zu diesem Zweck angefertigte Anschlußplatte aus dem Spektrometer herausgeführt werden. Zusätzlich war zu beachten, daß ein Probenwechsel ohne Ausbau der In-situ-Zelle möglich sein sollte. Die Leckrate des gesamten Aufbaus wurde durch zeit aufgelöste Druckmessung zu 0.2 Pa*l/sec ermittelt.

3.3.3 Sensorprüfstand

Gasmischeinheit

Die Gasmischeinheit des an das IR-Spektrometer angekoppelten Sensorprüfstands besitzt acht Gaskanäle, sodaß sich die in Tabelle 3-1 zusammengefaßten möglichen Gaskonzentrationen einstellen lassen. Die Anlage ist so konzipiert, daß der Gesamtgasstrom konstant bei 1000 ccm/min gehalten wird und so mögliche durch eine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit hervorgerufene Effekte wie z.B. Temperaturänderungen vermieden werden.

Kanal	1	2	3	4	5	6	7	8
Gas	N ₂	O ₂	NO	NO	Prüfgas	H ₂ O	Prüfgas	NO ₂
Max. Fluß (sccm)	1000	1000	100	10	10	1000	1000	10

Tabelle 3-1 Übersicht über die Parameter der Gasmischeinheit.

Leitfähigkeitsmessung

Übliche Multimeter bedienen sich zur Widerstandsmessung eine Konstantstromquelle, wobei die am zu bestimmenden Widerstand abfallende Spannung gemessen wird. Diese Methode hat den Nachteil, daß die am Sensor anliegende Spannung 10 Volt und mehr erreichen kann, was zu Polarisationserscheinungen und zu irreversiblen Veränderungen in der sensitiven Schicht führen kann. Diese Effekte lassen sich mit anderen Meßmethoden umgehen, die das Auftreten von an den Sensor angelegten Spannungen größer 0.5 V verhindern.

In dieser Arbeit wurde die sogenannte Potentiometerschaltung verwendet, die sich als einfache Methode zur Konvertierung eines Widerstands- in ein Spannungssignal für Metalloxidgassensoren bewährt hat. Der Sensor wird dabei als Teil eines Spannungsteilers betrieben, an den eine konstante Spannung angelegt wird (Abb. 3-7).

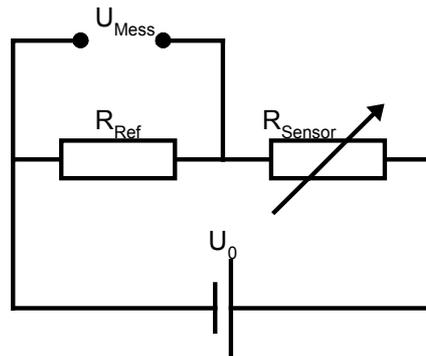


Abb. 3-7 Potentiometerschaltung zur Leitfähigkeitsmessung an Metalloxidgassensoren.

Die am Sensor anliegende Spannung ist somit begrenzt durch die am Spannungsteiler angelegte Referenzspannung U_{Ref} . Der Sensorwiderstand R_{Sensor} berechnet sich aus der gemessenen Spannung U_{Mess} zu:

$$R_{Sensor} = R_{Ref} \cdot \left(\frac{U_0}{U_{Mess}} - 1 \right) \quad \text{Gl. 3-19}$$

Mit den Werten

- $U_0 = 0.5V$

- $R_{ref} = 100 \text{ k}\Omega$

lassen sich bei einer Auflösung der Spannungsmessung von $10 \mu V$ Widerstände zwischen 100Ω und $100 \text{ M}\Omega$ bei 1% Genauigkeit erfassen. In dieser Konfiguration kann also über einen Widerstandsbereich von 6 Dekaden gemessen werden, ohne daß Polarisierungseffekte zu berücksichtigen sind. Zwar ist die Sensorspannung bei Änderungen des Sensorwiderstandes nicht konstant, was aber keine meßbaren Auswirkungen auf das Sensorsignal hat.

Für die Messungen an $AlVO_4$ - und WO_3 -Sensoren wurde diese Schaltung mit einer Wechselspannung mit einer Frequenz von 30 Hz betrieben, da zum einen die Reproduzierbarkeit der Messungen gesteigert werden konnte und zum anderen die Sensoren in der Anwendung zur Steuerung der Lüftungsklappe einer Kfz-Klimaanlage mit einer Wechselspannung betrieben wurden (siehe Kapitel 6.2 und [Bau 98]) und eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Messungen im Labor und auf der Straße erwünscht war.

4 Probenpräparation und –charakterisierung

In diesem Kapitel wird zunächst der Aufbau und die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Gassensoren beschrieben. Für alle Sensoren wurde ein keramisches Grundsubstrat verwendet, das die zur Ansteuerung der sensitiven Schicht nötigen Elemente, d.h. Sensorheizung und Elektroden für die Leitfähigkeitsmessung enthält. Auf dieses Basiselement wurden dann die verschiedenen sensitiven Materialien als Sputterschicht (AlVO_4) oder im Siebdruckverfahren (Ga_2O_3 , WO_3 und AlVO_4) aufgebracht. Nach einem anschließenden Tempervorgang wurden die Sensoren auf einen passenden Sockel montiert, um eine sichere Kontaktierung und einfache Handhabung zu gewährleisten.

Die so hergestellten Schichten wurden mit verschiedenen Analysemethoden charakterisiert, um Vergleiche mit in anderen Arbeiten untersuchten Proben zu ermöglichen. Im Falle der AlVO_4 -Sputterschichten dienten die Analysen zusätzlich der Optimierung des Herstellungsprozesses, sodaß im Laufe dieser Arbeit kontrolliert und reproduzierbar AlVO_4 -Dünnschichten hergestellt werden konnten und deren Sensitivität gesteigert wurde.

4.1 Sensorherstellung

Das für alle Proben verwendete polykristalline Al_2O_3 - Substrat wird von der Fa. Höchst Ceramtec unter dem Namen Rubalit 710 hergestellt. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Keramik sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt.

Dicke	Reinheit	Verunreinigungen	Mittl. Korngröße	Rauhigkeit	spez. Widerstand
0.7 mm	99.6 %	MgO, CaO	2 μm	0.1 μm	$10^9 \Omega \text{ cm} / 600^\circ\text{C}$

Tabelle 4-1 Eigenschaften der verwendeten Substratkeramik.

Um eine leichte Vereinzelung der Sensoren zu ermöglichen, werden die Substrate mit Hilfe eines CO_2 - Lasers angeritzt, sodaß in den Abmessungen der Sensoren Sollbruchstellen entstehen. Nach Entgraten der Laserritzung und der Reinigung des Substrates mit Aceton und Propanol wurde zur Herstellung der Elektroden eine Platinschicht von 2 μm beidseitig ganzflächig gesputtert (Pt-Target: Fa. Senvac, Reinheit 99.95%).

Die Herstellung der Sensorelektroden und des Heizmänders aus Platin erfolgt in Dünnschichttechnik in einem photolithographischen Prozeß. Auf einem durch Spincoating aufgetragenen Film aus Photopositiv-Lack wird mittels einer entsprechenden Maske die gewünschte Struktur abgebildet und nach dem Belichten freigelegt. Die verwendeten Masken sind in Abb. 4-1 dargestellt. Für die Interdigitalelektroden (linke Bildhälfte) wurde ein Abstand von 20 μm gewählt, um trotz der geringen Leitfähigkeit der Metalloxide dennoch gut

messbare Sensorwiderstände zu erhalten. Die rechte Bildhälfte zeigt die auf der Rückseite des Sensors befindliche Heizmäander, die zusätzlich über die Temperaturabhängigkeit ihres Widerstands eine Temperaturmessung während des Sensorbetriebs ermöglicht.

Durch Plasmaätzen (Rückspütern) erhält man eine Platinstruktur, die der Maskenvorlage entspricht. Beim Plasmaätzen wird die Hochspannung so an das Substrat angelegt, daß es die Stelle des Targets einnimmt. So wird an den nicht von Photolack bedeckten Stellen die Platinschicht abgetragen. Das freiwerdende Platin scheidet sich an einer Blindplatte ab.

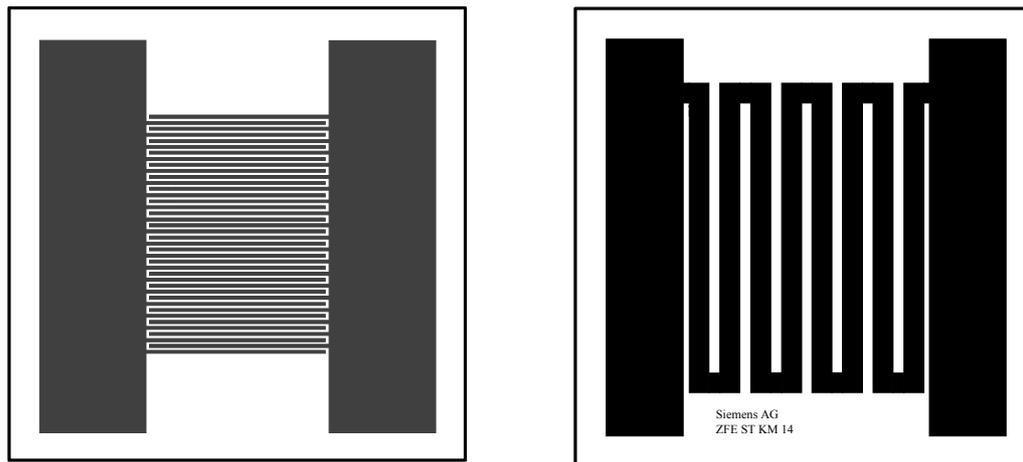


Abb. 4-1 Aufbau der Sensoren: Photolithographiemasken für Interdigitalstruktur und Heizmäander.

4.1.1 Dünnschichten

Die AlVO_4 - und WO_3 - Dünnschichten wurden durch HF- Kathodenzerstäubung (AC-Sputtern) an einer Sputteranlage vom Typ Leibold Z 400 hergestellt. Beim Sputterprozeß werden durch Beschuß eines Festkörpers (Target) mit positiv geladenen Gasionen - meistens verwendet man Argonionen - Atome herausgelöst, die dann auf ein Substrat abgeschieden werden. In einem unter Hochvakuum stehenden Rezipienten befindet sich das als Kathode ausgebildete Target und das auf Masse liegende Substrat. Zwischen Target und Substrat zündet man bei Drücken von einigen 1/100 mbar ein Plasma, in dem positiv geladene Argonionen und freie Elektronen entstehen. Besteht das Target aus einem leitenden Material, reicht zur Beschleunigung der Ionen ein Gleichspannungspotential aus. Da bei isolierenden Materialien wegen der elektrostatischen Aufladung der Katode eine Gleichspannung ungeeignet ist, wird für die Ionisierung und die Beschleunigung der Ionen eine Hochfrequenzspannung verwendet.

Die Energie der einfallenden Ionen wird über Stöße an das Gitter des Targetmaterials übertragen und verteilt sich über ein begrenztes Volumen. Ein Teil dieser Energie wird zur Oberfläche zurückgestreut und kann Atome aus dem Gitter lösen, sobald er deren Bindungsenergie übersteigt.

Beim Sputtern von Metalloxiden aus oxidischen Targets verbindet sich ein Teil der herausgeschlagenen Sauerstoffatome zu Molekülen, sodaß in der abgeschiedenen Metalloxidschicht ein Sauerstoffmangel herrscht. Dieser kann durch die Zugabe einer geeigneten Menge an Sauerstoff zum Sputtergas ausgeglichen werden.

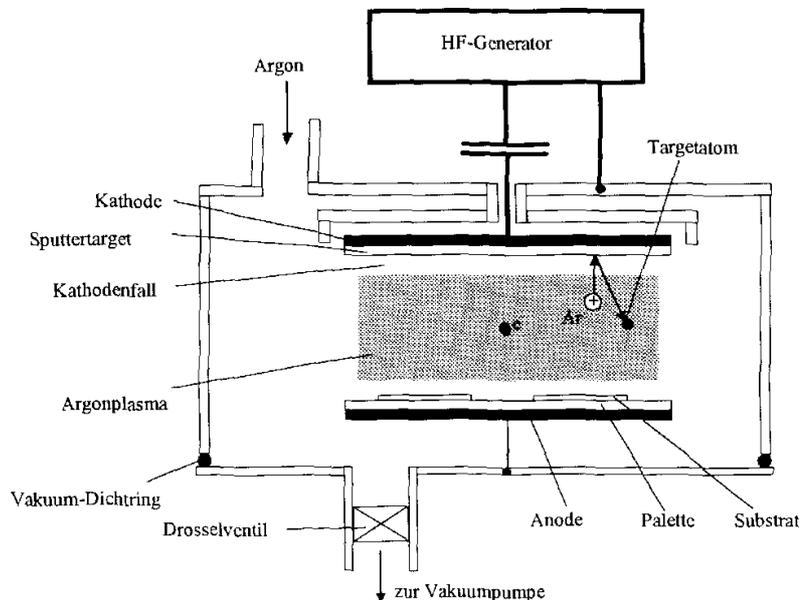


Abb. 4-2 Schematische Darstellung des Sputterprozesses

Die in dieser Arbeit beschriebenen Schichten wurden von metallischen Targets gesputtert, wobei für AlVO_4 ein Mischtarget aus einer Aluminium-Vanadium-Legierung verwendet wurde. Je nach der Haftfähigkeit des jeweiligen Teilchens und der Wechselwirkung in der Gasphase sind die Abscheideraten der verschiedenen Metallionen prinzipiell unterschiedlich. Das bevorzugte Sputtern einer Komponente (preferential sputtering) hängt neben den Bindungsenergien der einzelnen Elemente auch von dem Massenverhältnis der Elemente ab [Weh 83]. Bei einem Massenverhältnis zwischen Aluminium und Vanadium von $m_{\text{Al}}/m_{\text{V}} = 0.53$ ist mit einem Überschuß von Aluminiumionen in den Schichten zu rechnen. Die im Vergleich zum Aluminiumion schwache Gitterbindung des Vanadiumions bewirkt dagegen vermehrtes Abscheiden von V - Ionen. Aus diesen Gründen wurde die Stöchiometrie der Schichten genauer untersucht (siehe Kapitel 5.2).

Vor dem Besputtern der Proben wurde die Sputterrate für die gegebenen Parametersätze bestimmt. Eine Glasplatte wurde durch eine gitterartige Maske eine Stunde besputtert und die Dicke der entstandenen Schicht mit einem Schichtdickenmeßgerät Alphastep 200 bestimmt. Dieses Gerät tastet die Oberfläche mit einer Diamantnadel ab und erfaßt die vertikale Auslenkung mit einem Piezoabnehmer. Die Schichtdicken lassen sich so mit einer maximalen Auflösung von 5 nm ermitteln.

Abschließend wurden die Proben mit einer über der maximalen Einsatztemperatur gelegenen Temperatur von 650 °C 24 h lang getempert, um eine spätere Umordnung der Schichten

während der Messung zu vermeiden (Voralterung). Hierbei nimmt die Schichtdicke um bis zu 10% ab und die Korngröße erhöht sich von ca. 100 nm nach dem Sputtern auf ca. 200-300 nm. Die untersuchten AlVO_4 -Schichten sind etwa 2 μm dick. Um Reaktionen am Substrat und der Platin-Dünnschicht zu vermeiden, bedeckt die sensitive Schicht weitgehend auch den Bereich der für den Anschluß der elektrischen Zuleitungen vorgesehenen Pads, sodaß die komplette an der Reaktion teilnehmende Oberfläche mit AlVO_4 bedeckt ist.

4.1.2 Dickschichten

Die Herstellung von Dickschichtsensoren in Siebdrucktechnik ist gegenüber Aufdampf- oder Sputterverfahren als kostengünstig herstellbare Variante von Interesse. Für den Siebdruck müssen die aufzubringenden Materialien in Pulverform vorliegen. Für die Schichten aus Ga_2O_3 und WO_3 wurden kommerziell erhältliche Pulver verwendet, im Falle von AlVO_4 sind bisher keine geeigneten Pulver auf dem Markt. Deshalb wurde in Zusammenarbeit zwischen der Siemens AG und der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München ein Sol-Gel-Prozess zur Herstellung von AlVO_4 entwickelt. Dieses Verfahren ist mit ausführlichen Analysen in [Ley 98] beschrieben. Dabei wird ein Aluminium-Alkoxid und Vanadium mit Xyluol in Lösung gebracht (Sol). Bei kontrolliertem Entzug des Lösungsmittels bildet sich eine vernetzte Struktur aus (Gel). Aus diesem Gel können im Spincoating-Verfahren mit anschließendem Trocknen direkt Schichten erzeugt werden. Um wie für die anderen Metalloxide das Siebdruckverfahren anwenden zu können, wurde pulverförmiges Aluminiumvanadat durch Trocknen des Gels erzeugt. Einige so hergestellte Varianten (Dotierungen, spezifische Oberfläche) wurden auf ihre Gassensitivität untersucht. Um die effektive Oberfläche zu erhöhen, wurde auf TiO_2 getragenes AlVO_4 hergestellt durch Dispergieren eines AlVO_4 -Pulvers in TiO_2 -Pulver in einem Mahlprozeß und anschließender Temperung, bei 650°C (20 h). Die Bedeckung der Oberfläche der Anatas-Körner mit AlVO_4 konnte mit Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Pulver Nr.	Zusammensetzung	Hersteller	Behandlung	Farbe
d97	$\text{Al}_{0.95}\text{V}_1\text{Sb}_{0.05}\text{O}_x$ (45h 650°C)	B. Leyer		Ocker
172	$\text{Al}_{0.95}\text{V}_1\text{O}_x$ (5h 600°C)	B. Leyer		Ocker
179	$\text{Al}_{0.935}\text{V}_1\text{Ti}_{0.05}\text{O}_x$ (10h 600°C+20h 650°C)	B. Leyer		Braun
b180	$\text{Al}_{0.935}\text{V}_1\text{Nb}_{0.05}\text{O}_x$	B. Leyer		Grau/braun
b200	4 ML $\text{Al}_{0.93}\text{V}_1\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ auf TiO_2 geträgert	B. Leyer	1h gemahlen	Ocker
a205	1 ML $\text{Al}_{0.93}\text{V}_1\text{O}_4$ auf TiO_2 geträgert	B. Leyer	1h gemahlen	Hellocker
d207	1 ML $\text{Al}_{0.93}\text{V}_1\text{O}_4$ auf TiO_2 geträgert	B. Leyer	10h gemahlen	Grau
a212	1 ML $\text{Al}_{0.93}\text{V}_1\text{O}_4$ auf TiO_2 geträgert	B. Leyer	1h gemahlen	Grau
c212	1 ML $\text{Al}_{0.93}\text{V}_1\text{O}_4$ auf TiO_2 geträgert	B. Leyer	10h gemahlen	Sand
WHG1	99+% WO_3	Heraeus	Walzenstuhl	Gelb-grün
WHY1	99.995% WO_3	Heraeus	Walzenstuhl	Gelb
GA1	99.99% Ga_2O_3	Alpha	Gemahlen	Weiß

Tabelle 4-2 Beschreibung der zur Herstellung von Siebdruckschichten verwendeten Pulver

Die in Tabelle 4-2 aufgeführten Pulver wurden mit einem organischen, frittefreien Binder in einem Walzenstuhl zu einer homogenen Paste verarbeitet. Der Binder besteht aus einer Mischung von Ethylzellulose und Terpeneol. Das Mischungsverhältnis Binder zu Pulver wurde so gewählt, daß die Pasten die für den Siebdruck notwendige Viskosität zwischen 30 und 50 Pas aufwiesen. Die Maschenweite der Siebdruckmasken beträgt 50 μm bei einer Drahtstärke von 30 μm und einer Filmdicke von 40 μm .

Nach dem Siebdruck wurden die Proben bei 130°C getrocknet, um die im Binder enthaltenen Lösungsmittel zu entfernen. Die anschließende Temperung dient dazu, mechanische Spannungen in der Schicht abzubauen und durch das Aufheizen auf Betriebstemperaturen bedingte Veränderungen der Schichteigenschaften vorwegzunehmen (Voralterung). Zusätzlich kann über die Sintertemperatur Einfluß auf die Korngrößen genommen werden. Die AlVO_4 -Dickschichten wurden 20 h bei 650°C getempert, während für die WO_3 -Sensoren eine Temperatur von 800°C über eine Zeit von 3 h und für Ga_2O_3 1150°C für 10 h gewählt wurde.

4.1.3 Mechanischer und elektrischer Aufbau der Sensoren

Auf die in Abb. 4-1 dargestellten Anschlußflächen für Interdigitalstruktur und Heizmäander wurden im Spaltschweißverfahren Golddrähte von 100 μm Dicke aufgeschweißt und mit den Pins eines vergoldeten TO 5 - Sockels verbunden. Der Sensor ist so freischwebend montiert, wodurch Wärmeleitungsverluste auf die Goldzuleitungen beschränkt sind. Zur Montage des Sensor werden Standard-Röhrensockel verwendet.

4.1.4 Temperaturmessung und -eichung

Die Betriebstemperatur der Sensoren wurde vor der Gasmessung mit Pyrometern bestimmt. Diese Geräte ermitteln die Temperatur eines Meßobjektes über die von ihm empfangene Strahlungsleistung nach dem *Stefan-Boltzmann-Gesetz* (Gl. 3-6). Es standen zwei Geräte der Fa. MINOLTA LAND zur Verfügung. Eines ist für den Meßbereich 300-800°C spezifiziert (Typ Cyclops 241), das zweite für den Temperaturbereich 600-1000°C (Typ Cyclops 52). Als Parameter ist bei diesen Geräten die Emissivität ϵ des Meßobjektes anzugeben. Nach Herstellerangaben beträgt der relative Fehler $\pm 0.5\%$ des Meßwertes, bei einer typischen Temperatur von 400°C also etwa ± 2 K. Zufällige Meßfehler können auftreten durch Abweichungen in der Fokussierung und der Ausrichtung der Meßfläche auf dem Sensor und damit unterschiedlichen effektiven Emissivitäten. Die mit einem Pyrometer ermittelte Sensortemperatur ist typischerweise mit einem Fehler von ± 15 K behaftet. Abb. 4-3 zeigt eine Temperatureichung mit der angelegten Heizspannung U_H als Stellgröße.

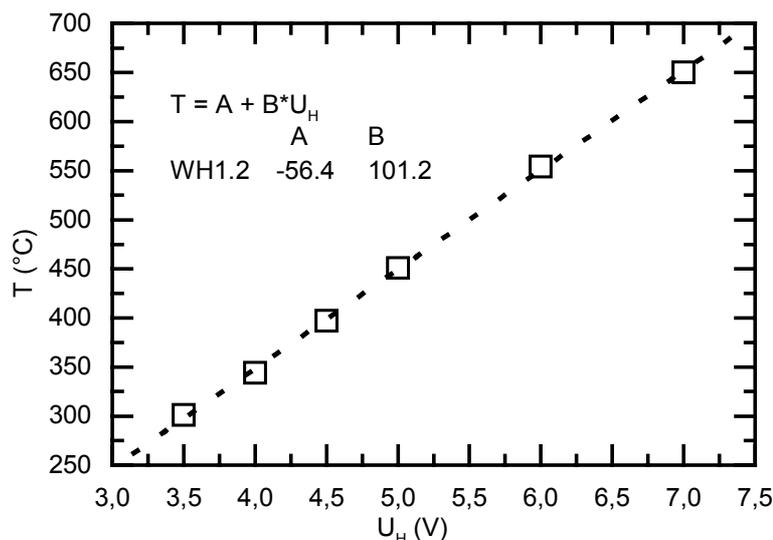


Abb. 4-3 Temperatureichung eines WO_3 -Sensors. Die sich bei einer Heizspannung U_H einstellende Temperatur T der sensitiven Schicht wurde mit einer Pyrometerkamera bestimmt.

4.2 Probencharakterisierung

Da sowohl physikalische Größen wie Morphologie und Korngröße als auch chemische Parameter wie Stöchiometrie und Verunreinigungen die gassensitiven Eigenschaften einer polykristallinen Metalloxidschicht wesentlich mitbestimmen, müssen die verwendeten sensitiven Materialien in dieser Hinsicht charakterisiert werden, um eine aussagekräftige Bewertung der nachfolgenden Messungen zu ermöglichen. Die zur Charakterisierung der untersuchten Materialien verwendeten Analyseverfahren sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Nicht jede Methode wurde auf jedes Material angewendet, da entweder die Ergebnisse nicht relevant gewesen wären oder diese Untersuchung schon vom Hersteller durchgeführt wurde. Zu Beginn dieses Abschnitts werden kurz die verwendeten Analysemethoden dargestellt. Anschließend werden die Ergebnisse nach Schichteigenschaften mit Hinsicht auf die gassensitiven Eigenschaften beeinflussende Größen gegliedert dargestellt.

Probe	AES	BET	Granulometrie	ICP/MS	RBS	SEM	TG	XPS	XRD
Al/V (metallisches Target)				X					
WO_3 Pulver 99+ %		X	X				X		
WO_3 Pulver 99.995 %		X	X				X		
$AlVO_4$ Sputterschichten					X				X
$AlVO_4$ Dickschichten				X		X			X
WO_3 Dickschichten						X			
WO_3 epitaktisch									X

Tabelle 4-3 Übersicht über die an den verwendeten Materialien durchgeführten Analysen

4.2.1 Analysemethoden

Zur Charakterisierung der Schichten standen folgende Analysemethoden zur Verfügung:

- Röntgendiffraktometrie (XRD)

XRD (X-ray defraction) - Spektren enthalten Informationen über die in der Probe vorhandenen Kristallstrukturen, weshalb sie besonders für die Herstellung von Mischoxiden wie AlVO_4 von Bedeutung sind, da bei diesen Materialien durch Überschuß eines Metallions Fremdphasen auftreten können, für AlVO_4 bei Vanadiumüberschuß z.B. V_2O_5 .

Ein monochromatischer Röntgenstrahl (z.B. Cu K_α) wird an einer polykristallinen Probe abhängig von den Gitterkonstanten in scharf definierte Richtungen gebeugt. Durch Drehung der Probe lassen sich die einzelnen Kristallitflächen erfassen. Aus den Beugungsintensitäten erhält man Informationen über die Orientierung der einzelnen Kristallite relativ zur Substratoberfläche. Die mittlere Kristallitgröße D kann nach der *Scherrer*- Formel [Kri 87] berechnet werden:

$$D = \frac{f \cdot \lambda_x}{\beta_{1/2} \cdot \cos(\Theta)} \quad \text{Gl. 4-1}$$

In Gleichung 4.1 ist f ein Formfaktor, der die räumliche Ausdehnung der Körner und deren Abweichung von der Kugelform berücksichtigt und meistens in guter Näherung 1 beträgt, λ_x die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (z.B. Cu K_α : 0.154 nm), Θ der Beugungswinkel und $\beta_{1/2}$ die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes. Diese Linienverbreiterung macht sich nur für Kristalle mit einer Größe unter ca. 100 nm bemerkbar [Vai 81], sodaß eine Korngrößenbestimmung nur für kleinere Körner möglich ist. Außerdem muß bei genauerer Betrachtung die apparative Verbreiterung berücksichtigt werden. Eine quantitative Aussage über den Gesamtanteil einer Kristallstruktur ist wegen der Abhängigkeit der Linienhöhe von der Vorzugsrichtung der Kristallite nur bedingt möglich. Die Röntgendiffraktogramme wurden an einem Siemens D 500 Diffraktometer aufgenommen.

- Rasterelektronenmikroskopie (REM, SEM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein fein fokussierter Elektronenstrahl mit einer Energie von typisch 1 kV bis 50 kV über die Probe gerastert. Diese Elektronen werden inelastisch und elastisch rückgestreut oder schlagen Elektronen aus der Probe heraus. Diese Sekundärelektronen besitzen eine wesentlich geringere Energie als die primären und können die Oberfläche deshalb nur aus geringer Tiefe (einige nm) verlassen. Zur Abbildung der Oberfläche detektiert man aus diesem Grund die Sekundärelektronen. Nichtleitende Proben müssen mit einer dünnen (z.B. ca. 20 nm Au) leitenden Schicht bedeckt werden, um Aufladungen durch den Elektronenbeschuß zu verhindern. Die REM- Aufnahmen entstanden an

einem Field Emission Scanning Electron Microscope S 806 (Fa. Hitachi) mit einer maximalen Strahlenergie von 20 keV.

- Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)

Rutherford Backscattering Spectroscopy beruht auf der Streuung eines Ionenstrahls an den Atomen der Oberfläche und ermöglicht eine zerstörungsfreie Tiefenverteilungsanalyse. Dabei lassen sich sowohl Art (über die Größe des Streuwinkels) als auch Konzentration der Probenatome (über die Zahl der rückgestreuten Ionen) bestimmen.

Die für RBS auf die Oberfläche geschossenen He^{4+} - Ionen besitzen aufgrund ihrer Energie von einigen MeV eine Eindringtiefe in der Größenordnung 100 nm, sodaß auch tieferliegende Schichtbereiche untersucht werden können. Mit zunehmender Eindringtiefe verlieren die Ionen an Energie, sodaß diese als Maß für die Schichttiefe herangezogen werden kann. Durch Veränderung des Einfallswinkels lassen sich auch oberflächensensitive Messungen durchführen.

- ICP-OES

Zur Überprüfung der Stöchiometrie der Proben eignet sich das ICP- (inductively coupled plasma) Verfahren. Durch ein Hochfrequenzfeld wird im Trägergas (meist Argon) ein Plasma erzeugt. Bei Plasmatemperaturen bis 8000 K wird die dem Trägergas zugegebene zu untersuchende Substanz atomisiert und ionisiert. Anhand der charakteristischen Spektrallinien und einer mit Lösungen bekannter Konzentration vorgenommenen Normierung ist die quantitative Bestimmung der einzelnen Elemente möglich. Die Messungen wurden im Labor für analytische Chemie der Siemens AG durchgeführt. Dazu wurden 50 – 100 mg der zu untersuchenden Substanz gelöst und unter Verwendung einer Scandiumreferenz vermessen.

- BET

Die effektive Oberfläche der verwendeten polykristallinen Pulver wurde nach dem BET - Verfahren gemessen. Dazu wurden die Pulverproben nach Ausheizen einer reinen N_2 - Atmosphäre ausgesetzt und die N_2 - Desorption bei anschließender Temperaturerhöhung aufgenommen. Die Messungen wurden an dem Gerät Monosorb der Firma Quantachrome durchgeführt.

- Bestimmung der Korngrößenverteilung

Die Korngröße der polykristallinen Materialien hat in mehrerer Hinsicht Einfluß auf die Herstellung und Funktion gassensitiver Schichten:

- Bei der Verarbeitung der Pulver zu Siebdruckpasten sollte das Mischungsverhältnis zwischen Pulver und Binder so gewählt werden, daß die komplette Oberfläche aller Körner be-

deckt ist. Ein Überschuß an Binder würde einen zu großen Volumenschwund während des Temperprozesses zur Folge haben.

- Wie in Kapitel 3.3 dargestellt, hat die Korngröße wesentlichen Einfluß auf die gassensitiven Eigenschaften.

Die Korngrößenverteilung der für die Dickschichten verwendeten Pulver wurden mit einem Lasergranulometer Typ HR 850 der Firma Cilas/Alcatel bestimmt.

- Abschätzung der Feuchtebedeckung aus Thermogravimetrie

Um eine grobe Abschätzung der absoluten Bedeckung mit Feuchte zu erhalten, wurden Gravimetriemessungen an einigen zur Sensorherstellung verwendeten Pulvern durchgeführt. Die vor Meßbeginn unter Raumluft gelagerten Proben wurden unter reiner Sauerstoffatmosphäre erhitzt, um eine Anreduzierung der Oberfläche zu vermeiden. Sind die Proben thermisch stabil, wird dieser Gewichtsverlust hauptsächlich von desorbierendem Wasser verursacht.

4.2.2 Charakterisierung der Sputterschichten

- AlVO_4

Bei der Analyse der AlVO_4 - Schichten wurde besonderes Augenmerk auf die Stöchiometrie (Verhältnis Al/V) gelegt. Die ersten AlVO_4 -Proben wurden im Sandwichverfahren gesputtert, d.h. es wurden mit einem rotierenden Target-Teller abwechselnd dünne Schichten aus Al_2O_3 und V_2O_5 mit je 10 – 20 nm Dicke gesputtert, die dann über einen thermischen Diffusionsschritt verschmolzen wurden [Dah 94]. Nachdem mit diesem Verfahren keine reproduzierbaren Schichteigenschaften erzielt wurden, wurde dazu übergegangen, von einem metallischen Mischtarget reaktiv zu sputtern. Die Parameter für dieses Verfahren wurden bezüglich der Phasenreinheit der Schichten wie folgt optimiert.

Charakterisierung des Sputtertargets

Die Stoffmengenanteile von Aluminium und Vanadium in dem schon zur Schichtherstellung verwendeten Target wurden mit ICP-OES zu ca. 48% bzw. 52% bestimmt, wobei am Rand des Targets der Vanadiumanteil um ca. 1% erhöht ist. Dabei konnte nicht unterschieden werden, ob diese Inhomogenität schon von Anfang an vorhanden war oder durch örtlich unterschiedliche Sputterbedingungen entstanden ist.

Zusätzlich wurde das Sputtertarget mit ICP-MS auf Spurenverunreinigungen hin überprüft. Als größte Verunreinigung wurden ca. 800 ppm Tantal gefunden, das in dieser Konzentration keinen nachweisbaren Einfluß auf die die Gassensitivität bestimmenden Schichteigenschaften hat.

Charakterisierung der gesputterten Schichten

Mittels XRD - und RBS- Analysen konnten die Sputterparameter für AlVO_4 soweit optimiert werden, daß ein Anteil an V_2O_5 - Fremdphasen nicht mehr nachweisbar war. Der Nachweis von Al_2O_3 - Fremdphasen ist in XRD-Messungen prinzipiell nicht möglich, da die Al_2O_3 - Linien mit den AlVO_4 - Linien stark überlappen.

Um die Verteilung der Metallionen über die Schichtdicke zu überprüfen, wurden AES-Tiefenprofilmessungen durchgeführt (Abb. 4-4). Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist dabei das Verhältnis Al/V/O über die gesamte Schichtdicke konstant.

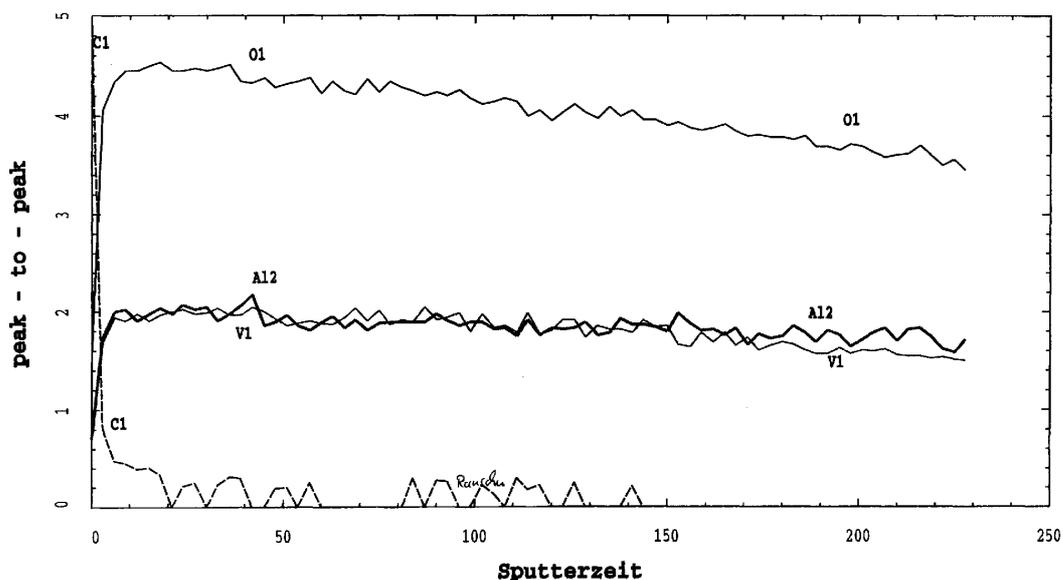


Abb. 4-4 AES-Tiefenprofil einer AlVO_4 -Sputterschicht. Die Sputterzeit ist mit der abgetragenen Schichtdicke und damit mit der Meßtiefe korreliert. Eine Sputterzeit von 200 sec entspricht ca. $1 \mu\text{m}$ Tiefe.

Morphologie

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der AlVO_4 -Sputterschichten zeigen durchgehend kompakte, glatte Schichten mit mittleren Korngrößen von 100 nm bis einigen 100 nm (Abb. 4-5), sodaß für die Dünnschichtproben eine geringe effektive Oberfläche zu erwarten ist. Die Skalierung der SEM-Aufnahmen ist jeweils in dem schwarzen Balken am unteren Bildrand angegeben.

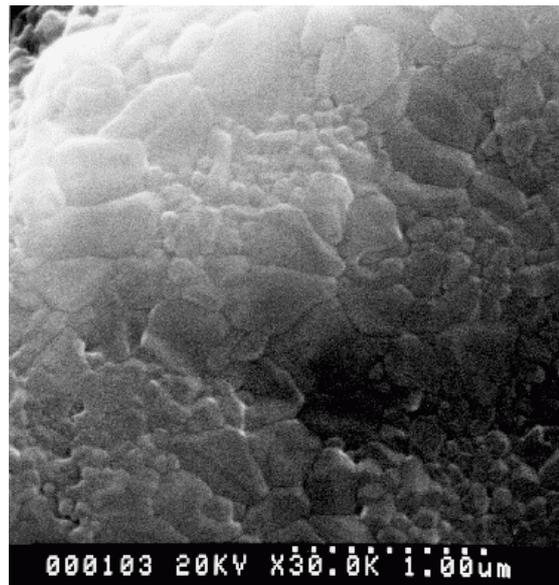


Abb. 4-5 SEM-Aufnahme einer $AlVO_4$ -Sputterschicht.

4.2.3 Charakterisierung der Dickschichten

- $AlVO_4$

Stöchiometrie der $AlVO_4$ - Pulver

Das stöchiometrische Verhältnis der zur Herstellung der $AlVO_4$ -Dickschichten verwendeten Pulver wurde in den ICP-OES-Analysen festgestellt. Gegenüber den aus dem Herstellungsprozeß der Pulver erwarteten Daten wurde bei allen Proben ein Al-Überschuß von 5% festgestellt.

Probe	Al/V(soll)	Al/V(ICP-OES)
1	1	1.091+-0.002
2	0.95	0.995+-0.002
3	0.9	0.958+-0.002

Tabelle 4-4 Ergebnisse der ICP-OES-Analysen von $AlVO_4$ -Pulvern im Vergleich zu den aus der Synthese erwarteten Werten.

Morphologie

In den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen sind drastische Unterschiede zwischen den aus unterschiedlich präparierten Pulvern hergestellten Proben zu erkennen.

Abb. 4-6 zeigt links eine SEM-Aufnahme einer Dickschicht aus uncalziniertem Pulver, d.h. das Pulver wurde nach dem Sol-Gel-Prozeß direkt zu Siebdruckpaste verarbeitet. Deutlich ist die offene Beschaffenheit der Schicht zu erkennen. Derartige Schichten haften sehr schlecht

auf dem Platin- bzw. Al_2O_3 -Untergrund, sodaß sie sich durch leichte Erschütterungen vom Untergrund lösen. Die Korngröße liegt bei etwa 200 nm.

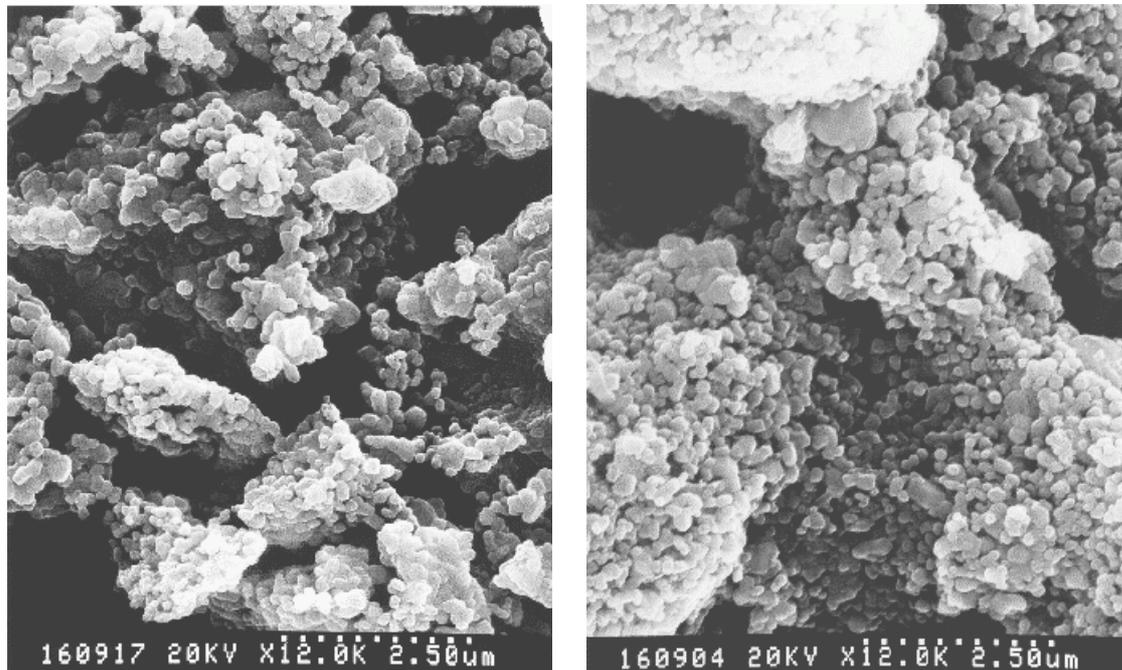


Abb. 4-6 SEM-Aufnahmen von AlVO_4 -Dickschichten aus uncalciniertem (links) und calciniertem (rechts) Pulver.

Die schlechte Haftung der Schichten aus uncalciniertem Pulver deutet darauf hin, daß während des Temprens nach dem Siebdrucken eine Veränderung der Schichtmorphologie und somit mechanische Spannungen auftreten. Deshalb sollte durch Tempren des Pulvers vor der Herstellung der Siebdruckpaste die Haftung der Schichten verbessert werden. Im nächsten Schritt wurde deshalb das AlVO_4 -Pulver bei 630°C für 24 Stunden getempert und Siebdruckschichten präpariert (Abb. 4-6 rechts). Die Schicht weist bei unveränderter Korngröße eine geschlosseneren Struktur aus und besitzt eine sehr gute Haftfestigkeit.

- WO_3

Spezifische Oberfläche der WO_3 -Pulver

Die aus BET-Messungen erhaltene spezifische Oberfläche der beiden WO_3 -Pulver unterscheidet sich deutlich um einen Faktor von ca. 7, wo hingegen die mittleren Korngrößen nicht wesentlich voneinander abweichen.

Pulver	f (m^2/g)	d_m (μm)
WHG1	2.93	46.6
WHY1	0.417	31.3

Tabelle 4-5 Ergebnisse der BET-Messungen an WO₃-Pulvern.

Morphologie

In den SEM-Aufnahmen (Abb. 4-7) zeigen die aus WHG-Pulver hergestellten Schichten wesentlich kleinere Korngrößen zwischen 0.2 µm und 1 µm wie die WHY-Schichten (1 – 5 µm). Die Abweichung zu den mit im Granulometer gemessenen Größen kann durch Agglomeratbildung in den Pulvern verstanden werden. Diese werden durch die Behandlung der Siebdruckpaste im Walzenstuhl zerstört, sodaß die Siebdruckpaste kleinere Körner enthält als das ursprüngliche Pulver.

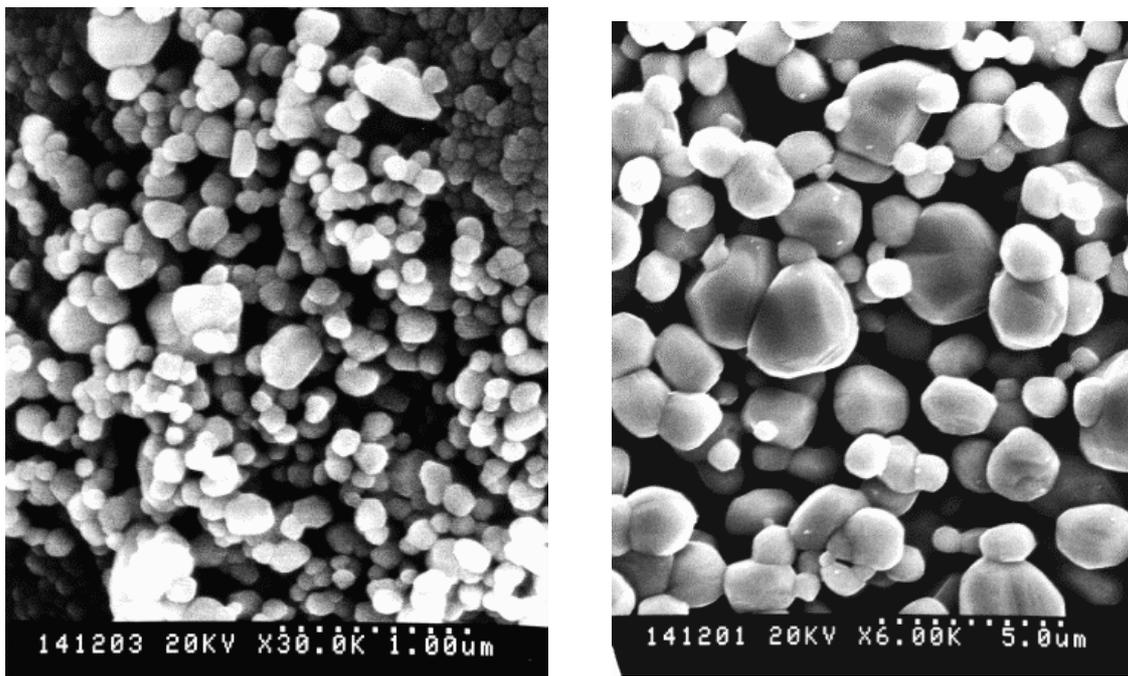


Abb. 4-7 SEM-Aufnahmen von WO₃-Siebdruckschichten. links: WHG, rechts: WHY

Thermogravimetrie

Bei den in Abb. 4-8 dargestellten Thermogravimetrie-Messungen fällt auf, daß das Pulver WHY bei Erhitzen einen etwa zehnmal größeren Gewichtsverlust erfährt als das Pulver WHG. Für eine Abschätzung der Belegung mit Feuchte wurde eine Gitterkonstante der Wolframionen von 0.53 nm und die durch eine ML H₂O hervorgerufene Massenbelegung zu $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2$ angenommen. Die Daten über 450°C wurden nicht berücksichtigt, da hier schon der Ein- und Ausbau von Kristallwasser stattfinden kann.

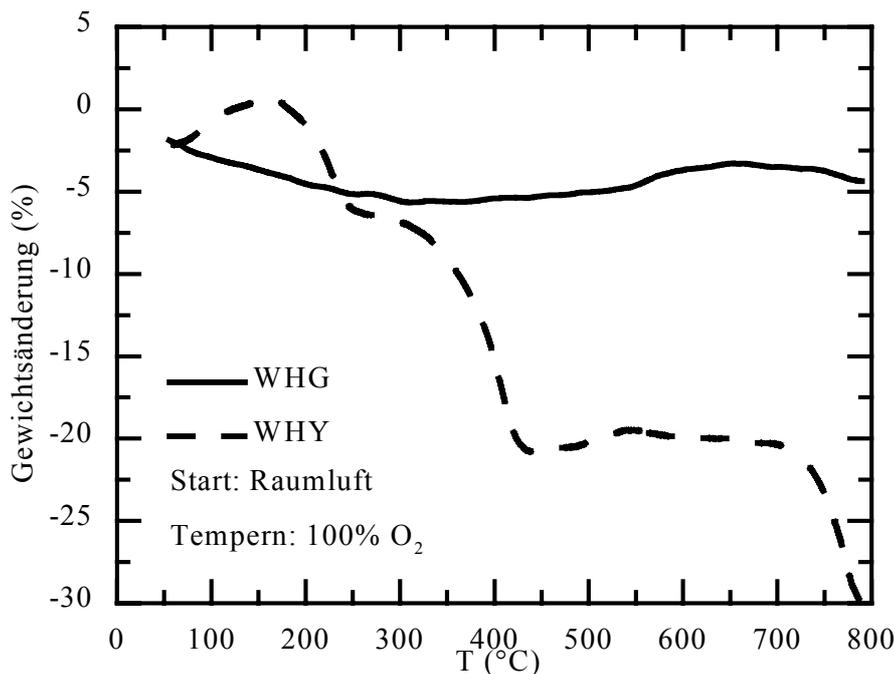


Abb. 4-8 Thermogravimetrie an WO_3 -Pulvern. Die in Raumluft gelagerten Proben wurden unter Messung der Gewichtsveränderung in reiner Sauerstoffatmosphäre erhitzt

Probe WHY: Heraeus H7895 WO_3 -Pulver

spezifische Oberfläche aus BET: 0.4 m^2/g

Gewichtsverlust (20°C - 450°C): 0.2 %

Fläche, um eine Gewichtsänderung von

0.2% bei 1g Probenmasse hervorzurufen: 18.8 m^2

→ **Belegung in Monolagen ML** **45 ML**

Probe WHG: Heraeus H7893 WO_3 -Pulver

spezifische Oberfläche aus BET: 2.9 m^2/g

Gewichtsverlust (20°C - 450°C): 0.02 %

Fläche, um eine Gewichtsänderung von

0.3% bei 1g Probenmasse hervorzurufen: 1.9 m^2

→ **Belegung in Monolagen ML** **1.5 ML**

Erstaunlich ist, daß das Pulver mit der kleineren effektiven Oberfläche einen höheren Gewichtsverlust bei Erwärmung erfährt. Erklärbar ist dies durch einen höheren Kristallwasser-Gehalt des WHY-Pulvers.

5 Ergebnisse

Die durchgeführten Experimente lassen sich in zwei Gruppen untergliedern, die reinen Leitfähigkeitsmessungen und die IR-Messungen mit gleichzeitiger Aufnahme der Leitfähigkeit.

- Reine Leitfähigkeitsmessungen während der Beaufschlagung der Proben mit unterschiedlichen Gasgemischen. Sie dienen der Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Sensoren im Vergleich zu früheren Arbeiten, um mögliche auf die Präparation zurückzuführende Besonderheiten festzustellen. Außerdem wurden natürlich die Sensitivitäten auf bestimmte Zielgase in anwendungsspezifischen Konzentrationen untersucht, um Werte für die Tauglichkeit der Sensoren z.B. als Kfz.-Luftgütesensor zu erhalten. Dabei wurden folgende Parameter ermittelt:

- Die thermische Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_A (Gl. 3-5) wird aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in der Arrheniusdarstellung aus der Steigung des Graphen ermittelt.
- Die Steigung der $p(\text{O}_2)$ -Kennlinien m (Gl. 3-5) läßt sich aus der doppelt logarithmischen Darstellung der Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bestimmen. Über sie kann die Art der die Leitfähigkeit dominierenden Defekte bestimmt werden.
- Die Sensitivitäten der verschiedenen Materialien auf die jeweiligen Zielgase der Materialien. Dabei wurde sowohl die Abhängigkeit der Sensitivität von der Gaskonzentration und Sensortemperatur als auch der Einfluß anderer Gase (Querempfindlichkeit) untersucht.

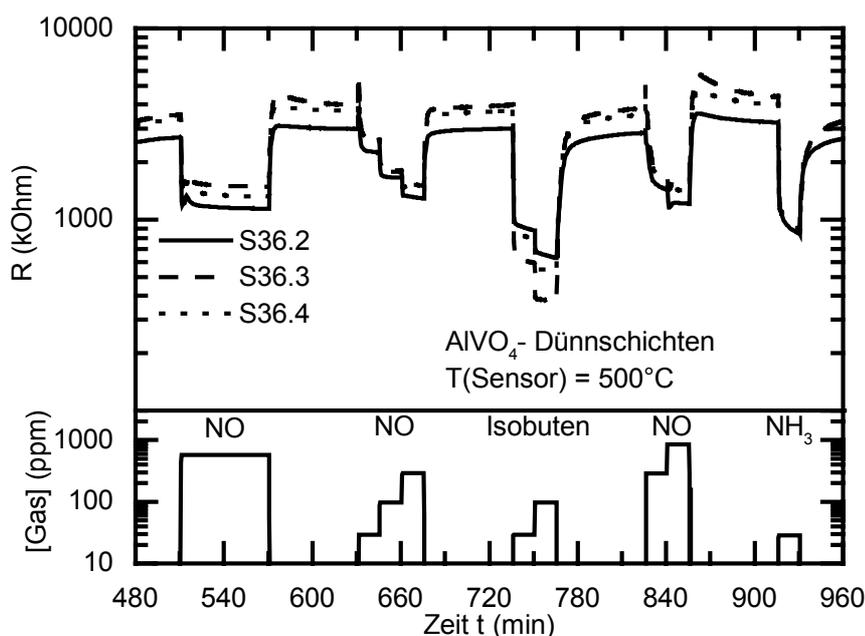


Abb. 5-1 Zeitverlauf des Widerstands von AlVO_4 -Dünnschichten während einer Sensitivitätsmessung.

Da die Vorgeschichte des Sensors deutlichen Einfluß auf die gassensitiven Eigenschaften haben kann, wurden die Sensoren zu Beginn jeder Messung 20 Minuten bei 650°C in synthetischer Luft betrieben, um möglichst gut den initialen Zustand der Oberfläche festzulegen. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, werden hier, falls nicht anders erforderlich, nicht die direkt in der Messung erhaltenen Zeitverläufe dargestellt, sondern jeweils die nach den oben genannten Parametern ausgewerteten Daten präsentiert. Als Beispiel für eine „Rohmessung“ ist in Abb. 5-1 eine Sensitivitätsmessung an drei AlVO_4 -Dünnschichten auf verschiedene Gase zu sehen.

- IR-Messungen unter gleichzeitiger Aufnahme der Leitfähigkeit

Die gleichzeitige Aufnahme der IR-Spektren und der Leitfähigkeit soll eine Korrelation zwischen den mit den unterschiedlichen Methoden erhaltenen Daten ermöglichen. In folgender Tabelle sind die im Rahmen dieser Arbeit an den verwendeten Metalloxiden durchgeführten Messungen zusammengefasst. DRIFTS wurde an $\text{AlVO}_4/\text{TiO}_2$, Ga_2O_3 nicht angewendet, da diese Schichten im für DRIFTS relevanten Temperaturbereich ($T < 300^\circ\text{C}$) unmeßbar hohe Widerstände aufweisen.

Verbindung	Schichtart	Herstellung	Meßmethode
AlVO_4	Dickschicht	Siebdruck	IRES/DRIFTS
$\text{AlVO}_4/\text{TiO}_2$	Dickschicht	Siebdruck	IRES
Ga_2O_3	Dickschicht	Siebdruck	IRES
WO_3	Dickschicht	Siebdruck	IRES/DRIFTS

Tabelle 5-1 Übersicht der mit IRES und DRIFT untersuchten gassensitiven Materialien.

5.1 Ga₂O₃

Ga₂O₃-Sensoren weisen gute Sensitivitäten auf reduzierende Gase auf, wobei Ga₂O₃-Dünnschichten unspezifisch auf viele Kohlenwasserstoffe reagieren [Fle 92b]. Durch das Aufbringen einer Ga₂O₃-Dickschicht auf eine Dünnschicht ändert sich das Sensorverhalten drastisch. Zum einen werden die Sensitivitäten auf Lösungsmittel und polare organische Verbindungen wie Alkohole und Aceton unterdrückt, zum anderen wird die Sensitivität auf Methan um etwa einen Faktor 2 gesteigert [Fli 98]. Der erste Effekt kann so verstanden werden, daß Gase wie Aceton und Ethanol in der heißen porösen Dickschicht oxidiert werden und die entstehenden Produkte wie CO₂ und H₂O keine Reaktion des Sensors auslösen. Die Steigerung der Sensitivität durch die Dickschicht ist bisher jedoch nur teilweise verstanden. In diesem Zusammenhang wurde für die Ga₂O₃-Dickschichten in dieser Arbeit neben der Feuchteadsorption der Schwerpunkt auf durch einfache organische Verbindungen hervorgerufene Effekte gelegt.

5.1.1 Leitfähigkeitsmessungen

Aktivierungsenergie

Die für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Dickschichten ermittelte Aktivierungsenergie E_A von 2.0 eV deckt sich gut mit den für Ga₂O₃-Dünnschichten aus der Literatur bekannten Daten [Fle 93]. Für Dickschichten, die aus einem von einem anderen Hersteller gelieferten Pulver präpariert wurden, ermittelte Frank etwas höhere Werte von 2.3 – 2.5 eV [Fra 98, Fra 99].

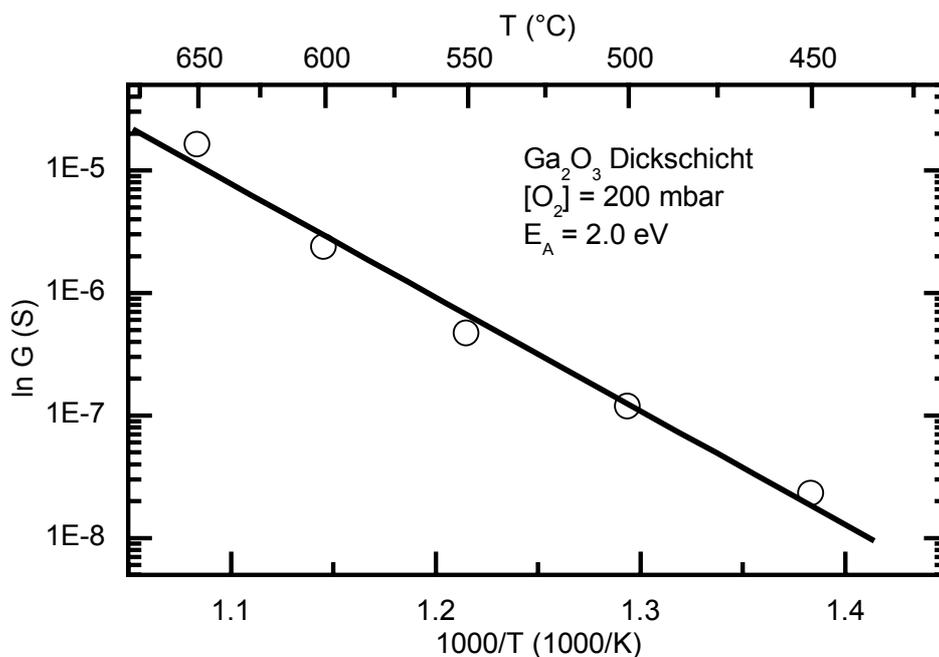


Abb. 5-2 Arrheniusplot der Leitfähigkeit einer Ga₂O₃-Dickschicht bei einem Sauerstoffpartialdruck von 200 mbar.

p(O₂)-Kennlinien

Bei Temperaturen über 600°C stimmen die Steigungen der p(O₂)-Kennlinien der untersuchten Dickschichten gut mit den aus der Literatur bekannten an Sputterschichten ermittelten Werten für $m = 4$ überein. Im unteren Temperaturbereich nimmt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ab, da hier die Beteiligung der Sauerstoffleerstellen im Volumen aufgrund ihrer geringen Beweglichkeit unterdrückt ist und die Leitfähigkeit durch Oberflächeneffekte bestimmt wird.

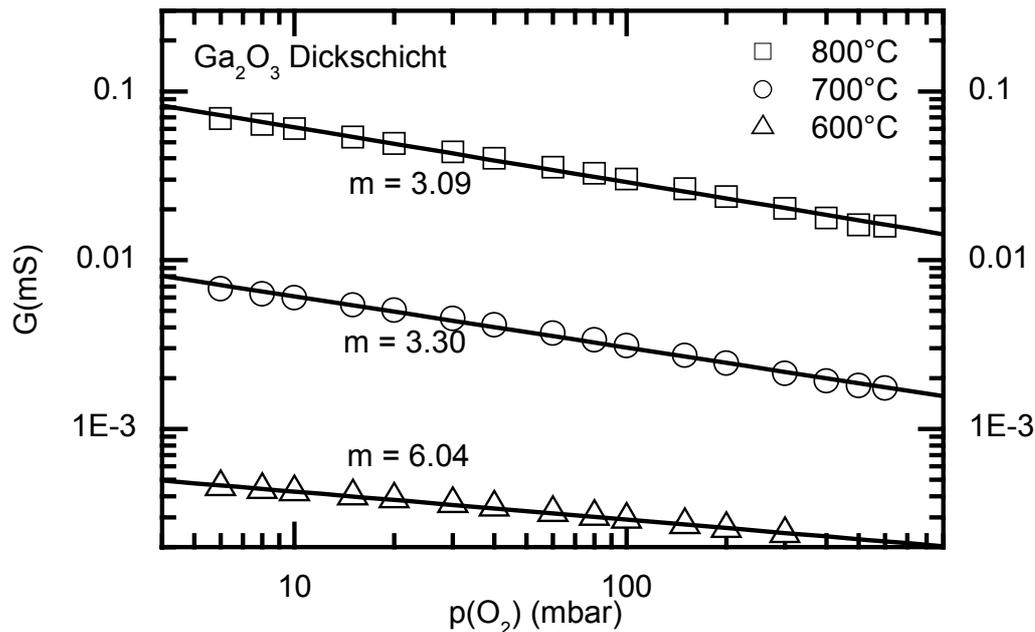


Abb. 5-3 Sauerstoffkennlinien einer Ga₂O₃-Dickschicht bei 600°C, 700°C und 800°C

5.1.2 Adsorption von Feuchte

Der Einfluß der Feuchte ist für das Verständnis der meisten Gasreaktionen von Bedeutung, da im Allgemeinen Feuchte in der Gasatmosphäre anwesend ist und Einfluß auf das Sensorsignal ausübt oder auch als Reaktionsprodukt entsteht. Da Galliumoxid vor allem zur Detektion brennbarer Gase wie Kohlenwasserstoffe und Lösungsmitteldämpfe eingesetzt wird, wurden vor allem Adsorption und Koadsorption von Feuchte mit diesen Gasen untersucht. Die ersten gut auswertbaren IRES-Spektren wurden bei der Adsorption von Feuchte auf Ga₂O₃-Dickschichten erzielt. Von diesem Ausgangspunkt wurde auf den Einfluß der Koadsorption verschiedener Gase mit Feuchte auf die Leitfähigkeit und das IR-Spektrum dieser Proben eingegangen.

In Abb. 5-4 sind IRES-Spektren einer Ga₂O₃-Dickschicht bei Beaufschlagung mit 60% relativer Feuchte bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Vor allem im unteren Temperaturbereich $< 500^\circ\text{C}$ dominiert die breite Bande zwischen 1700 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} den dargestellten Spektralbereich. Diese Bande ist molekular adsorbiertem Wasser zugeordnet, wobei

die große Bandbreite von 2000 cm^{-1} in einer starken Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander begründet liegt, die auf eine hohe Bedeckung schließen läßt. Die Bande bzw. Schulter bei 3476 cm^{-1} liegt in dem Spektralbereich, in dem über Wasserstoffbrücken miteinander verbundene OH-Gruppen beobachtet werden. Mit zunehmender Temperatur verlieren diese Banden an Intensität, wo hingegen schmälere Banden bei 3720 cm^{-1} und 3653 cm^{-1} an Stärke gewinnen. Aufgrund der Ausführungen in Kapitel 3.2 kommen hierfür die Streck-schwingungen einfach und doppelt brückengebundener Hydroxylgruppen in Frage.

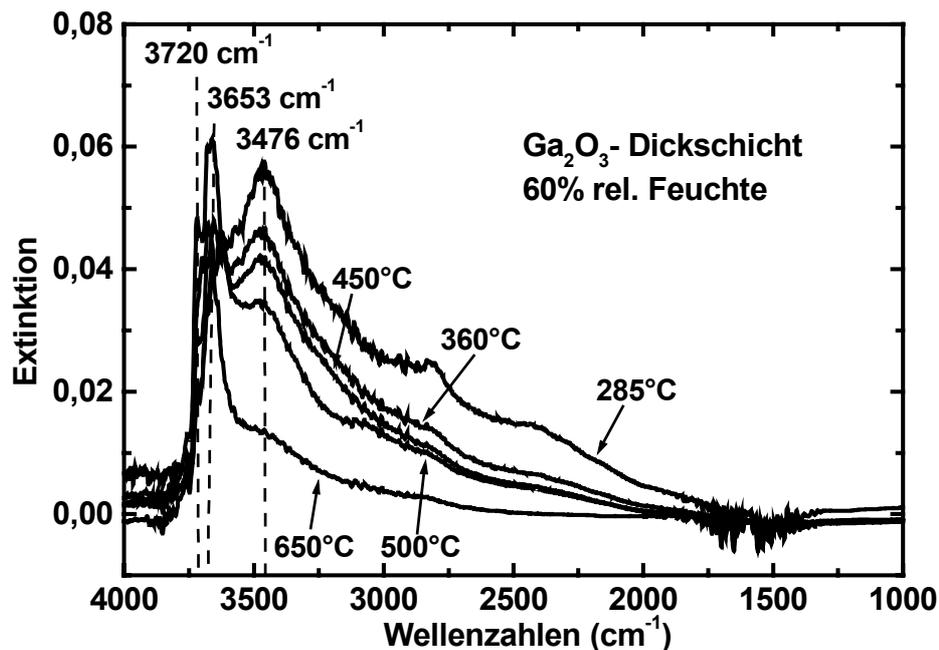


Abb. 5-4 IRES-Spektren einer Ga_2O_3 -Dickschicht bei verschiedenen Temperaturen mit 60% relativer Feuchte.

Die Auswertung der integralen Absorption dieser Spektren in Abb. 5-5 zeigt den Rückgang des molekular adsorbierten Wassers, während die OH-Spezies mit der Temperatur zunehmen. Bei niedrigeren Temperaturen kann das Wassermolekül noch nicht dissoziiert werden, während bei hohen Temperaturen die gebildeten Hydroxylgruppen das schwach gebundene adsorbierte Wasser verdrängen. Die Abnahme der über Wasserstoffbrücken verbundenen OH-Gruppen zugunsten isolierter Hydroxylgruppen wurde schon für SnO beschrieben [Eis 58]. Zusätzlich ist hier die gleichzeitig aufgenommene Sensitivität dargestellt. Die Zugabe von Feuchte in den Gasstrom bewirkt über den ganzen Temperaturbereich eine Erniedrigung des elektrischen Widerstandes, wobei die Sensitivität zu höheren Temperaturen hin zunimmt.

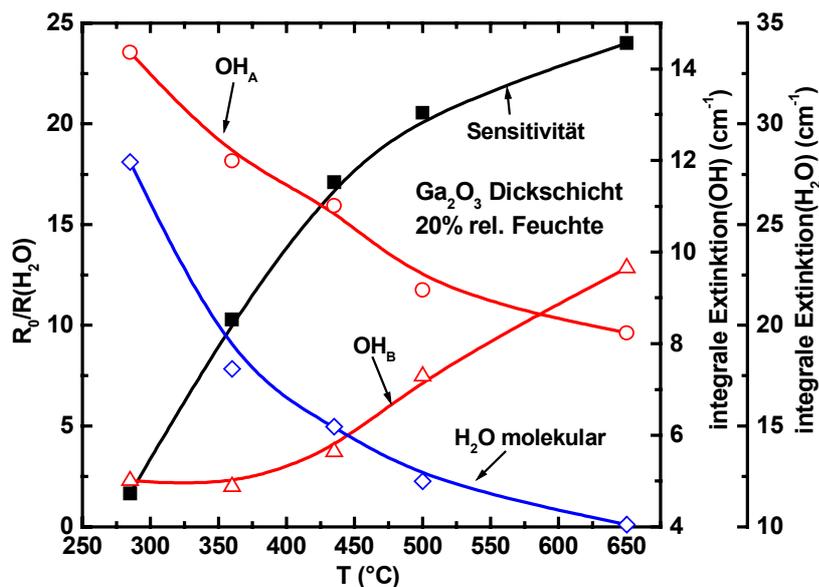


Abb. 5-5 Temperaturabhängigkeit der Sensitivität auf 20% relative Feuchte und der integralen Extinktion der IRES-Spektren einer Ga₂O₃-Dickschicht.

Das gleichzeitige Auftreten dieser konkurrierenden Effekte kann in zeitaufgelösten IRES-Experimenten nachgewiesen werden (Abb. 5-6): In diesem Versuch wurde der Sensor für 20 min mit 60% relativer Feuchte beaufschlagt, während Emissionsspektren im Intervall von 4 min aufgenommen wurden. Die integrale Absorption einer beobachteten IR-Bande spiegelt hier die zeitabhängige Oberflächenbelegung der jeweiligen adsorbierten Spezies wieder. Die elektrische Leitfähigkeit wurde gleichzeitig in Schritten von 20 sec aufgezeichnet. Wie in der Auswertung dieser Messung in Abb. 5-7 dargestellt, führt das Zumischen von Feuchte in den Gasstrom zu einem schnellen Abfallen des elektrischen Widerstands, welcher durch die molekulare Adsorption von Feuchte nach Gl. 3-20 verstanden werden kann. Im weiteren Verlauf beginnt der Widerstand wieder langsamer zu steigen, was auf die Bildung von Hydroxylgruppen nach Gl. 3-21 und 3-23 hinweist. Beim Abschalten des Feuchtestroms kann ein korrespondierendes Verhalten beobachtet werden: Auf einem steilen Anstieg des Widerstands, der durch die Desorption molekularen Wassers hervorgerufen wird, folgt ein langsames Abfallen aufgrund der Dehydroxylierung der Oberfläche.

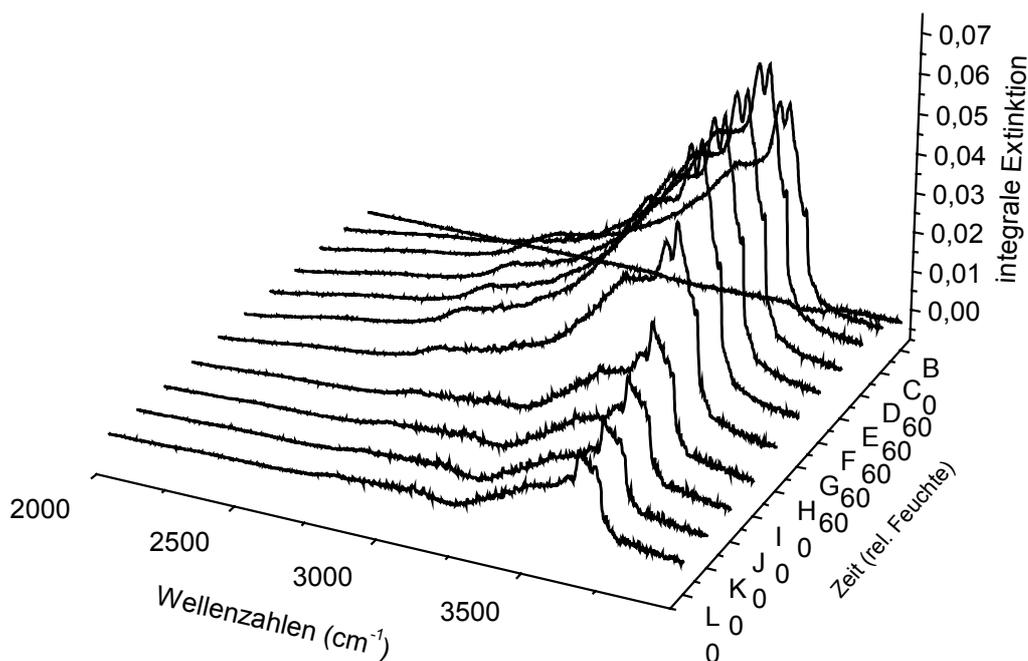


Abb. 5-6 IRES-Spektren einer Ga_2O_3 -Dickschicht ($T = 450^\circ\text{C}$) bei einem Feuchtepuls von 60% relativer Feuchte in synthetischer Luft. Die Spektren wurden in einem zeitlichen Abstand von 3 min aufgenommen.

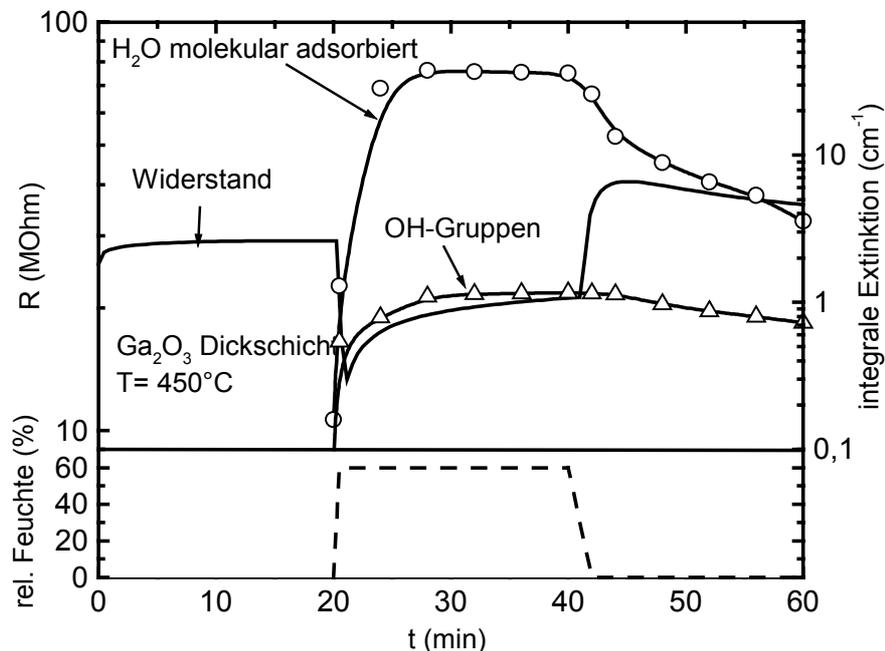


Abb. 5-7 Auswertung der in Abb. 5-6 gezeigten Messung. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf des Sensorwiderstandes und der integralen Extinktion von molekular adsorbiertem Wasser und OH-Gruppen während der Beaufschlagung des Sensors mit einem Feuchtepuls von 60% relativer Feuchte.

Üblicherweise wird synthetische Luft mit 20% Sauerstoffanteil als Trägergas für die Feuchte verwendet, da die Sensoren in den meisten Applikationen in Luft betrieben werden. Jedoch

kann die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks zusätzliche Informationen über die Adsorptionsplätze enthalten. In Abb. 5-8 sind die IRES-Spektren einer Ga₂O₃-Dickschicht bei 650°C und einer relativen Feuchte von 20% in synthetischer Luft und in Stickstoff (Der Restsauerstoff-Partialdruck wurde mit einer Nernst-Sonde zu ca. 0.01 mbar bestimmt) verglichen. Dabei ist zu erkennen, daß die auf Oberflächen-Hydroxylgruppen und adsorbiertes Wasser zurückzuführenden Banden in Stickstoff um etwa einen Faktor 2 stärker ausgeprägt sind als in synthetischer Luft. Dies weist darauf hin, daß zwischen H₂O und O₂ konkurrierende Adsorption stattfindet, sodaß die Zahl der für die Adsorption von Feuchte verfügbaren Plätze durch Adsorption von Sauerstoff verringert wird.

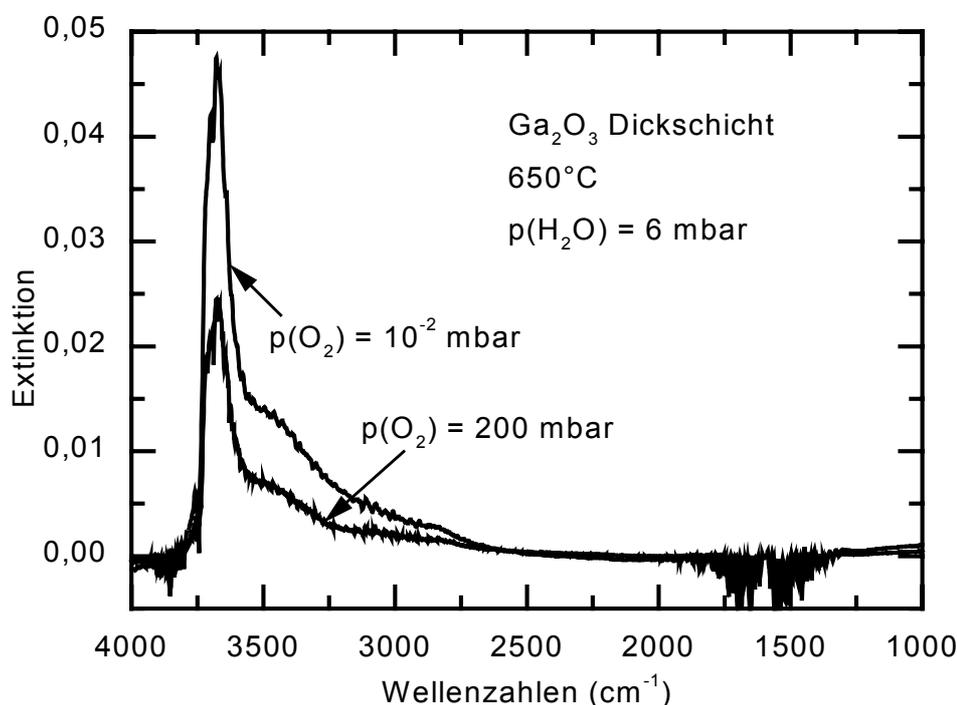


Abb. 5-8 Vergleich der IRES-Spektren einer Ga₂O₃-Dickschicht ($T = 650^{\circ}\text{C}$) bei 20% relativer Feuchte in synthetischer Luft und in Stickstoff.

5.1.3 Adsorption von Wasserstoff

Adsorbiertes Wasser und Hydroxylgruppen können nicht nur durch das Beaufschlagen der Oberfläche mit Feuchte, sondern über Oberflächenreaktionen auch durch andere wasserstoffhaltige Gase erzeugt werden. Dies hat für die Beobachtung im Infraroten unter anderem den Vorteil, daß die das von den Adsorbaten ausgehende Spektrum überlagernde Absorption des Wassers in der Gasphase weitgehend vermieden wird. Als grundlegender Fall ist die Adsorption des in der Gasphase nicht infrarotaktiven Wasserstoffmoleküls zu sehen. In den bei einer H₂-Konzentration von 500 ppm aufgenommenen Spektren sind die für isolierte und über Wasserstoff-Brücken gebundene OH-Gruppen typischen Banden vertreten, die alle mit steigender

Temperatur abnehmen (Abb. 5-9). Die Entstehung dieser Hydroxylgruppen lässt sich durch eine Dissoziation des H_2 -Moleküls und die Bindung des atomaren Wasserstoffs an Sauerstoff auf Oberflächen-Gitterplätzen erklären, wobei sowohl einfach als auch brückengebundene OH-Gruppen auftreten..

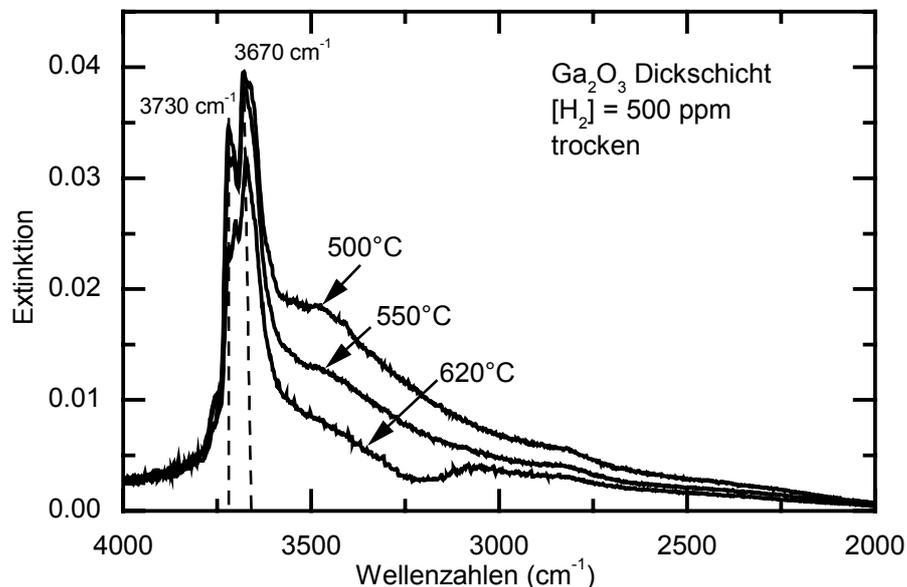


Abb. 5-9 IRES-Spektren einer Ga_2O_3 -Dickschicht bei Zugabe von 500ppm H_2 in trockene synthetische Luft bei verschiedenen Temperaturen.

Abb. 6-10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Sensitivität einer Ga_2O_3 -Dickschicht auf 500 ppm H_2 und die korrespondierenden Änderungen im OH-Schwingungsbereich sowohl in trockener als auch feuchter synthetischer Luft (15% rel. Feuchte).

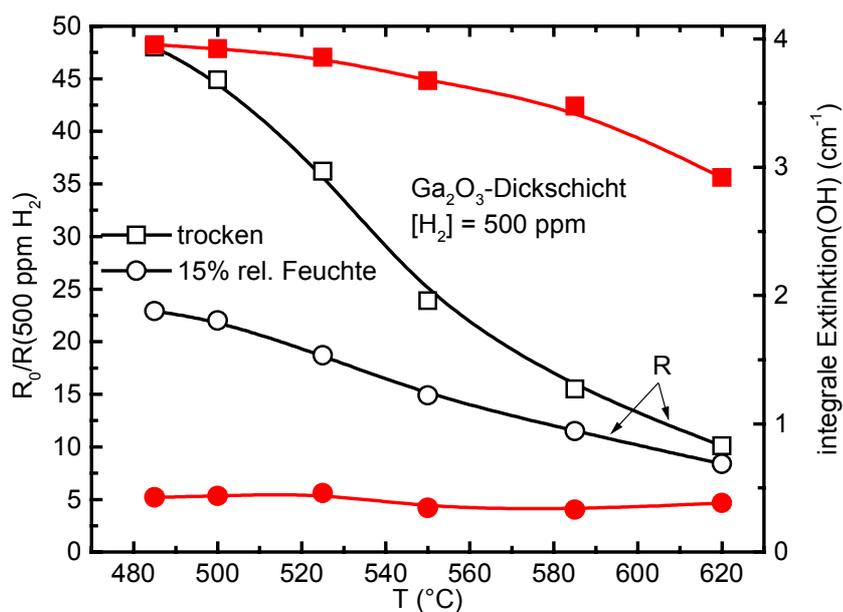


Abb. 5-10 Temperaturabhängigkeit der Sensitivität und integrale Extinktion des OH-Schwingungsbereiches in trockener und feuchter synthetischer Luft (15% relative Feuchte).

Bei der Zugabe von Wasserstoff in den trockenen Gasstrom kann in den IRES-Spektren die Bildung von Oberflächen-OH-Gruppen beobachtet werden. Bei Temperaturen < 600°C sind sowohl die Sensitivität als auch die Zahl der gebildeten OH-Gruppen in trockenem Gas wesentlich höher als in feuchtem Gas. Mit zunehmender Temperatur verschwindet dieser Unterschied fast vollständig.

Daraus läßt sich schließen, daß eine Vorbelegung der Oberfläche mit Feuchte vor allem bei Temperaturen < 600°C den H₂-sensitiven Mechanismus blockiert. Wasserstoff kann im untersuchten Temperaturbereich dissoziativ chemisorbiert werden. Der so entstehende atomare Wasserstoff kann unter Bildung von Hydroxylgruppen mit Oberflächensauerstoff reagieren und so als Donator wirken, wobei der Transfer negativer Ladungen in die Ga₂O₃-Oberfläche eine Verringerung des elektrischen Widerstands bewirkt [Fle 92]. Ist die Oberfläche mit Wasser und OH-Gruppen vorbelegt, wird die Chemisorption von H₂ unterdrückt, was sich in der geringeren Sensitivität und der verringerten Bildung von OH-Gruppen unter Dissoziation von H₂ in feuchter Atmosphäre äußert.

5.1.4 Adsorption von Ethen

Als Vertreter der Gruppe der Alkene wurde für C₂H₄ die Rolle von Feuchte im Sensitivitätsmechanismus von Galliumoxidsensoren für einfache Kohlenwasserstoffe untersucht, da es sehr schwache Bindungen bei der Adsorption auf Metalloxiden eingeht [Kis 89] und so eine durch Oxidationsprozesse geprägte Sensitivität erwartet werden kann.

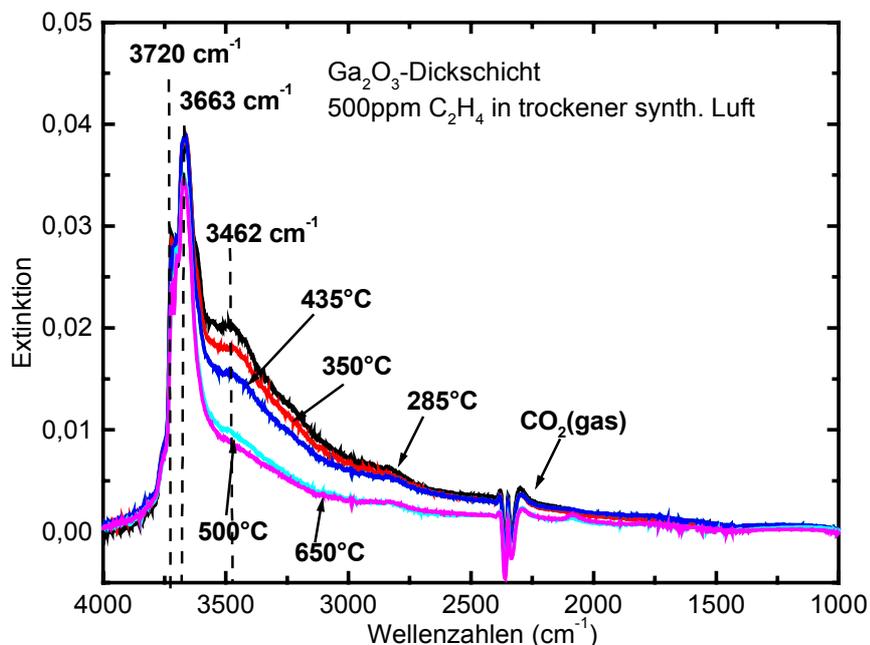


Abb. 5-11 Bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene IRES-Spektren einer Ga₂O₃ bei Zugabe von 500 ppm Ethen.

Die sich durch Zugabe von Ethen in trockene synthetische Luft ergebenden Spektren (Abb. 5-11) weisen neben starken OH-Banden zusätzlich die dem CO_2 -Molekül in der Gasphase zugeordnete Linienstruktur um 2350 cm^{-1} auf, das für Ethen in der Gasphase typische Spektrum ist hingegen nicht zu beobachten, was die totale Oxidation des größten Teils des die Oberfläche erreichenden Ethens im gesamten Temperaturbereich anzeigt.

In Abb. 5-12 ist die Sensitivität auf $500\text{ ppm C}_2\text{H}_4$ in trockener synthetischer Luft und die integrale Extinktion der den OH-Gruppen zugeordneten Banden und des molekularen adsorbierten Wassers als Funktion der Temperatur dargestellt. Sofort fällt auf, daß sowohl die Sensitivität als auch die Menge des gebildeten adsorbierten Wassers im dargestellten Temperaturbereich in vergleichbarer Weise abnehmen, während die Zahl der entstehenden OH-Gruppen sich mit der Temperatur kaum verändert. Dieses Verhalten kann durch die Oxidation von adsorbiertem Ethen durch Oberflächensauerstoff unter der Bildung von schwach gebundenem molekularem Wasser erklärt werden. Ein ähnlicher Reaktionsweg wurde für die Oxidation von Methan an polykristallinem SrTiO_3 vorgeschlagen [Mey 97]. Ein weiteres Anzeichen für die vorherrschende totale Oxidation ist das Fehlen von Banden, die Karbonat- oder Karboxylat-Spezies zugeordnet werden können.

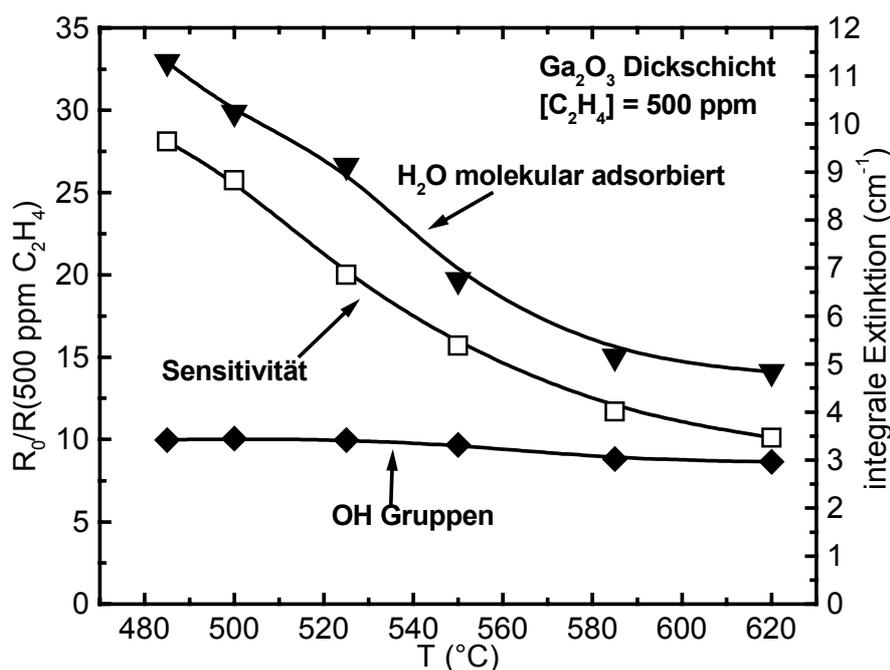


Abb. 5-12 Temperaturabhängigkeit der Sensitivität und der integralen Extinktion der IRES-Spektren einer Ga_2O_3 -Dickschicht bei einer Ethenkonzentration von 500 ppm .

5.1.5 Adsorption von Aceton

Fast alle Metalloxidgassensoren zeigen auch bei relativ kleinen Konzentrationen von 10 ppm und darunter hohe Sensitivitäten auf Lösungsmitteldämpfe im Allgemeinen und Aceton (C₃H₆O) im Besonderen. Um den Einfluß der C=O-Bindung auf die Bildung von OH-Gruppen und den acetonsensitiven Mechanismus zu untersuchen, wurden IRES-Spektren unter Anwesenheit von 200 ppm Aceton in trockener und in Luft mit 15% relativer Feuchte verglichen (Abb. 5-13). Während in trockener Atmosphäre durch die Zugabe von Aceton sehr starke OH-Banden hervorgerufen werden, sind diese Banden in Anwesenheit von Feuchte wesentlich schwächer ausgebildet. Gleiches gilt für eine breite Struktur zwischen 1500 cm⁻¹ und 1600 cm⁻¹. Die Bande bei 2096 cm⁻¹ kann linear adsorbiertem CO zugeschrieben werden und ist in trockenem Gas deutlicher als in feuchtem, da auf der hydroxylierten Oberfläche weniger Metallionen als Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen.

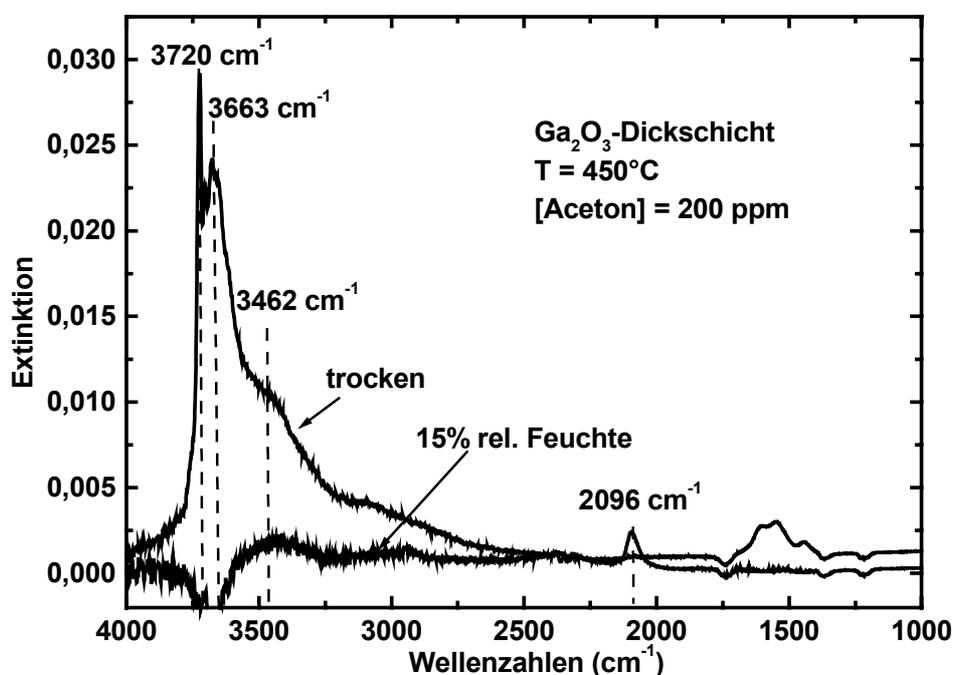


Abb. 5-13 IRES-Spektren einer Ga₂O₃-Dickschicht unter Zugabe von 200 ppm Aceton in trockener und feuchter synth. Luft mit 15% rel. Feuchte.

Wie in Abb. 5-14 dargestellt, ist die Höhe dieses Peaks nahezu temperaturunabhängig. Die breitere Bande um 1543 cm⁻¹ wird von einfach gebundenen Karbonat-Spezies oder inorganischen Karboxylatgruppen [Jin 87, LiS 89, Wil 91] hervorgerufen, während die schwächer ausgeprägte Bande bei 1447 cm⁻¹ auch auf die Bildung von Methylgruppen oder Karbonat-Spezies hinweist [Dav 90, Pei 96]. Alle Banden in diesem Bereich nehmen mit steigender Temperatur ab. Gleichzeitig wachsen die OH-Banden bei 3720 cm⁻¹ und 3663 cm⁻¹ bei Erhöhung der Temperatur.

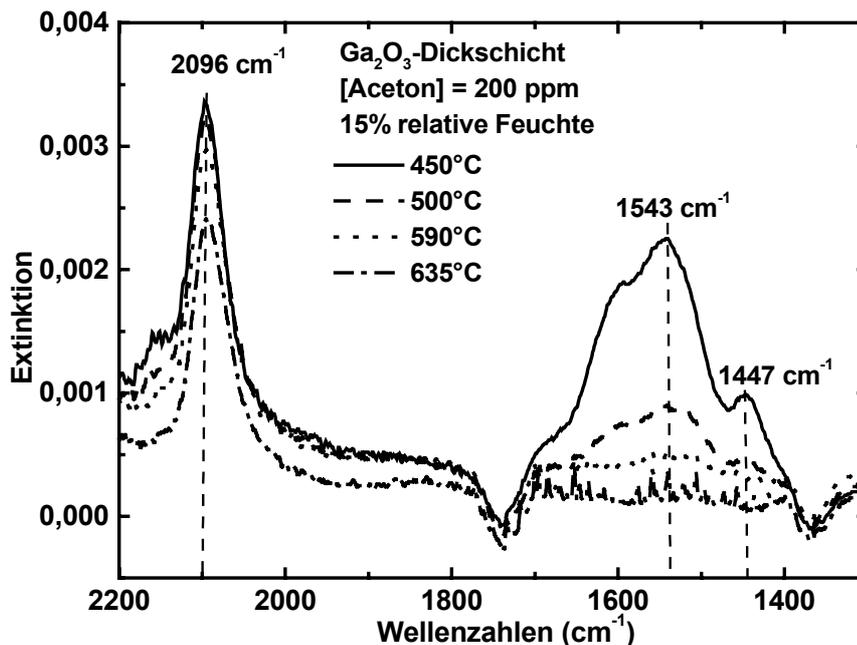


Abb. 5-14 IRES-Spektren einer Ga_2O_3 -Dickschicht unter Beaufschlagung mit Aceton und Feuchte bei verschiedenen Temperaturen.

Die Frequenz des beobachteten CO-Peaks ist gegenüber der C-O-Streckschwingung in der Gasphase bei 2143 cm^{-1} zu kleineren Werten hin verschoben. Auf den meisten Metalloxidoberflächen adsorbiert CO über eine Bindung des Kohlenstoffs an ein metallisches Kation (M-CO), wobei die Frequenz der Streckschwingung im Vergleich zur Gasphase erhöht ist [Bly 64]. Eine Verschiebung nach unten ist möglich bei der Adsorption über eine Sauerstoff-Metallion-Bindung (M-OC). Diese Form ist energetisch nur dann möglich, wenn die beobachtete CO-Gruppe im Aceton-Molekül verbleibt und damit Aceton noch nicht gecrackt ist [Kun 85].

Die Temperaturabhängigkeit der Sensitivität auf Aceton und der integralen Extinktion im für Karbonat/Karboxylatgruppen typischen Spektralbereich von $1370\text{ cm}^{-1} - 1730\text{ cm}^{-1}$ sind in Abb. 5-15 ausgewertet. Während die Sensitivität in trockener Atmosphäre höher ist als in feuchter, erscheint die CO zugeordnete nur in trockenem Gas, die Carboxylat- oder Methyl-Spezies kann in beiden Fällen beobachtet werden. Das adsorbierte CO bei 2096 cm^{-1} deutet darauf hin, daß das Aceton nicht vollständig dissoziiert ist. Deshalb scheinen die Karbonatgruppen, die bei der Acetonumsetzung entstehen, nicht für die Sensitivität verantwortlich zu sein. An der Veränderung der Leitfähigkeit sind hingegen polare molekulare Adsorbate des Aceton wesentlich beteiligt. Sowohl die Sensitivität als auch die Intensität der Karbonat- und Karboxylat-Banden nehmen mit steigender Temperatur ab. Eine Erklärung hierfür ist, daß bei höheren Temperaturen ein Großteil des Aceton schon vor Erreichen der Oberfläche in der Gasphase dissoziiert.

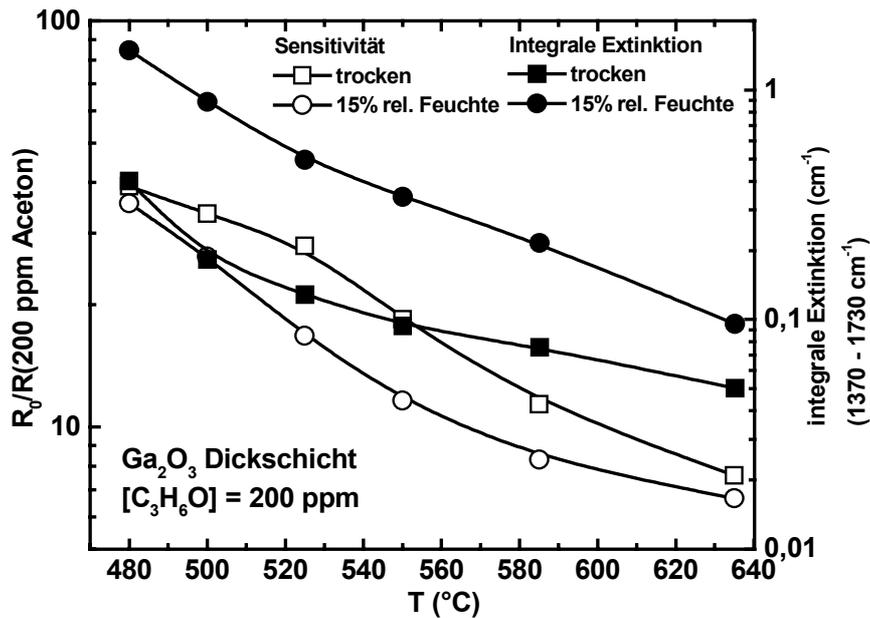


Abb. 5-15 Sensitivität und integrale Extinktion einer Ga₂O₃-Dickschicht in trockener und feuchter synthetischer Luft (15% relative Feuchte) bei einer Acetonkonzentration von 200 ppm.

5.1.6 Adsorption von Ethanol

Alkohole spielen in den typischen Anwendungen von Metalloxidgasensoren ebenso wie Lösungsmitteldämpfe eine wesentliche Rolle als Störgase, da sie zum einen in erheblichen Mengen frei werden können (z.B. Reinigungsmittel, alkoholische Getränke) als auch aufgrund ihrer polaren Eigenschaften starke Sensorsignale bewirken. Als Beispiel wurde die Reaktion eines Ga₂O₃-Sensors auf Ethanol (C₂H₆O, $\mu = 1.7$ D) untersucht (Abb. 5-16). Dabei wurden IRES-Spektren unter Zugabe von 2000 ppm Ethanol in trockener Luft bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Ähnlich wie zuvor für die Messungen mit Aceton beschrieben, zeigen die Banden von Karbonat, Karboxylat/Methylgruppen (1543 cm⁻¹ und 1447 cm⁻¹) einerseits und OH-Gruppen (3720 cm⁻¹ und 3679 cm⁻¹) andererseits ein gegenläufiges Verhalten. Durch die partielle Dissoziation des Ethanols an der Oberfläche können Karboxylat-, Karbonat- und Methylgruppen entstehen. Die im oberen Temperaturbereich auftretende Doppelbande bei 2350 cm⁻¹ rührt von der Bildung von gasförmigen CO₂ her, welches bei der totalen Oxidation des Ethanols entsteht. Die gleichzeitig erhöhte Intensität der OH-Banden deutet darauf hin, daß bei dieser Reaktion OH-Gruppen entstehen.

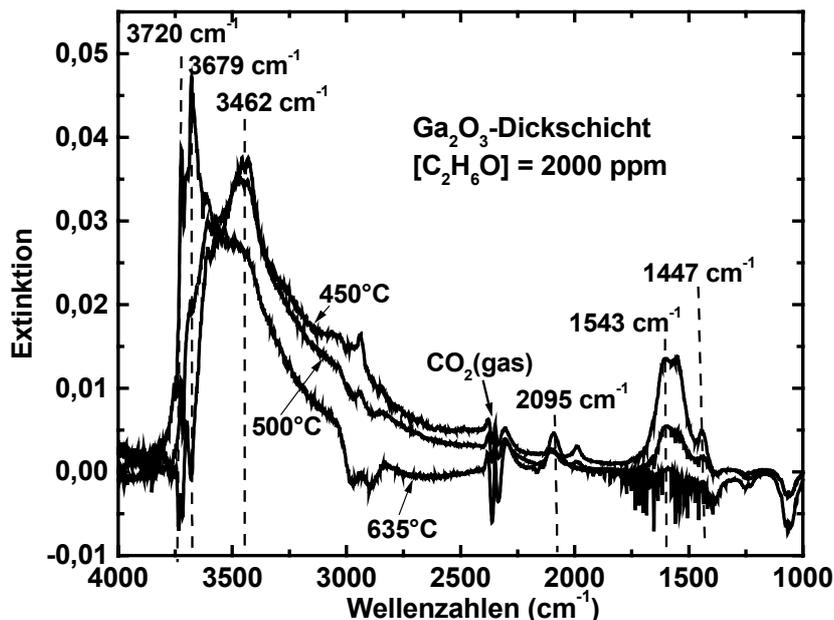


Abb. 5-16 Bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene IRES-Spektren einer Ga₂O₃-Dickschicht bei einer Ethanolkonzentration von 2000 ppm.

5.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Messungen an Ga₂O₃-Dickschichten

In den Leitfähigkeitsmessungen wurden für die verwendeten Ga₂O₃-Dickschichtsensoren zur Literatur vergleichbare Werte für die thermische Aktivierungsenergie von 2,0 eV und die Steigung der p(O₂)-Kennlinien bei Temperaturen > 700°C mit $m < 4$ erhalten, bei kleineren Temperaturen nimmt die Steigung aufgrund der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit ab ($m \approx 6$). Es wurden in den IRES-Messungen durch die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks im untersuchten Temperaturbereich < 700°C keine auf eine Änderung der Konzentration von chemisorbierten Sauerstoff oder Gittersauerstoff zurückzuführenden Linien oder Banden beobachtet. Dies steht mit der Tatsache in Einklang, daß für Ga₂O₃ unterhalb 700°C in Leitfähigkeitsmessungen keine durch den Austausch von Gittersauerstoff oder chemisorbierten Sauerstoff mit der Gasphase verursachte O₂-Sensitivität festgestellt werden kann [Fle 92].

Bei der Adsorption von Feuchte hingegen konnten mit IRES intensive, gut auflösbare Spektren von verschiedenen gebundenen Hydroxylgruppen und molekular adsorbiertem Wasser gemessen werden. Dabei wurde mit steigender Temperatur eine Abnahme der von physisorbiertem Wasser und über Wasserstoffbrücken verbundenen OH-Gruppen hervorgerufenen Banden zugunsten isolierter und brückengebundener Hydroxylgruppen beobachtet. Die durch die Beaufschlagung mit Feuchte hervorgerufene Leitfähigkeitserhöhung und die mit der Temperatur steigende Sensitivität lassen darauf schließen, daß der Einfluß der Feuchte auf die Leitfähigkeit von Oberflächen-Hydroxylgruppen dominiert wird. Durch Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks wird die Bildung von OH-Gruppen verstärkt. Anhand dieser Messungen konnte

ein von Reti et al. vorgeschlagenes Modell für den Einfluß von Feuchte auf die Leitfähigkeit von Ga₂O₃ [Ret 95] experimentell bestätigt werden.

Bei der Adsorption der wasserstoffhaltigen Gase H₂, Ethen, Aceton und Ethanol in trockener synthetischer Luft konnten durchweg dieselben IR-Banden identifiziert werden, wie sie bei der Adsorption von Feuchte beobachtet wurden, was auf eine katalytische Umsetzung dieser Gase unter Entstehung von OH-Gruppen schließen läßt. Daneben wurden für Aceton und Ethanol für Karbonat- und Karboxylatgruppen bzw. Methylgruppen typische Banden gefunden, die bei der Beaufschlagung des Sensors mit Ethen nicht auftraten. Die Bildung von Methylgruppen deutet auf ein Aufbrechen der C-C-Einfachbindung in Aceton und Ethanol hin. Auf alle genannten Gase reagiert Ga₂O₃ mit einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, wobei die Sensitivität in trockener Luft höher ist als unter Anwesenheit von Feuchte. Zusätzlich ist die Bildung von OH-Gruppen durch katalytische Reaktionen mit H₂ und Kohlenwasserstoffen in feuchter Luft gegenüber trockener Atmosphäre stark unterdrückt, während die Zahl der bei der Adsorption von Aceton entstehenden Karbonat- und Karboxylat-Gruppen durch Zugabe von Feuchte noch erhöht wird.

5.2 AlVO₄

Aufgrund ihrer Sensitivität auf Stickoxide können AlVO₄-Sensoren z.B. zur Überwachung der Luftqualität im Kraftfahrzeuginnenraum eingesetzt werden, da hier neben den Kohlenwasserstoffen für von Benzinmotoren verursachte Abgase die Stickoxidkonzentration als Leitgröße zur Detektion von Dieselabgasen dienen kann (siehe Kapitel 6.1). Da zwar in früheren Arbeiten [Dah 94] AlVO₄-Dünnschichten mit ausreichenden NO_x-Sensitivitäten hergestellt wurden, deren Eigenschaften jedoch in hohem Maße unreproduzierbar waren, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben der Untersuchung von Adsorptionseffekten auch die Herstellung von AlVO₄-Dünnschichten optimiert.

5.2.1 Leitfähigkeitsmessungen

Thermische Aktivierungsenergie E_A

Im Falle der Sputterschichten liegen die aus den Arrheniusplots (Abb. 5-17) der Leitfähigkeit ermittelten Werte für E_A mit 1 – 1.1 eV im Bereich der im Sandwichverfahren hergestellten in früheren Arbeiten untersuchten Proben [Dah 93, Fli 94]. Diese Werte wurden an in verschiedenen mit unveränderten Parametern gefahrenen Sputtervorgängen hergestellten Proben reproduziert.

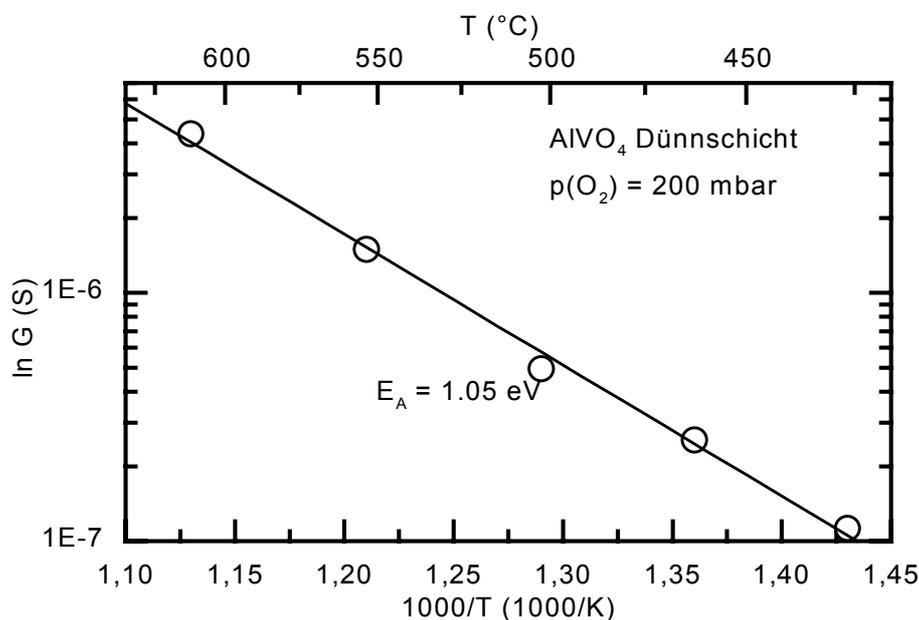


Abb. 5-17 Arrheniusplot der elektrischen Leitfähigkeit einer AlVO₄-Dünnschicht.

Die Arrheniusdarstellung der Leitfähigkeit in Abb. 5-18 zeigt, daß sich zwar der Grundwiderstand durch die Dotierung um bis zu eine Größenordnung ändert, jedoch kein wesentlicher Einfluß auf die Aktivierungsenergie mit Werten von 1.0 eV bis 1.1 eV festzustellen ist. Bei

den Dotierungen mit Titan und Antimon kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die Dotieratome auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden [Ley 98].

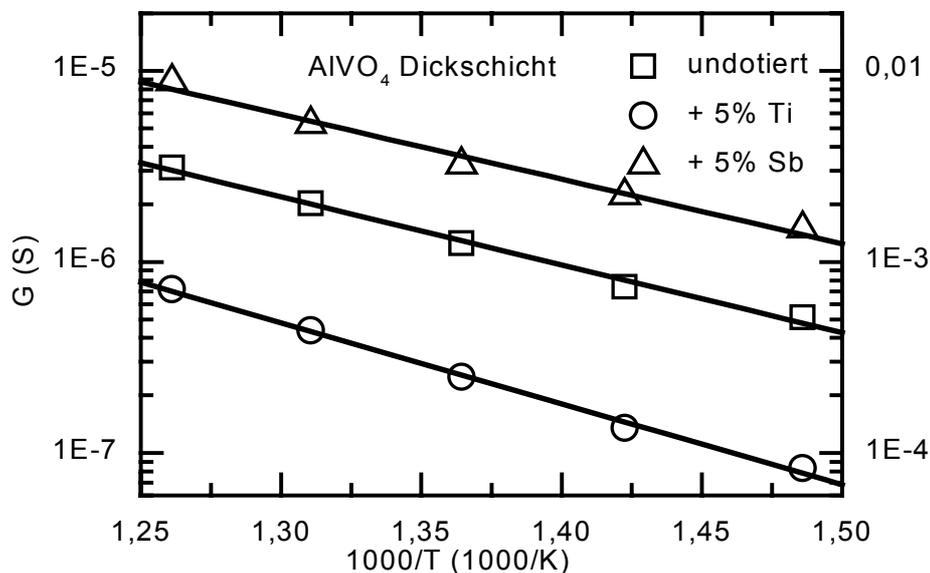


Abb. 5-18 Arrheniusplot versch. dotierter AlVO₄-Dickschichten.

$p(O_2)$ -Kennlinien

Im betrachteten Sauerstoffpartialdruckbereich erhält man im Falle der Dünnschichten für den Exponenten m Werte nahe 6, was auf eine dominierende Rolle doppelt geladener Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ schließen läßt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den an im Sandwichverfahren gesputterten AlVO₄-Schichten gemessenen Sauerstoffkennlinien, bei denen für $p(O_2) > 7$ mbar ebenfalls Werte nahe 6 und erst für kleinere Drücke ein Übergang zu $m = 4$ gefunden wurden [Dah 93].

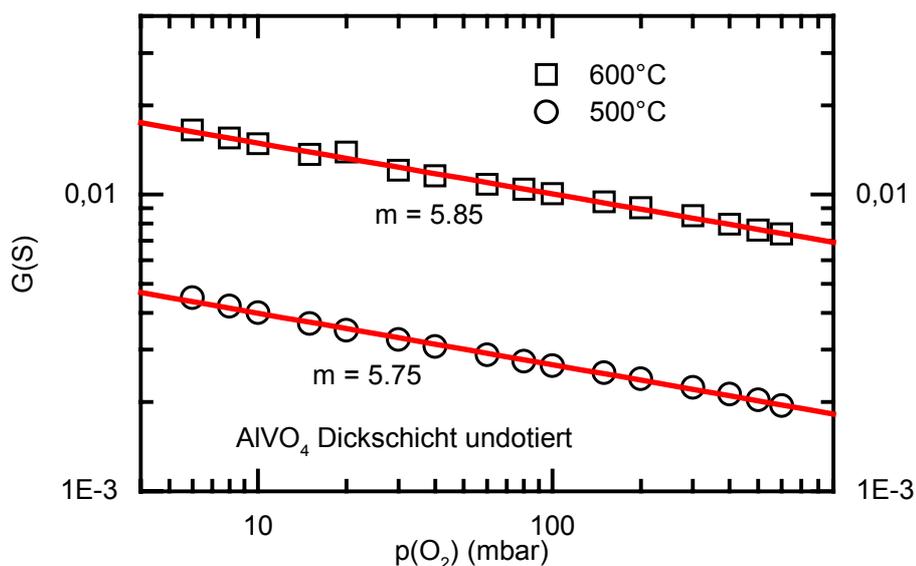


Abb. 5-19 Sauerstoffkennlinien einer undotierten AlVO₄-Dickschicht bei 500°C und 600°C.

Für die Dickschichtsensoren liefern die undotierten Schichten ebenfalls Werte für m nahe 6. (Abb. 5-19)

NO-Sensitivität

Durch Anpassung der Sputterparameter konnte die anfänglich vernachlässigbare Sensitivität der aus dem metallischen Mischtarget gesputterten Dünnschichten auf NO (Charge S36) auf Werte über 10 bei 100 ppm NO (Charge S40) gesteigert werden (Abb. 5-20). Für Dünnschichten wurden die meisten Sensitivitätsmessungen bei Temperaturen um 500 °C durchgeführt, da dies die beste Kombination aus gut messbaren Grundwiderständen ($< 2 \text{ M}\Omega$), ausreichenden Ansprechzeiten ($t_{90} < 20 \text{ sec}$) und Sensitivitäten ergab.

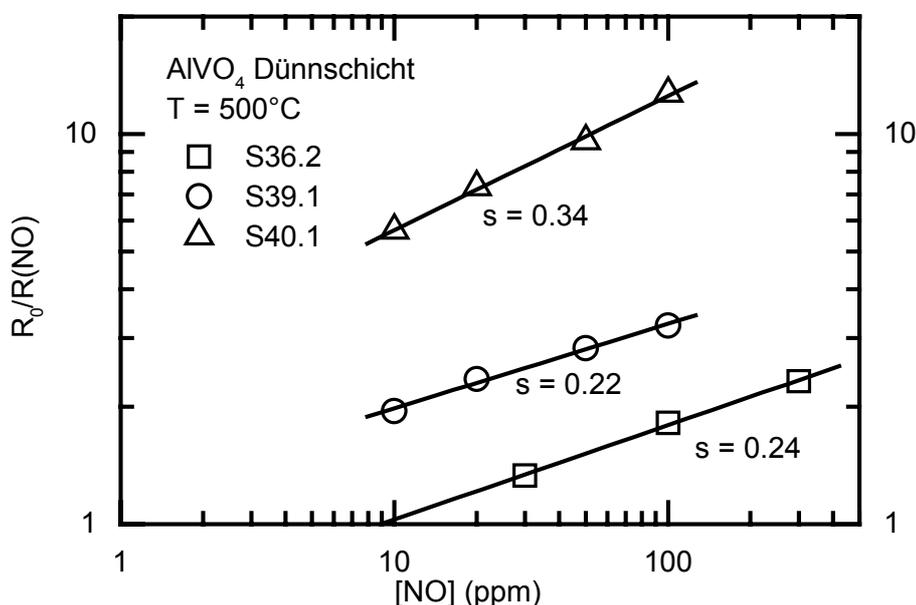


Abb. 5-20 NO-Sensitivitäten verschieden hergestellter AlVO₄-Dünnschichten. Die Bezeichnung der Sensoren besteht aus S (Sputterschicht), Chargennummer und Nummer der aus dieser Charge vermessenen Sensoren.

Wie in Abb. 5-21 dargestellt, reagiert AlVO₄ im gesamten Temperaturbereich auf die Zugabe von NO mit einer Verringerung des elektrischen Widerstands, durch Beaufschlagung mit NO₂ wird jedoch der Widerstand erhöht. Deshalb kommt es bei gleichzeitiger Anwesenheit von NO und NO₂ aufgrund der unterschiedlichen Signalrichtungen zu einer partiellen Kompensation der Sensitivität. Dies muß in der Applikation der Sensoren berücksichtigt werden, da eine Verschiebung des NO/NO₂-Gleichgewichts das Sensorsignal direkt beeinflusst.

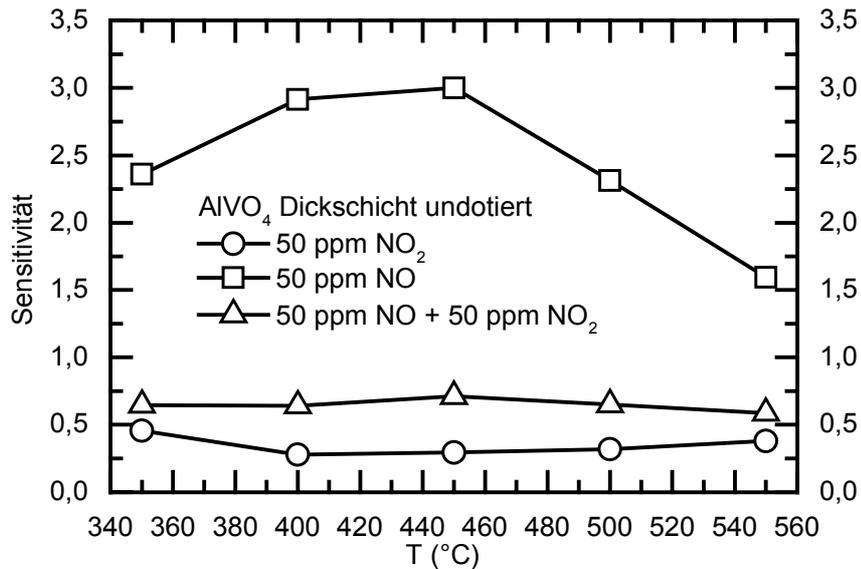


Abb. 5-21 Sensitivitäten und Querempfindlichkeiten einer undotierten AlVO_4 -Dickschicht auf NO und NO_2 bei Temperaturen zwischen 350°C und 550°C .

Eine Änderung der Luftfeuchte zwischen 10% und 80% relativer Feuchte hat nur einen geringen Einfluß auf die NO-Sensitivität (Abb. 5-22), zwischen 20% und 80% relativer Feuchte liegt die Änderung unter 3%.

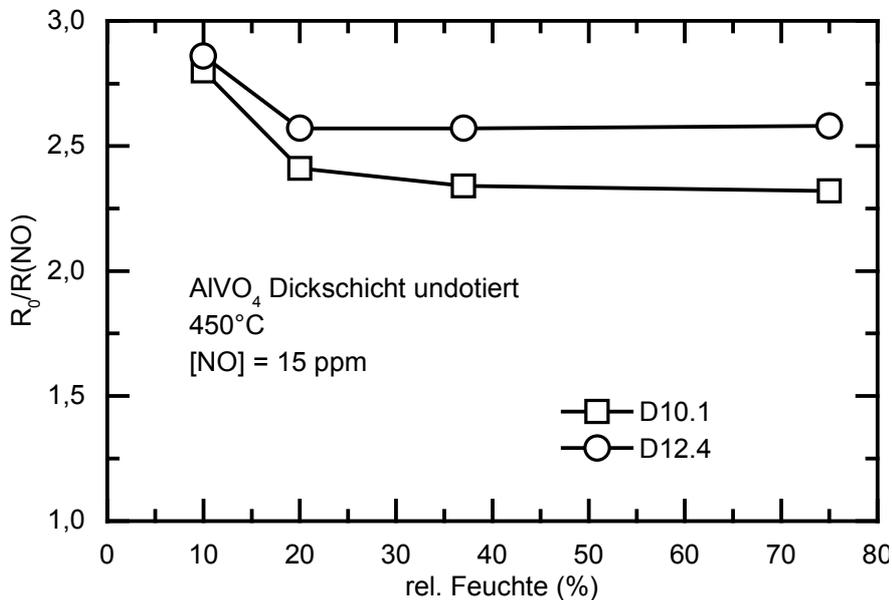


Abb. 5-22 Einfluß der Luftfeuchte auf die NO-Sensitivität von undotierten AlVO_4 -Dickschichten bei einer NO-Konzentration von 15 ppm.

Auch die Ansprechzeit und Abklingzeiten des Sensors werden, wie in Abb. 5-23 zu sehen, von einer Änderung der Luftfeuchte nicht wesentlich beeinflusst.

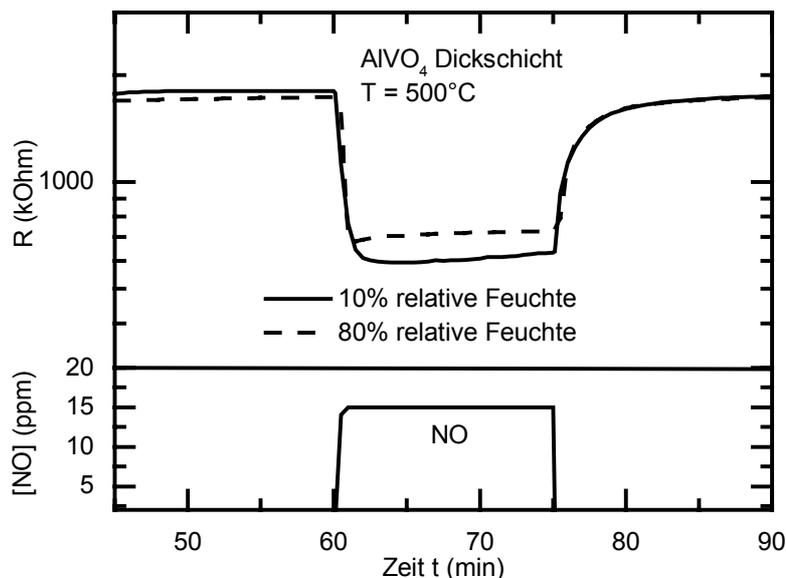


Abb. 5-23 Ansprechverhalten einer AlVO_4 -Dickschicht auf einen NO-Puls bei 10% und 80% relativer Luftfeuchte.

Einfluß von Dotierungen auf die Gassensitivität

Die Dotierung der AlVO_4 -Dickschichten mit Antimon und Titan ergab über den gesamten Temperaturbereich durchgehend eine Verschlechterung der NO-Sensitivität (Abb. 5-24). Sowohl die Steigung der NO-Kennlinien als auch das theoretische Detektionslimit ist für die dotierten Schichten etwa um die Hälfte kleiner als für die undotierten (Abb. 5-25). Da über Dotierungen keine Verbesserung der gassensitiven Eigenschaften erzielt wurde, wurden diese Proben nicht näher untersucht.

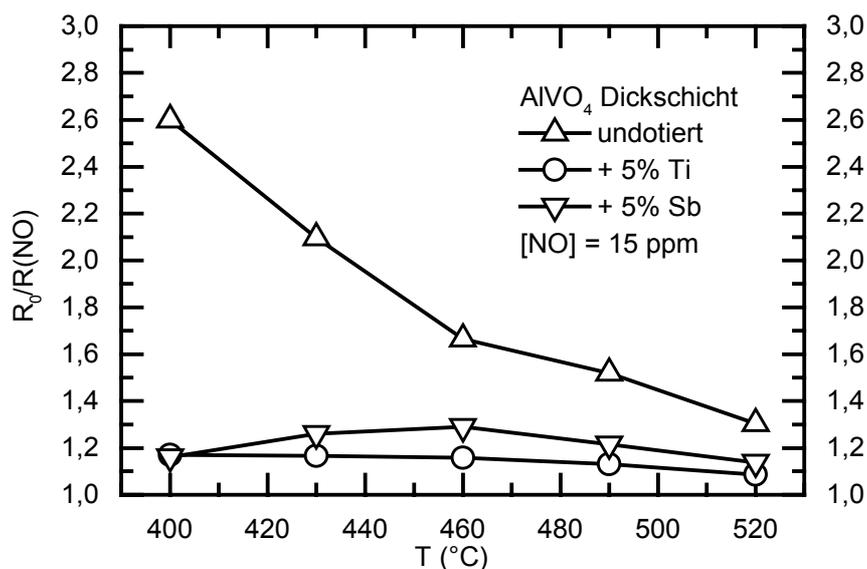


Abb. 5-24 Temperaturabhängigkeit der NO-Sensitivität verschiedenen dotierter AlVO_4 -Dickschichten.

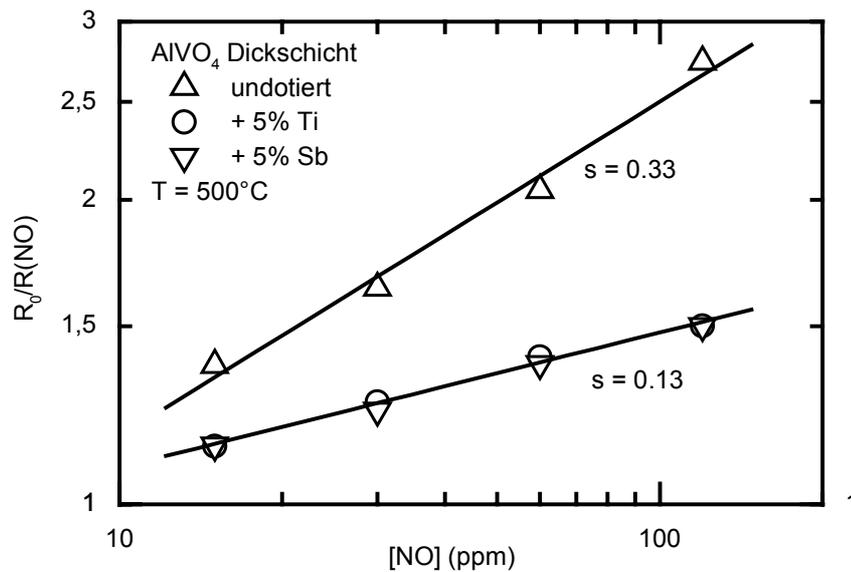


Abb. 5-25 NO-Sensitivitäten einer undotierten und je einer mit 5% Titan und 5% Antimon dotierten AlVO₄-Dickschichten.

5.2.2 Adsorption von Sauerstoff

Bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks $p(\text{O}_2)$ können folgende Banden im IR-Spektrum von Metalloxiden auftreten:

- Banden mit einer spektralen Breite von $10\text{-}40\text{ cm}^{-1}$, die den verschiedenen Arten von Oberflächensauerstoff zuzuordnen sind (siehe Kapitel 2.2.2). Diese sind aufgrund des geringen Dipolmoments der adsorbierten Sauerstoffspezies nur schwach ausgeprägt.
- sogenannte X- Banden mit einer Breite von bis zu 2000 cm^{-1} , die auf eine Wechselwirkung mit Sauerstoff-Leerstellen zurückzuführen sind [Len 94] (Siehe Kapitel 2.5.4). Da die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen nicht auf die Oberfläche beschränkt ist, sondern je nach ihren Diffusionseigenschaften sich bis in den Bulk auswirkt, ist die Zahl der beteiligten aktiven Spezies im Vergleich zu reinen Adsorbaten groß und ihre Nachweisbarkeit demzufolge besser als die der Adsorbate.

Über diese zwei Arten von Banden können sowohl Rückschlüsse über die Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche als auch über die Eigenschaften der Sauerstoff-Leerstellen im untersuchten Material gezogen werden.

Bei AlVO₄-Dickschichten wird durch Änderung des Sauerstoffpartialdrucks eine breite X-Bande zwischen 2000 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} mit einer maximalen Intensität bei 2730 cm^{-1} hervorgerufen (Abb. 5-26). Diese Frequenz entspricht einer Energie von 0.34 eV , was nur einem Drittel der aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Werte für E_A^{therm} von 1.1 eV bis 1.2 eV nahekommt.

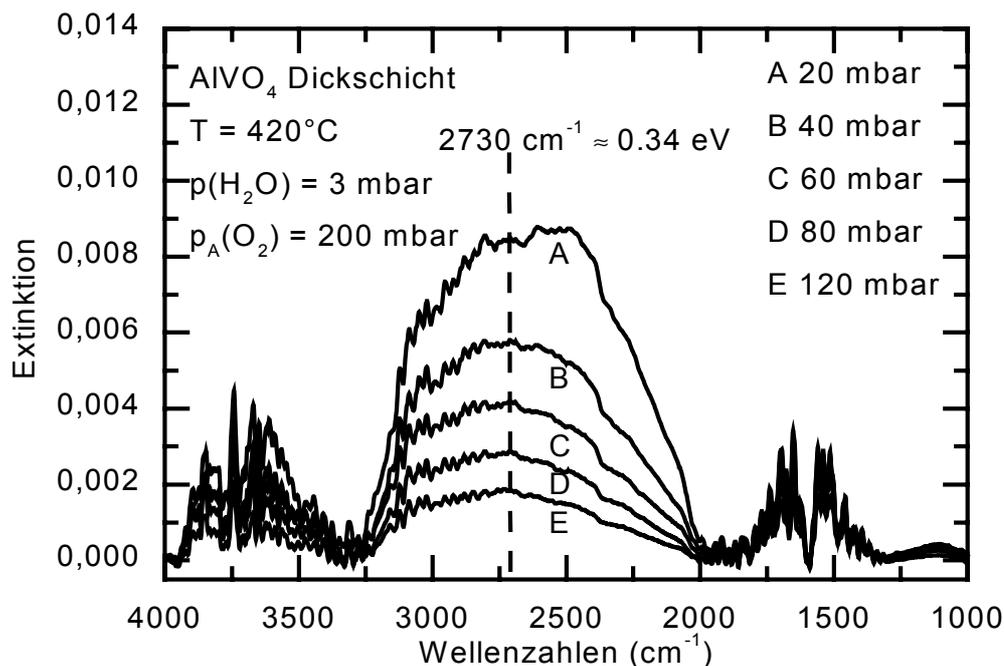


Abb. 5-26 IRES-Spektren einer undotierten AlVO_4 -Dickschicht bei verschiedenen $p(\text{O}_2)$ in Anwesenheit von 10% relativer Feuchte.

In Anlehnung an die für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ vom Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ angewendeten Beziehung

$$\sigma \propto e^{-E_A/k_B T} p(\text{O}_2)^{-1/m} \quad \text{Gl. 3-8}$$

kann für die Interpretation der integralen Extinktion E^{int} als Funktion von $p(\text{O}_2)$ folgender Zusammenhang definiert werden:

$$E^{\text{int}} \propto p(\text{O}_2)^{-k} \quad \text{Gl. 5-1}$$

Die Auswertung der integralen Extinktion zwischen 2000 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} führt in der halblogarithmischen Darstellung zu $p(\text{O}_2)$ -Kennlinien (Abb. 5-27) die sich linear mit Steigungen von ca. -7 nähern lassen. Wie schon gezeigt erhält man aus der ebenfalls dargestellten Leitfähigkeits-Sauerstoffkennlinie für den die Steigung charakterisierenden Koeffizienten m Werte nahe 6, was darauf hinweist, daß in AlVO_4 die Leitfähigkeit von doppelt ionisierten Sauerstoffleerstellen $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ dominiert wird.

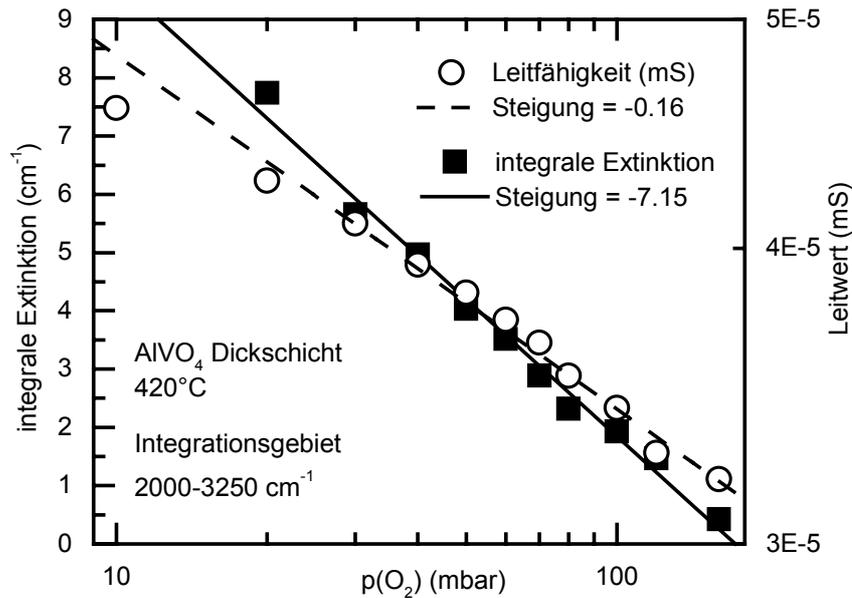


Abb. 5-27 $p(\text{O}_2)$ -Kennlinie und integrale Extinktion von IRES-Spektren einer undotierten AlVO₄-Dickschicht.

5.2.3 Adsorption von Feuchte

Aufgrund der wesentlich höheren effektiven Oberfläche konnten die besten Ergebnisse der IRES-Messungen hinsichtlich der Adsorption von Feuchte an auf TiO₂ geträgtem AlVO₄ erzielt werden. Für Gassensoren sind diese Schichten aufgrund ihres hohen Grundwiderstands (>20 MΩ bei 500°C) und ihrer geringen Sensitivitäten nicht geeignet. Abb. 5-28 zeigt eine Infrarot-Emissionsmessung zur H₂O-Adsorption. Die breite Bande zwischen 2800 cm⁻¹ und 3700 cm⁻¹ stammt von molekular adsorbiertem Wasser, der schmalere Peak bei etwa 3650 cm⁻¹ von einfach gebundenen Hydroxyl-Gruppen (Typ A, Typisierung siehe Kapitel 2.2.2). Im Gegensatz zu Ga₂O₃ treten keine Banden von brückengebundenen OH-Gruppen auf, das OH-Spektrum ist wesentlich unstrukturierter. Die Banden bei 1034 cm⁻¹ und 2048 cm⁻¹ können der V=O - Streckschwingung in AlVO₄ zugeordnet werden [Dav 90, Ale 95, Ley 97] und bestätigen, daß die Oberfläche tatsächlich von AlVO₄ bedeckt ist (Abb. 5-29).

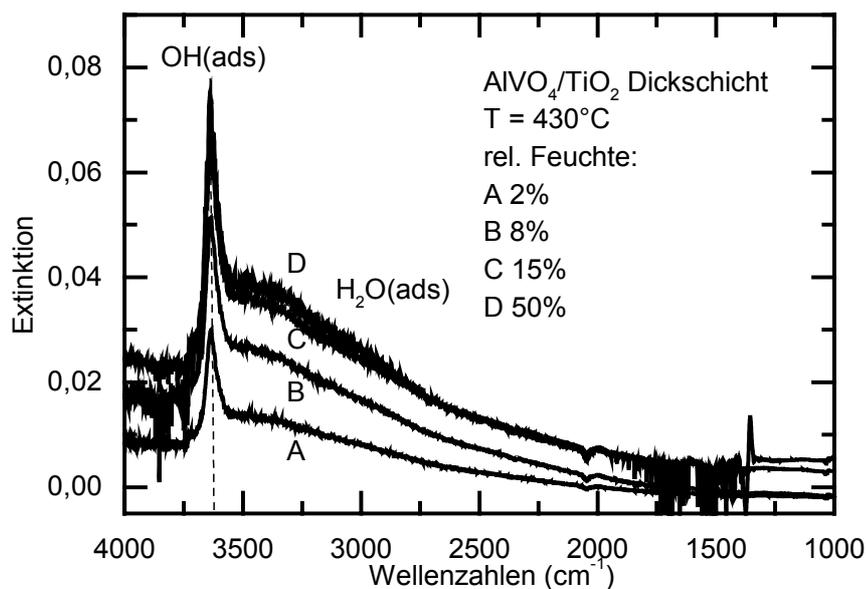


Abb. 5-28 Emissionsspektren einer $\text{AlVO}_4/\text{TiO}_2$ -Probe bei 430°C bei Beaufschlagung mit verschiedenen Feuchten.

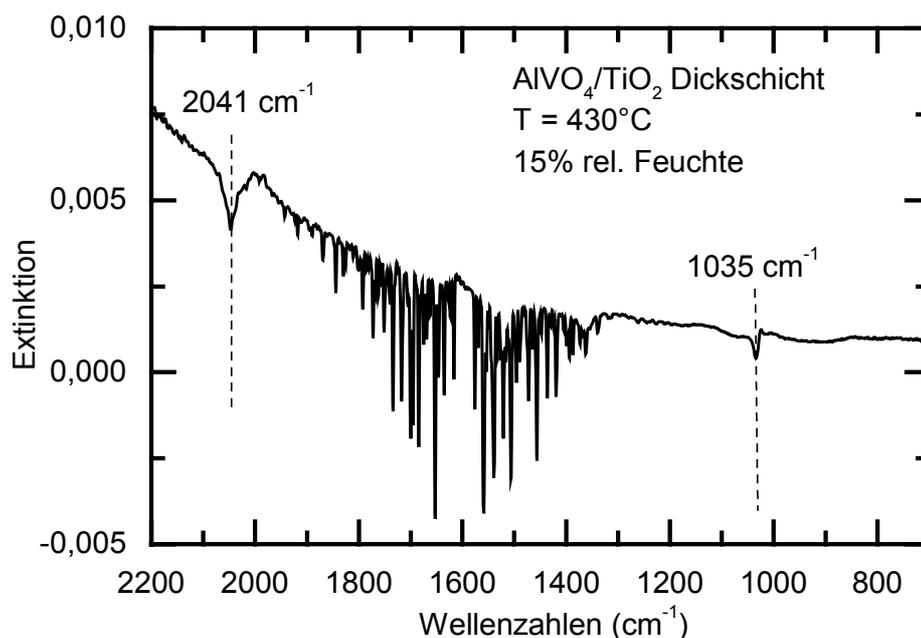


Abb. 5-29 Detail eines in Abb. 5-28 dargestellten Spektrums bei 15% relativer Feuchte.

5.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Messungen an AlVO_4

Die in den Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Werte für die thermische Aktivierungsenergie E_A von 1.1 eV für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Dünnschichten und 1.2 eV für undotierte Dickschichten decken sich mit Literaturangaben. Die Dotierung der Dickschichten mit 5% Antimon oder Titan hat zwar wesentlichen Einfluß auf den Grundwiderstand und die Sensitivität der Sensoren, verändert aber die Aktivierungsenergie kaum. Die

Steigung der $p(\text{O}_2)$ -Kennlinien mit Werten für m nahe 6 zeigt dominierende zweifach geladene Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ im gesamten Temperaturbereich an. Da die AlVO₄-Sensoren für die Detektion von Stickoxiden entwickelt werden, liegt der Schwerpunkt der Sensitivitätsmessungen auf der Optimierung der Sensitivität auf NO und NO₂. Durch Anpassung der Sputterparameter konnte die Sensitivität der Dünnschichten auf NO um fast eine Größenordnung auf einen Faktor 10 bei 100 ppm NO gesteigert werden. Mit den Dickschichten konnten diese Werte auch durch Dotierungen und Erhöhung der effektiven Oberfläche nicht erreicht werden. AlVO₄-Sensoren reagieren auf NO mit einer Verringerung des elektrischen Widerstands, während NO₂ eine Widerstandserhöhung bewirkt. Der reduzierende Effekt von NO kann durch Gl. 3-12 beschrieben werden, wobei adsorbiertes NO oxidiert wird und so der Oberfläche Sauerstoff entzogen wird. Die oxidierende Wirkung von NO₂ deutet auf einen Sensitivitätsmechanismus nach Gl. 3-14 hin, bei dem NO₂ unter Auffüllen einer Sauerstoffvakanz reduziert wird, wobei diese wiederum freie Leitungselektronen bindet. Gegen eine rein auf Adsorption mit partiellem Ladungstransfer nach Gl. 3-15 beruhende Sensitivität spricht, daß AlVO₄-Sensoren auch bei sehr hohen NO_x-Partialdrücken bis 1000 ppm keine Sättigung erreichen. Bei reinen Adsorptionseffekten wäre aufgrund des Weisz-Limit ein Sättigungsverhalten zu erwarten.

Im Gegensatz zu Ga₂O₃ hat eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks in den IRES-Spektren eine intensive, extrem breite Bande mit einem Maximum bei 2730 cm⁻¹ zur Folge, deren Intensität in der halblogarithmischen Darstellung näherungsweise linear mit $p(\text{O}_2)$ korreliert ist. Diese X-Bande genannte IR-Absorption wird durch Anregungen ionisierter Sauerstoffdefekte hervorgerufen und steht damit in direktem Bezug zur Ladungsträgerkonzentration. Die Schwingungsenergie dieser Bande beträgt zwischen 0.3 eV und 0.4 eV und ist deutlich kleiner als die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit. Das bedeutet, daß die Ionisierung der Sauerstoffleerstellen nicht der E_{A} dominierende Faktor ist.

Die Adsorption von Feuchte auf AlVO₄ konnte nur an auf TiO₂ geträgertem AlVO₄ untersucht werden, da die Intensität der Banden aufgrund der größeren effektiven Oberfläche im Gegensatz zu reinen AlVO₄-Proben ausreichen ist. Durch das Auftreten zweier Banden, die $V=\text{O}_{\text{hydr}}$ – Streckschwingungen zugeordnet werden können, wurde die Bedeckung der TiO₂-Körner mit AlVO₄ bestätigt. Im Gegensatz zu Ga₂O₃ wurde neben molekular adsorbierter Feuchte nur eine einfach gebundene OH-Spezies beobachtet. Eine gleichzeitige Messung der Leitfähigkeit war wegen der sehr hohen Sensorwiderstände nicht möglich.

5.3 WO₃

WO₃ findet in NO_x- und NH₃-Sensoren seine Anwendung, weshalb die Wechselwirkung mit diesen Gasen in den hier gezeigten Messungen untersucht wird. Da, wie bei den meisten Metalloxiden, ein starker Einfluß der Feuchte auf die Sensitivität zu erwarten ist, wurde auch die Adsorption von Feuchte untersucht. Da die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen Anomalien aufweist [Bec 00], wurde der Temperaturbereich für die hier durchgeführten Messungen auf Temperaturen größer 250°C beschränkt.

5.3.1 Leitfähigkeitsmessungen

Thermische Aktivierungsenergie E_A

Für die thermische Aktivierungsenergie erhält man für die untersuchten Dickschichten im gesamten Temperaturbereich von 250°C bis 700 °C einen konstanten Wert von 0.66 eV, der in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten liegt [Mei 96]. Dies gilt nicht für die erste Inbetriebnahme des Sensors, diese Messung wurde jedoch nach einem Aufheizen des Sensors auf 750°C durchgeführt.

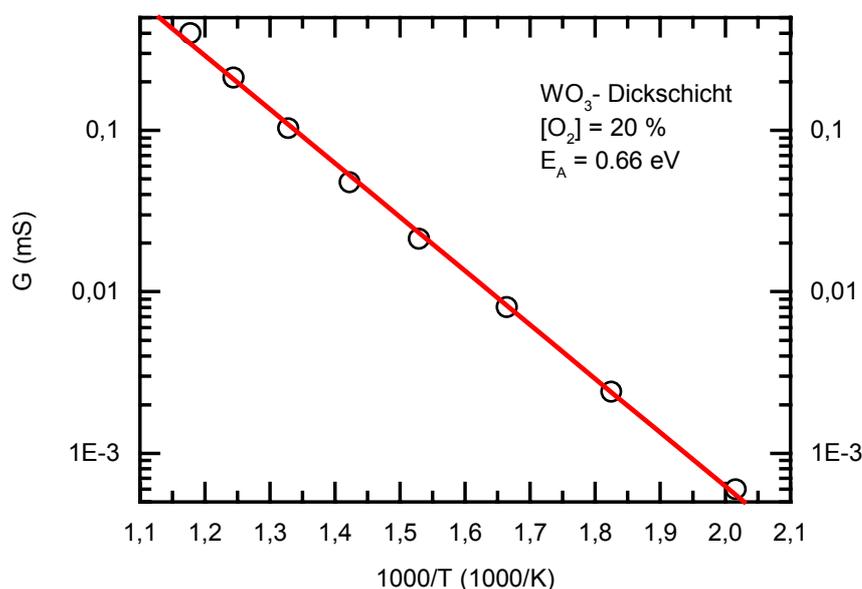


Abb. 5-30 Arrheniusplot der Leitfähigkeit einer WO₃-Dickschicht.

p(O₂)-Kennlinien

Die in Abb. 5-31 gezeigten Sauerstoffkennlinien weisen Steigungen m zwischen 2.42 und 3.84 auf, die somit durchgehend unter dem für einfach geladene Sauerstoffvakanz V_{O^\bullet} erwarteten Wert von $m = 4$ liegen.

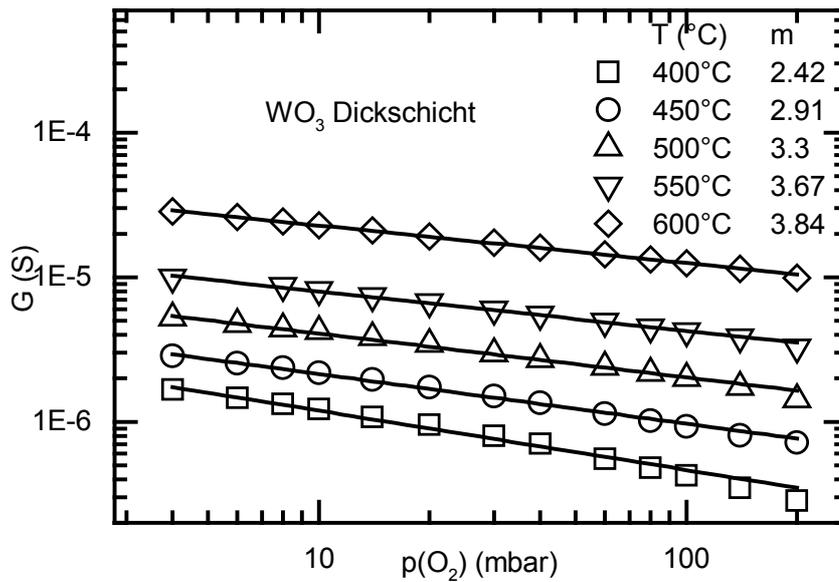


Abb. 5-31 $p(\text{O}_2)$ -Kennlinien einer WO_3 -Dickschicht bei verschiedenen Temperaturen.

Sensitivität auf NO und NO₂

WO_3 reagiert im Gegensatz zu AlVO_4 sowohl auf NO als auch auf NO_2 mit einer Widerstands-erhöhung. Die Sensitivität ist dabei deutlich höher als die der AlVO_4 -Sensoren (Abb. 5-32 und Abb. 5-33). So erhält man in der doppelt logarithmischen Darstellung der Sensitivität für die Steigung s Werte zwischen 0.9 und 1.0 (AlVO_4 : $s < 0.35$).

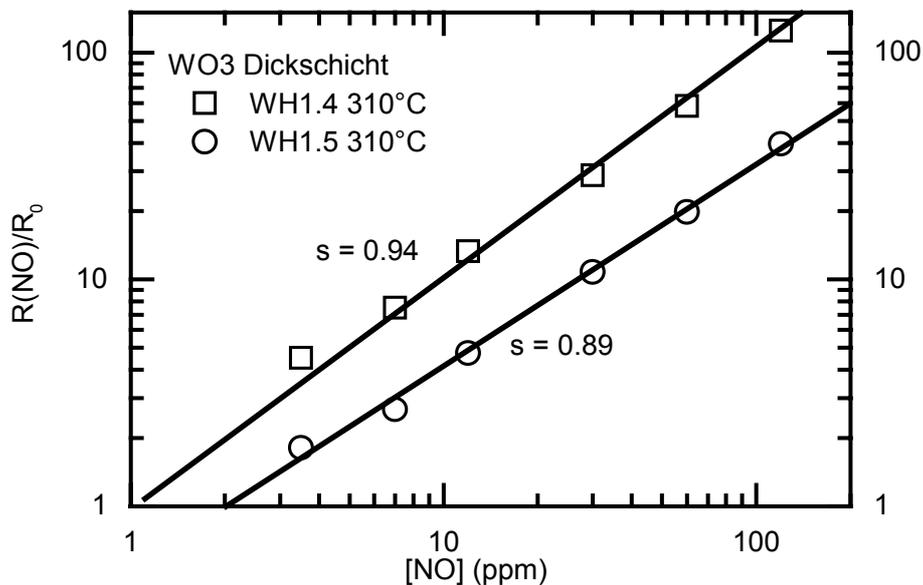


Abb. 5-32 NO-Kennlinien zweier WO_3 -Dickschichten bei 310°C.

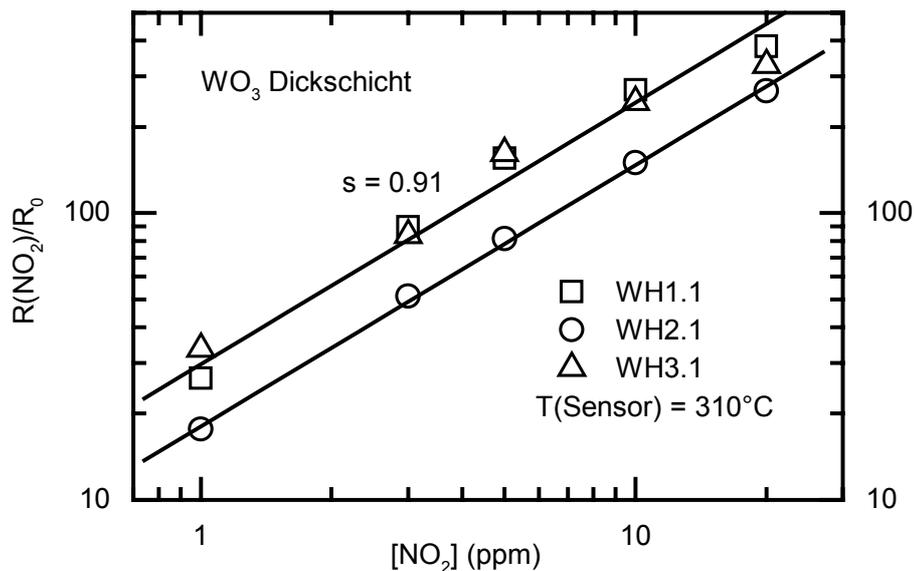


Abb. 5-33 NO₂-Kennlinien dreier WO₃-Dickschichtsensoren bei einer Sensortemperatur von 310°C.

Die unterschiedlichen Reaktionen von AlVO₄ und WO₃ auf NO sind in Abb. 5-34 dargestellt. Während das reduzierend wirkende Isobuten bei beiden Materialien eine Verringerung des elektrischen Widerstands hervorruft, ist die Wirkung von NO unterschiedlich. Gleichzeitig ist zu erkennen, daß der WO₃-Sensor bei NO-Konzentrationen über 100 ppm eine Sättigung erreicht.

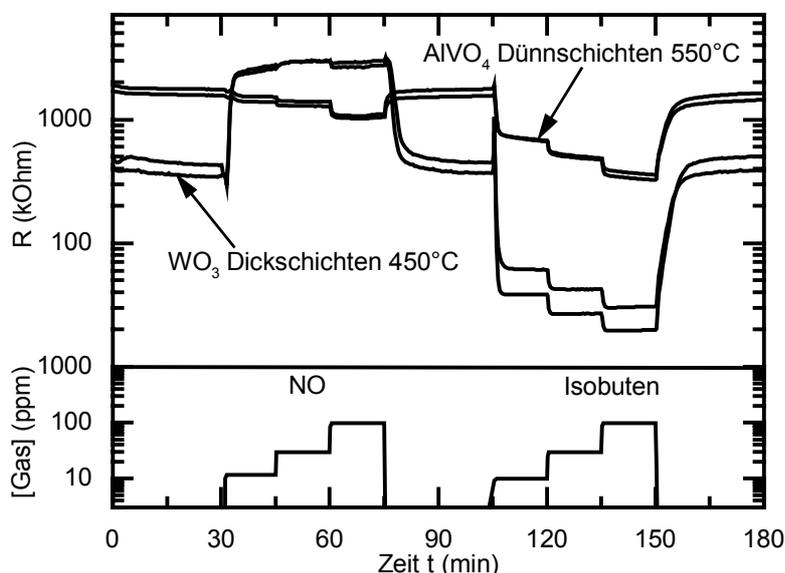


Abb. 5-34 Vergleich der Leitfähigkeitsänderungen von AlVO₄-Dünnschichten und WO₃-Dickschichten auf bei verschiedenen Konzentrationen von NO und Isobuten.

Der Einfluß der Luftfeuchte auf die NO₂-Sensitivität ist im für die Anwendung als Gassensor relevanten Bereich zwischen 10% und 80% relativer Luftfeuchte gering (Abb. 5-35). Nur in trockener synthetischer Luft (Taupunkt -60°C) nimmt sowohl die Widerstandsänderung

durch Zugabe von NO₂ ab als auch die Ansprechzeit des Sensors zu (Abb. 5-36). Dies läßt den Schluß zu, daß adsorbierte Feuchte an der für die NO₂-Sensitivität verantwortlichen Oberflächenreaktion maßgeblich beteiligt ist. Da, wie in den IR-Messungen gezeigt, auch bei Temperaturen über 300°C ein Feuchtefilm auf der Oberfläche vorhanden ist, kann man den gassensitiven Prozess über eine pH-Änderung des Oberflächenwassers beschreiben.

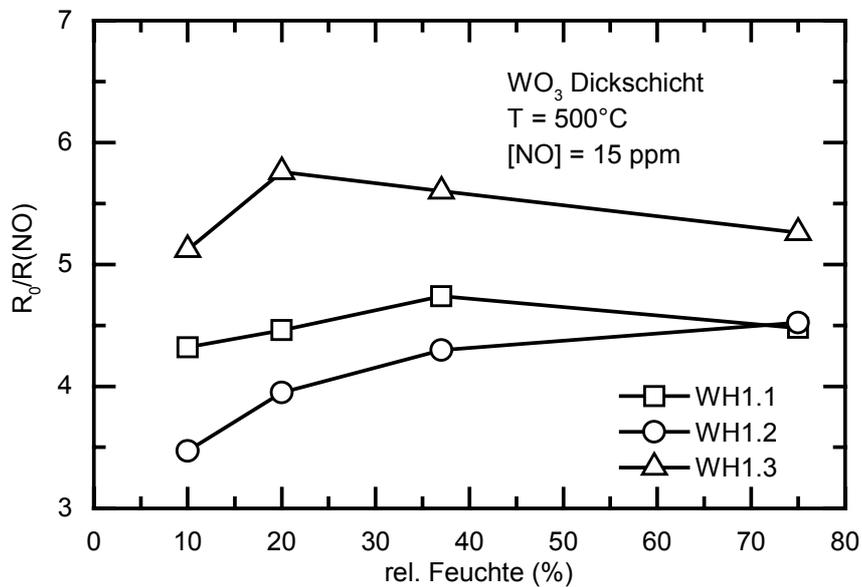


Abb. 5-35 Abhängigkeit der NO-Sensitivität von WO₃-Dickschichten von der Luftfeuchte bei einer NO-Konzentration von 15 ppm.

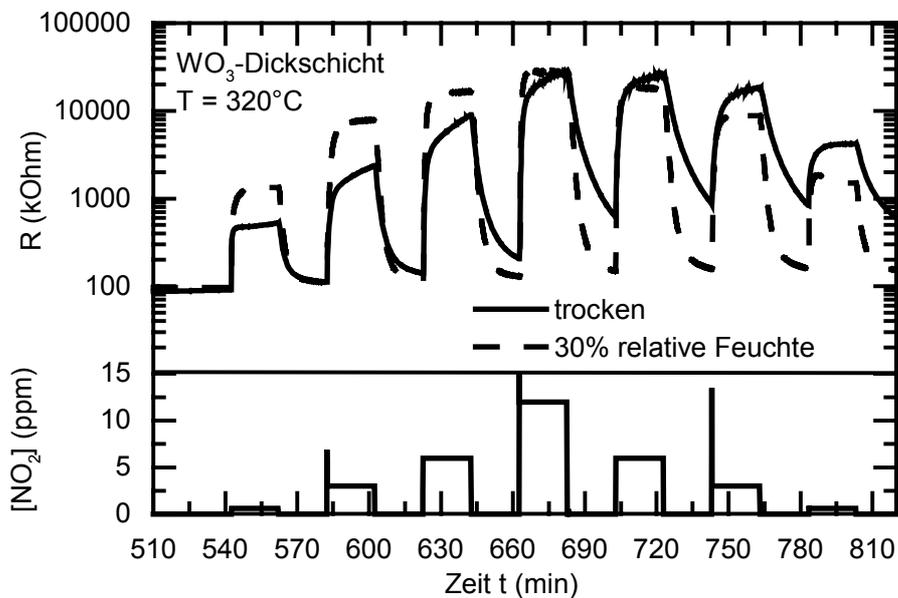


Abb. 5-36 Leitfähigkeitsänderung einer WO₃-Dickschicht unter NO₂ in trockener und feuchter synthetischer Luft mit 30% relativer Feuchte.

Da in automotiven Applikationen immer von der Anwesenheit verschiedener Kohlenwasserstoffe in der Gasphase ausgegangen werden muß, wurde die Reaktion von WO_3 -Sensoren auf NO in synthetischer Luft und in synthetischer Luft unter Zusatz von 300 ppm Ethen bei verschiedenen Sensortemperaturen verglichen (Abb. 5-37). Dabei sind folgende Unterschiede zwischen diesen Messungen zu bemerken: Aufgrund der Sensitivität des Sensors auf Ethen erscheint der Grundwiderstand in der Messung mit Ethen um über eine Größenordnung kleiner als in reiner synthetischer Luft. Zusätzlich ist die Abklingzeit des Sensors nach Abschalten des NO-Flusses in Anwesenheit von Ethen wesentlich kürzer als ohne Ethen. Eine Änderung der Ansprechzeit kann in dieser Messung im Rahmen der zeitlichen Auflösung von 20 sec nicht beobachtet werden. Als dritter und wichtigster Punkt ist aus dieser Messung zu ersehen, daß durch die Zugabe von Ethen in den Gasstrom die Sensitivität auf NO auf 10 bis 20-fach höhere Werte als ohne Ethen gesteigert wird. Leider konnten in den IR-Messungen keine durch Kohlenwasserstoffe verursachten Adsorbate identifiziert werden, sodaß eine Interpretation dieser Effekte rein auf den Leitfähigkeitsmessungen basiert. Durch die Oxidation des Ethens an der Oberfläche wird die Sauerstoffkonzentration lokal verringert und somit die Zahl der Sauerstoffleerstellen erhöht. Die so gebildeten Paare aus Metallion mit verringerter Valenz und Sauerstoffvakanz dienen wiederum als Adsorptionsplatz für NO. Nach dem Abschalten des NO-Gasflusses können die adsorbierten NO-Moleküle den Sauerstoff zur Oxidation des Kohlenwasserstoffs aufgrund der on-top Adsorption bereitstellen und werden so reduziert, weshalb auch die Abklingzeit kürzer ist als bei reiner Desorption ohne Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs. Die hier für Ethen beschriebenen Effekte konnten auch unter Verwendung anderer stark reduzierender Gase wie Isobuten und Aceton beobachtet werden.

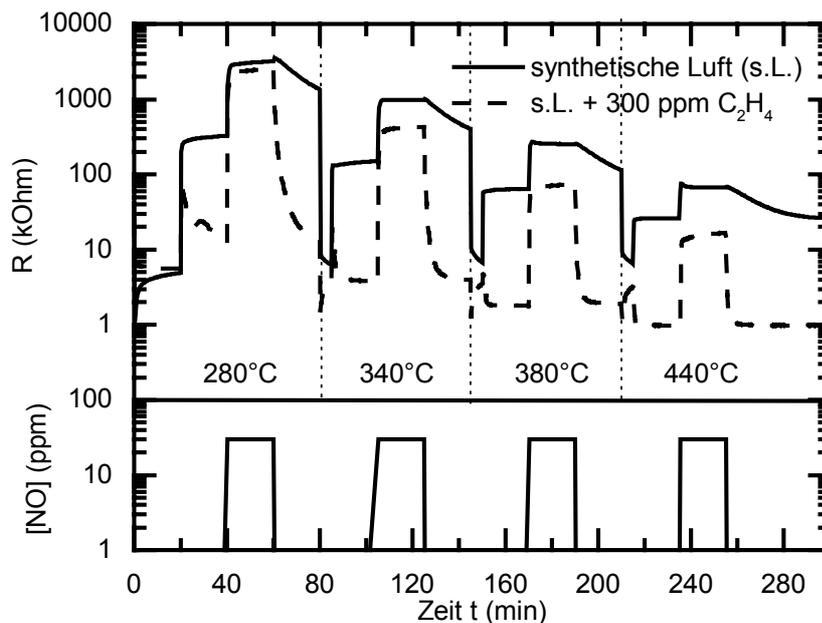


Abb. 5-37 Sensorantwort einer WO₃-Dickschicht auf Pulse von 30 ppm NO in synthetischer Luft und in synthetischer Luft mit 300 ppm Ethen.

Sensitivität auf NH₃

Die für die Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen aus Gl. 3-18 erwarteten Exponenten β (siehe Kapitel 3.3) für das Exponentialgesetz:

$$\sigma \propto \frac{p(\text{NH}_3)^\beta}{\sqrt{p(\text{O}_2)}} \quad \text{Gl. 5-1}$$

liegen zwischen den Werten $\frac{1}{2}$ für eine Reaktion mit ionosorbiertem Sauerstoff) und $\frac{3}{4}$ bei einer Reaktion unter Beteiligung von Gittersauerstoff. Ausgehend von einem für eine Reaktion mit ionosorbiertem Sauerstoff charakteristischen Wert nahe 0.5 nähert sich der Exponent mit steigender Temperatur dem für einen Leitfähigkeitsmechanismus unter Beteiligung von Gittersauerstoff erwarteten Wert an, erreicht ihn allerdings bis 440°C nicht. Schon bei Temperaturen ab 400°C kann demnach für WO₃ ein Austausch von Gittersauerstoff mit der Gasatmosphäre stattfinden. Dies wird auch durch die relativ große Steigung der $p(\text{O}_2)$ -Kennlinien bei 400°C bestätigt.

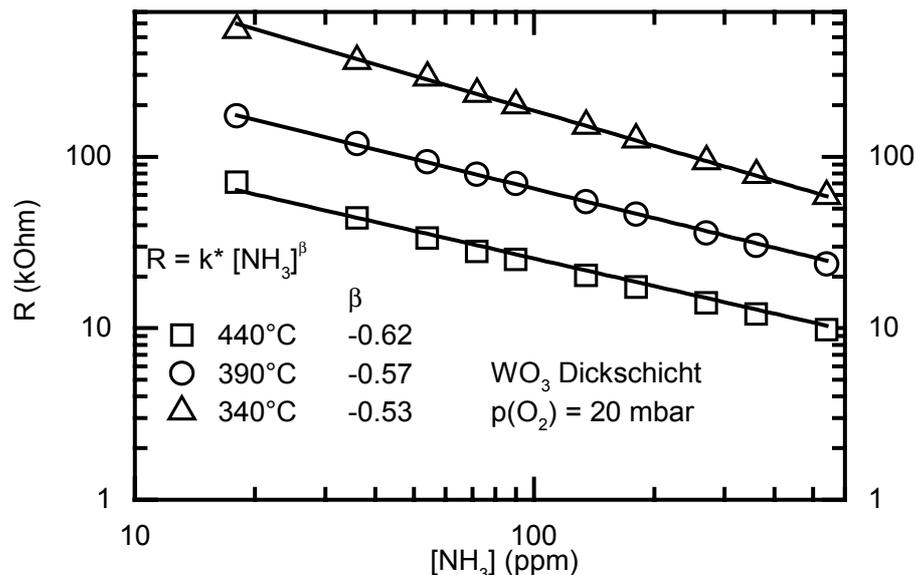


Abb. 5-38 Sensitivität einer WO_3 -Dickschicht auf NH_3 bei verschiedenen Temperaturen.

Die gemessene Abhängigkeit der Leitfähigkeit von $p(\text{O}_2)$ unter Anwesenheit von NH_3 mit Werten für γ zwischen 0.48 und 0.54 stimmt im betrachteten Sauerstoffpartialdruckbereich gut mit dem aus Gl. 5-1 erwarteten Wert von $-1/2$ überein (Abb. 5-39). Die Sensitivitätsmessungen an WO_3 in Abhängigkeit von Ammoniak- und Sauerstoffpartialdruck können also durch einem auf Gl. 5-1 beruhenden Modell gut beschrieben werden.

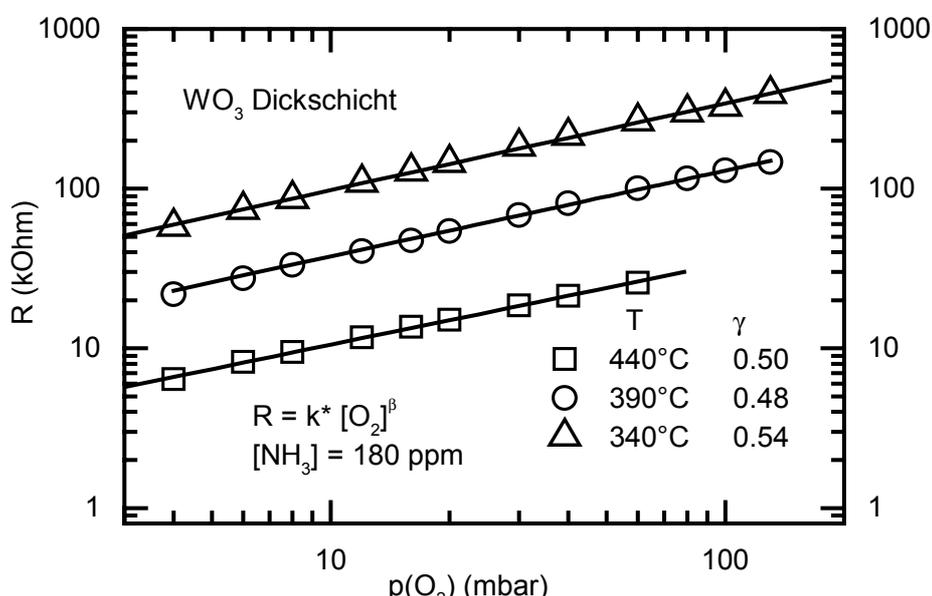


Abb. 5-39 $p(\text{O}_2)$ -Kennlinien einer WO_3 -Dickschicht bei Anwesenheit von 180 ppm NH_3 .

Bisher wurde die NH_3 -Sensitivität nur bei Temperaturen von maximal 440°C untersucht. Wird jedoch die Sensortemperatur weiter erhöht, kann ein Umschlagen der Sensitivität beobachtet werden, d.h. bei Temperaturen über 500°C bis 550°C verursacht NH_3 eine Wider-

standserhöhung (Abb. 5-40). Dies bedeutet, daß die NH₃-Sensitivität nicht mehr durch Gl. 5-1 beschrieben werden kann.

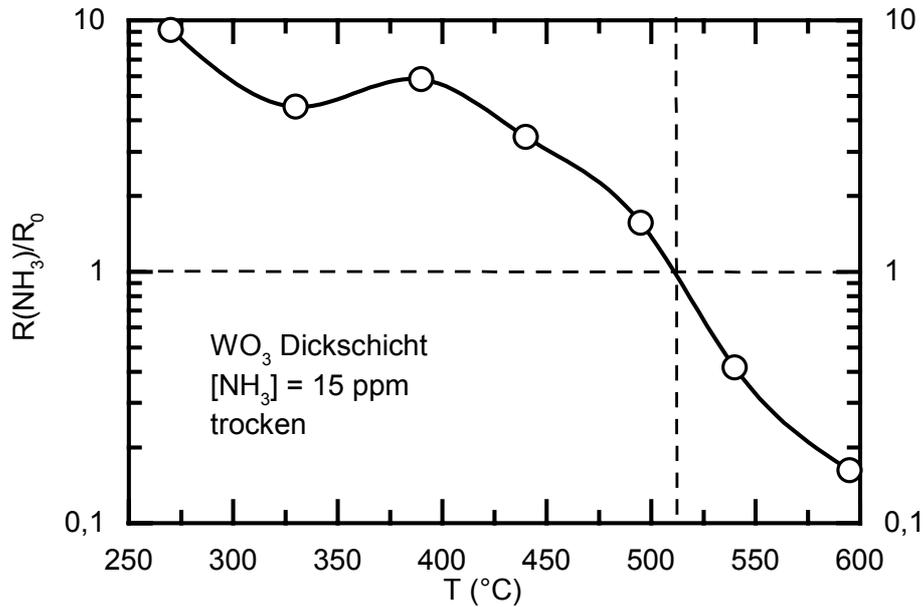


Abb. 5-40 Temperaturabhängigkeit der NH₃-Sensitivität einer WO₃-Dickschicht bei einer NH₃-Konzentration von 15 ppm.

5.3.2 Adsorption von Feuchte

Aufgrund der in der Literatur beschriebenen FTIR-Transmissionsmessungen an WO₃-Dünnschichten [Rou 99] wurde eine gute Nachweisbarkeit von adsorbierter Feuchte auf polykristallinen WO₃-Dickschichten erwartet. Jedoch zeigen die IRES-Spektren der untersuchten Dickschichten in Abb. 5-41 eine sehr geringe Intensität der H₂O(ads)- und OH-Banden, weshalb auf eine weitere Auswertung verzichtet wurde.

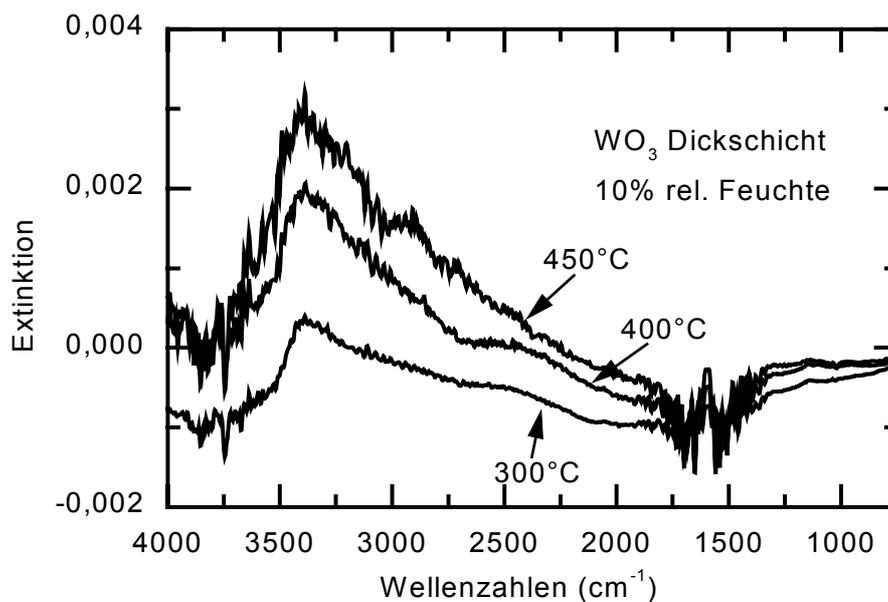


Abb. 5-41 IRES-Spektren der Feuchteadsorption auf einer WO_3 -Dickschicht bei verschiedenen Temperaturen.

Da in den Thermogravimetrieuntersuchungen bei niedrigeren Temperaturen hohe Feuchtebelegungen der WO_3 -Oberflächen nachgewiesen wurden, wurden die WO_3 -Sensoren mit DRIFTS untersucht, da diese Methode im Gegensatz zu IRES Messungen bei Temperaturen unter 200°C erlaubt. In Abb. 5-42 sind DRIFT-Spektren der Feuchteadsorption auf einem WO_3 -Dickschichtsensor in Kubelka-Munk-Einheiten dargestellt. Neben den von molekular adsorbierter Feuchte hervorgerufenen Banden bei 3465 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} findet sich ein von Linien gasförmigen Wassers überlagerter Peak bei um 1630 cm^{-1} .

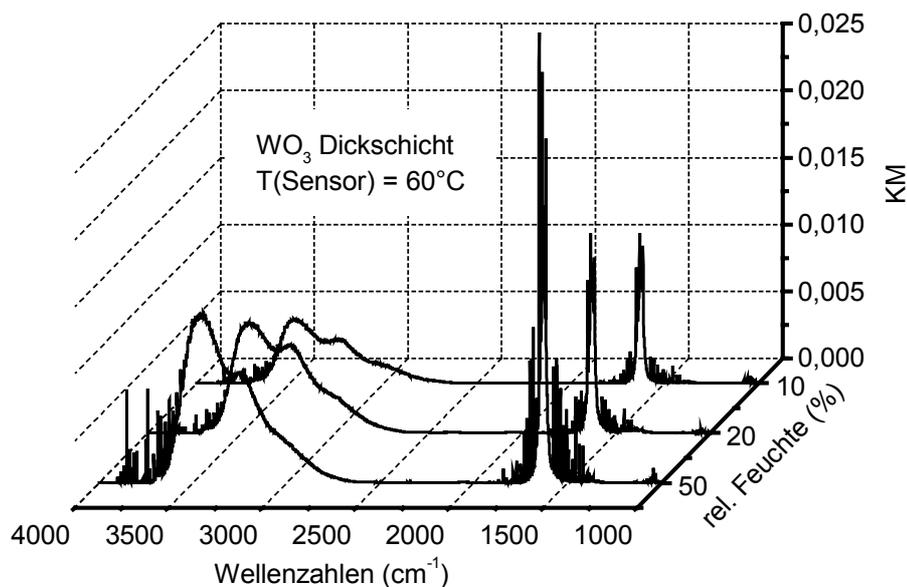


Abb. 5-42 DRIFT-Spektren der Adsorption von Feuchte auf einer WO_3 -Dickschicht in Kubelka-Munk-Darstellung.

Ein Vergleich der obigen Messung bei 50% relativer Feuchte zwischen der Darstellung in Extinktions- und in Kubelka-Munk-Einheiten ist in Abb. 5-43 dargestellt. Zwar ermöglicht die Kubelka-Munk-Darstellung eine verbesserte quantitative Auswertung der DRIFTS-Spektren, allerdings muß, wie hier z.B. zwischen 2500 cm⁻¹ und 2000 cm⁻¹ zu erkennen, mit einem qualitativen Informationsverlust gerechnet werden, da aufgrund der Singularität der Kubelka-Munk-Beziehung (Gl. 3-16) bei $R = 0$ sich bei der Umformung die Genauigkeit der Umrechnung bemerkbar macht.

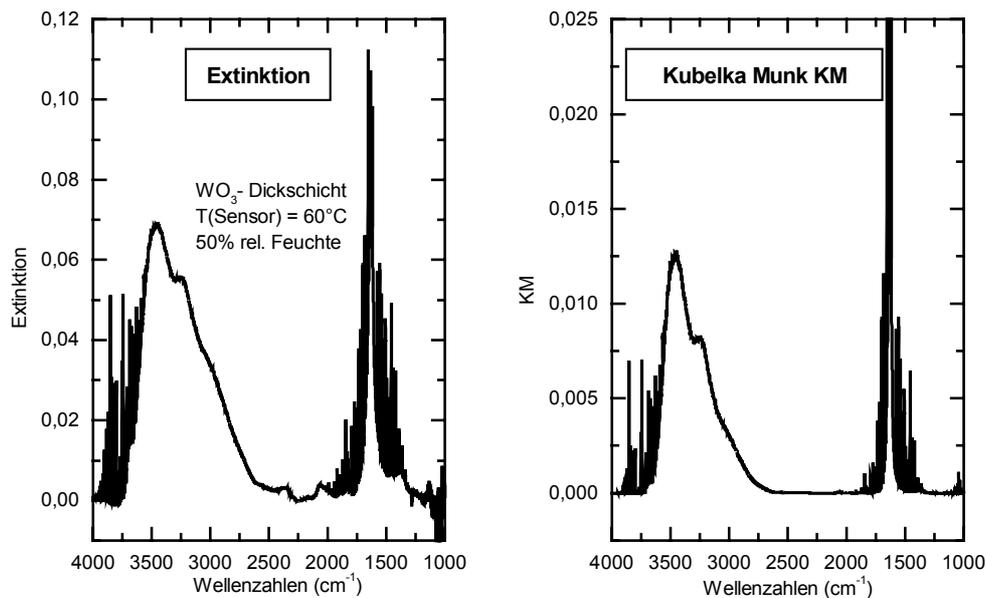


Abb. 5-43 Vergleich eines Spektrums einer WO₃-Schicht bei Beaufschlagung mit 50% relativer Feuchte in Extinktions- und Kubelka-Munk-Darstellung.

Die Temperaturabhängigkeit der bei Zugabe von Feuchte aufgenommenen DRIFTS-Spektren (Abb. 5-44) zeigt einen starken Abfall der Intensität der Banden von physisorbiertem Wasser mit der Temperatur, sodaß diese bei Temperaturen über 350°C verschwindet. Diese Abnahme kann auch erklären, warum bei IRES-Messungen keine auswertbaren Banden der Feuchte-Adsorption erhalten wurden.

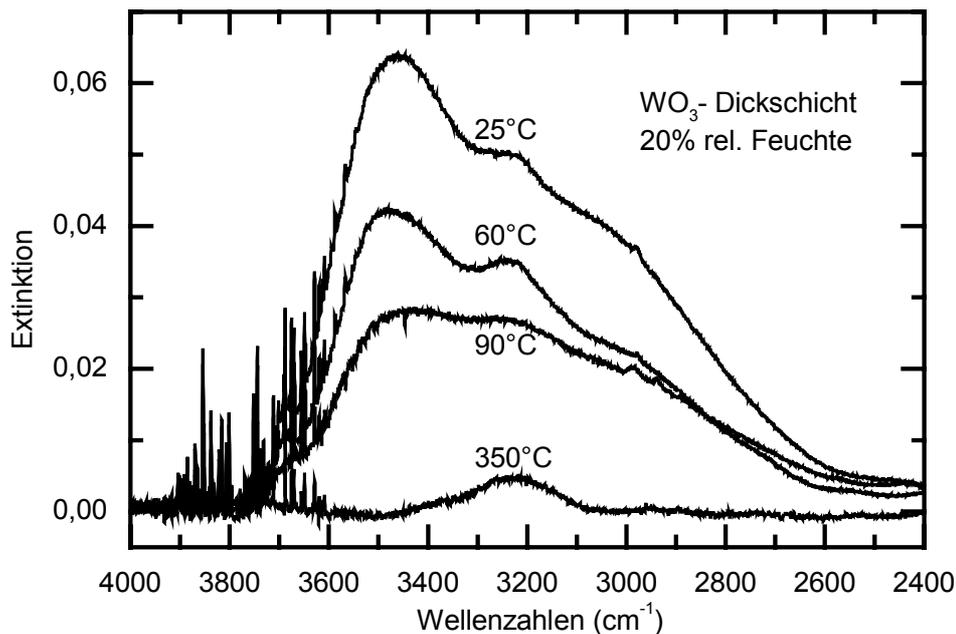


Abb. 5-44 DRIFTS-Spektren einer WO_3 -Dickschicht bei Zugabe von Feuchte bei verschiedenen Temperaturen.

5.3.3 Adsorption von NO_2

Da WO_3 in DeNO_x-Katalysatoren eingesetzt wird, ist die Adsorption von Stickoxiden gut untersucht, jedoch sind die in dieser Anwendung auftretenden Konzentrationen wesentlich höher als die für Gassensoranwendungen interessanten (0.1 – 10 ppm). Jedoch ist die DRIFTS-Spektroskopie nicht in der Lage, bei derart geringen Konzentrationen Adsorbate auf den untersuchten Proben nachzuweisen. Dies wird aus Abb. 5-45 verständlich, da selbst bei 100 ppm NO_2 nur schwache auf Adsorbate zurückzuführende Banden zu sehen sind.

Die Bande bei 1355 cm^{-1} kann der symmetrischen Schwingung von adsorbiertem NO_2 unter Bindung des Stickstoffs an ein Metall-Kation zugeordnet werden [Dav 90], während die Linie bei 1666 cm^{-1} auf kovalent gebundenes NO hinweist, was eine Reduktion des NO_2 voraussetzt. Es konnten keine von adsorbiertem Nitrationen stammende Banden beobachtet werden.

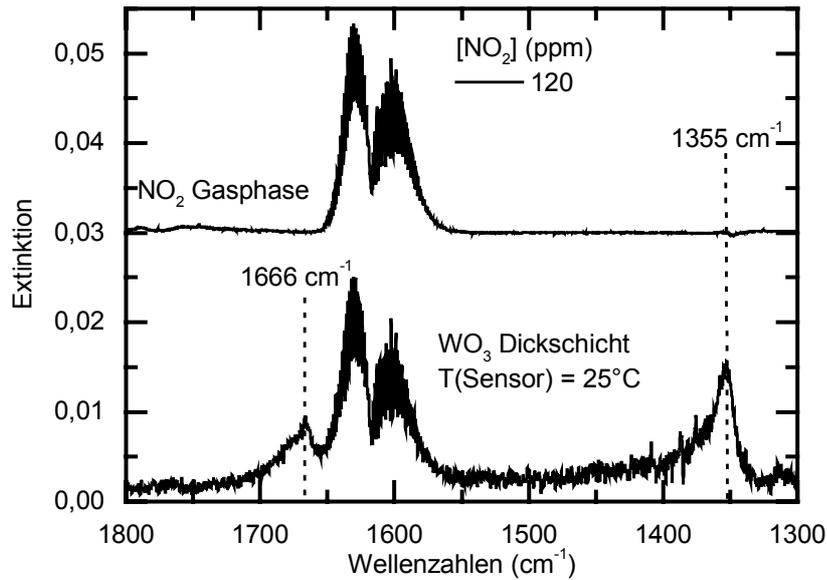


Abb. 5-45 DRIFTS-Spektrum der NO₂-Adsorption auf einer WO₃-Dickschicht. Gleichzeitig ist ein NO₂-Gasphasenspektrum dargestellt.

5.3.4 Adsorption von O₂

Für die in Abb. 5-46 gezeigten Spektren wurde der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ bei verschiedenen Temperaturen von 200 mbar auf 10 mbar gesenkt. Die sehr ausgedehnte Struktur auf den Spektren entspricht einer in Kapitel 2.5.4 beschriebenen X-Bande. Der obere Grenzbereich der X-Bande liegt bei ca. 2000 cm^{-1} , was einer Energie von 0.3 eV entspricht, die aus den Leitfähigkeitsmessungen bestimmte thermische Aktivierungsenergie $E_A = 0.65 - 0.7 \text{ eV}$ ist ähnlich wie bei AlVO₄ im Vergleich deutlich höher. Zusätzliche Banden finden sich bei 1398 cm^{-1} , 1839 cm^{-1} und 2059 cm^{-1} .

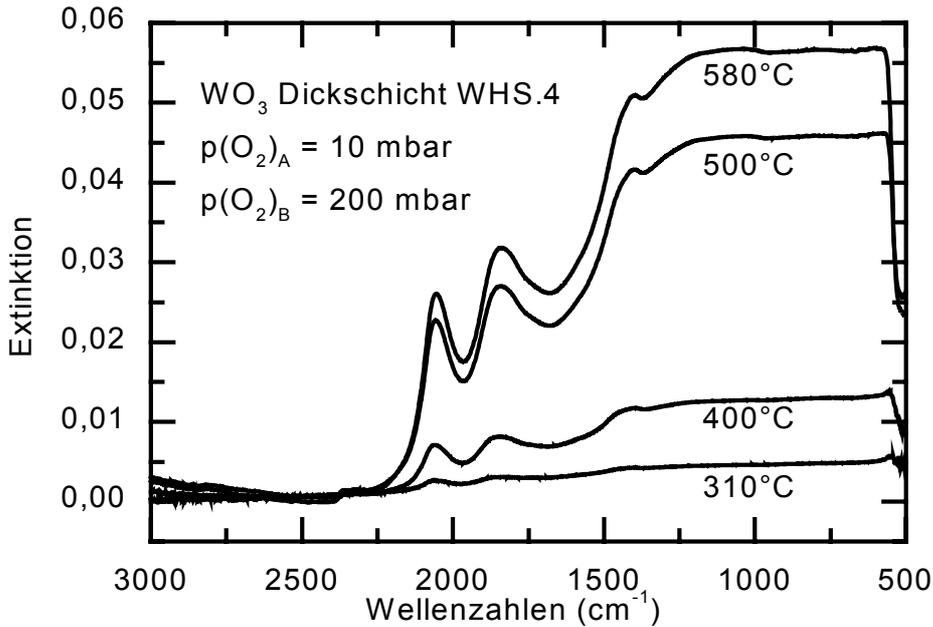


Abb. 5-46 IRES-Spektren einer WO_3 -Dickschicht bei einem $p(O_2)$ -Sprung von 200 mbar auf 10 mbar.

In Abb. 5-47 sind die zeitabhängigen Reaktionen der Leitfähigkeit und der integralen Extinktion der x-Bande auf einen Sprung in $p(O_2)$ von 200 mbar auf 0.01 mbar verglichen. Der ähnliche Verlauf der beiden Größen bestätigt die Annahme einer direkten Korrelation zwischen der Bildung von Sauerstoffleerstellen, d.h. einer Veränderung der Ladungsträgerkonzentration, und dem Auftreten der X-Bande.

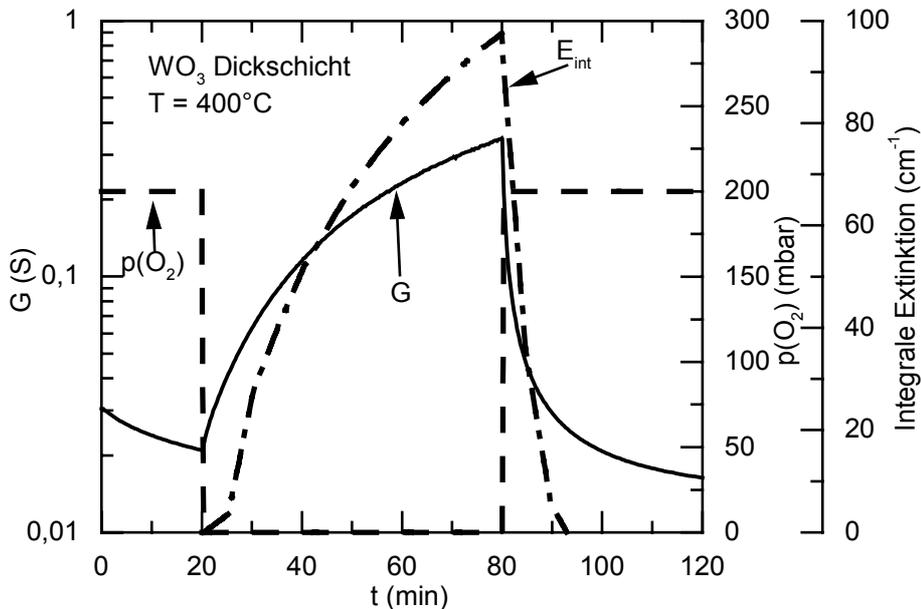


Abb. 5-47 zeitaufgelöste Reaktion der Leitfähigkeit und der X-Bande einer WO_3 -Dickschicht auf einen $p(O_2)$ -Sprung.

Durch Auswertung der integralen Extinktion bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken erhält man in der halblogarithmischen Darstellung lineare Kennlinien (Abb. 5-48), wobei hier als Referenz $p(\text{O}_2) = 20 \text{ mbar}$ verwendet wurde. Die Steigung dieser Kennlinien zeigt in diesem Fall nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Man erhält für die in Gl. 6-6 definierte Steigung k Werte von ca. 50. Sie ist damit wesentlich größer als der für AlVO_4 bestimmte Wert von $k = 7$.

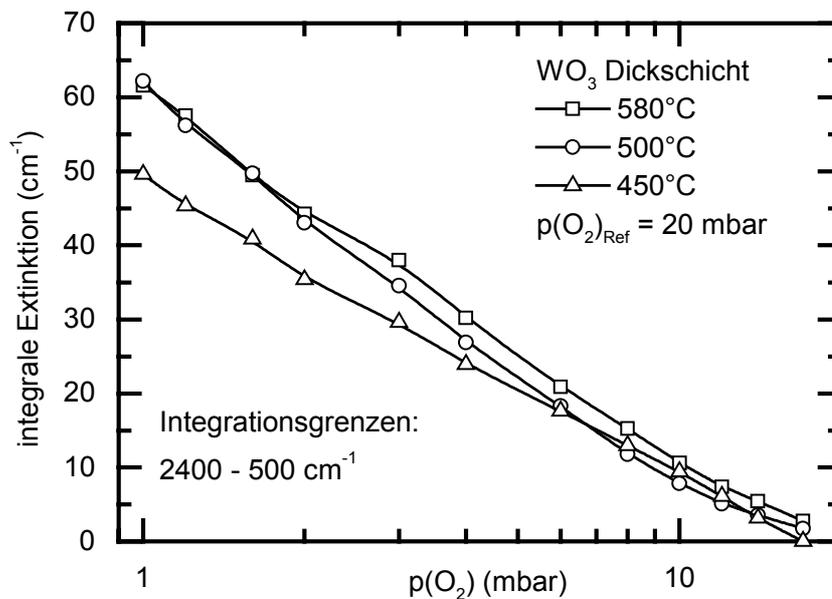


Abb. 5-48 Abhängigkeit der integralen Extinktion der X-Bande einer WO_3 -Dickschicht von $p(\text{O}_2)$ bei verschiedenen Temperaturen.

Die Intensität der X-Bande wird nicht nur durch den Sauerstoffpartialdruck, sondern auch durch die Sensortemperatur beeinflusst. Die bei einem $p(\text{O}_2)$ -Sprung von 200 mbar auf 10 mbar beobachtete integrale Extinktion der X-Bande steigt mit der Temperatur von Werten um 10 cm^{-1} bei 300°C auf ca. 100 cm^{-1} bei 600°C (Abb. 5-49). Dies bedeutet, daß die Zahl der ionisierten Sauerstoffleerstellen mit der Temperatur erhöht. Eine Bestätigung hierfür liefert die Tatsache, daß sich die Leitfähigkeit durch den $p(\text{O}_2)$ -Sprung in ähnlichem Maße ändert wie die integrale Extinktion.

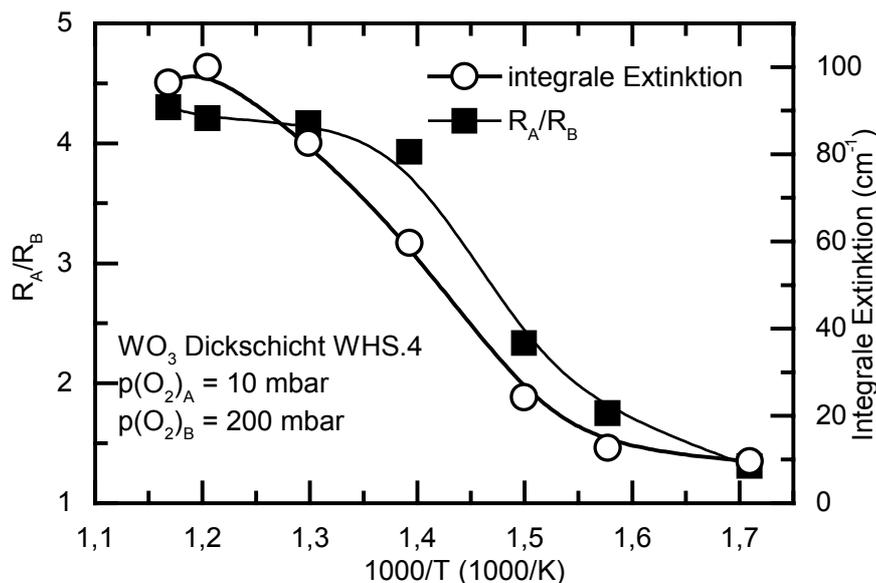


Abb. 5-49 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsänderung und der integralen Extinktion der X-Bande einer WO_3 -Dickschicht bei einem $p(\text{O}_2)$ -Sprung von 10 mbar auf 200 mbar.

5.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Messungen an WO_3

Die an den WO_3 -Dickschichten beobachteten Steigungen m der $p(\text{O}_2)$ -Kennlinien sind durchweg kleiner als der meist in der Literatur postulierte Wert $m = 4$, der sich für einfach geladene Sauerstoffleerstellen $\text{V}_\text{O}^\bullet$ ergibt. Eine mögliche Erklärung ist ein ionischer Anteil an der Leitung, der durch Verunreinigungen entstehen kann. Die beobachteten Aktivierungsenergien von 0.6 eV bis 0.7 eV stimmen hingegen gut mit Literaturwerten überein.

Im Gegensatz zu AlVO_4 bewirken sowohl NO als auch NO_2 bei WO_3 -Schichten eine Erhöhung des elektrischen Widerstands, wobei die Sensitivitäten deutlich über den mit AlVO_4 erzielten liegen ($S(10 \text{ ppm NO}) \approx 10$, $S(10 \text{ ppm NO}_2) \approx 100$). Außerdem kommt es bei höheren NO_x -Konzentrationen (je nach Temperatur schon bei NO_2 -Konzentrationen unter 100 ppm) zu Sättigungseffekten mit sehr langen Abklingzeiten, was auf eine starke Adsorption mit partiellem Ladungstransfer als sensitiven Mechanismus hinweist. Für NO_2 ist dies über Gl. 3-15 zu verstehen, bei der Adsorption von NO würde man wegen des Transfers negativer Ladungen in den Festkörper eine Erhöhung der Leitfähigkeit erwarten. Durch Zugabe von reduzierenden Gasen erhöht sich zum einen die Sensitivität auf Stickoxide, zum anderen verringern sich die Abklingzeiten wesentlich. Während die erhöhte Sensitivität durch eine verstärkte Bildung von Sauerstoffdefekten an der Oberfläche und der damit gesteigerten Zahl an als Adsorptionsplätzen für NO und NO_2 dienenden Metallionen mit erhöhter Valenz erklärt werden kann, ist das schnellere Abklingen auf die Reduktion adsorbierter Stickoxide durch die Kohlenwasserstoffe zurückzuführen.

Die bei Temperaturen unter 450°C gemessenen Ammoniak-Sensitivitäten mit Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit lassen sich gut über eine Reaktion des adsorbierten NH₃ mit ionosorbierten Sauerstoff oder Oberflächen-Gittersauerstoff nach Gl. 6-1 beschreiben. Bei Temperaturen über 500°C schlägt die Sensitivität um, d.h. NH₃ bewirkt eine Verringerung der Leitfähigkeit.

In IRES-Messungen wurden bei Temperaturen > 300°C nur sehr schwache Signale im Bereich der OH-Schwingungen beobachtet, weshalb die Feuchteadsorption bei kleineren Temperaturen mit DRIFTS untersucht wurde. Zwischen Raumtemperatur und 300°C wurde molekular adsorbiertes Wasser beobachtet, jedoch keine Banden von OH-Gruppen.

6 Anwendung der Sensoren: Luftgüteaueswertesystem für Kfz-Innenräume

6.1 Zielsetzung und Anforderungen an eine Kfz-Lüftungssteuerung

Zum Schutz der Fahrzeuginsassen vor Geruchsbelästigungen sollte für zukünftige Lüftungsanlagen ein Luftgütesensor entwickelt werden. Das Signal dieses Sensors wird zur Steuerung der Frischluftzufuhr verwendet. Dabei soll bei sauberer Umgebungsluft frische Luft in den Fahrgastraum geleitet werden. Wird hingegen eine Belastung der Atmosphäre z.B. durch Abgase von Benzin- und Dieselfahrzeugen detektiert, schaltet die Anlage auf Umluftbetrieb, um so die Geruchsbelastungen zu minimieren. Der Gassensor wird zu diesem Zweck im Motorraum nahe dem Ventilator der Klimaanlage eingebaut, sodaß ein schneller Luftaustausch gewährleistet ist. Allerdings ist der Sensor hier auch starken Schwankungen in der Gaseschwindigkeit ausgesetzt, weshalb eine schnelle Regelung der Sensortemperatur nötig ist. Die Anforderungen an eine entsprechende Sensorik sind hoch: Neben der zum Nachweis der im Straßenverkehr auftretenden Luftgüteveränderungen notwendigen schnellen Ansprechzeit kleiner 0.5 sec wird eine Lebensdauer von 10 Jahren in der Automobilindustrie gefordert. Die Einhaltung dieser Ansprüche wird durch die starke Belastung des Sensors durch Staub, Ruß, Feuchtigkeit und Temperaturschwankungen von -40°C bis 110°C erschwert.

Da die zur Geruchsbelästigung beitragenden Anteile der Abgase von Kraftfahrzeugen ein komplexes und variierendes Gasgemisch darstellen, werden die in den meisten Fällen gleichzeitig auftretenden Gase CO für die Abgase von Benzinmotoren und NO für Dieselmotoren als Zielgase für Kfz-Luftgütesensoren angegeben [Die 96]. Die im Straßenverkehr gemessenen Konzentrationen liegen für Stickoxide zwischen einigen 10 ppb in sehr sauberer Luft und 1 ppm im Berufsverkehr der Ballungszentren, bzw. zwischen einigen 100 ppb und 50 ppm für CO [TÜV 90]. Neben diesen Gasen muß mit einer Vielzahl anderer Komponenten gerechnet werden, die in den auftretenden Konzentrationen weniger giftig sein können, dafür jedoch die Hauptursache für die Geruchsbelastung darstellen. Zu dieser Gruppe zählen vor allem höhere Kohlenwasserstoff-Verbindungen aus dem Verbrennungsprozess, aber auch Schwefelwasserstoff aus dem 3-Wege-Kat und Ammoniak aus landwirtschaftlichen Quellen sowie Alkohole aus der Scheibenwaschanlage.

Neben den genannten Voraussetzungen und Anforderungen muß sich eine Neuentwicklung natürlich von schon bestehenden Systemen in Qualität und Preis unterscheiden. Da bis dahin erhältliche Anlagen mit zwei Sensoren ausgestattet waren, wurde hier der Betrieb mit nur einem Gassensor angestrebt, was durch verbesserte Sensoreigenschaften und eine neuentwickelte Elektronik realisiert wurde.

6.2 Aufbau eines gassensorgesteuerten Lüftungssystems

Der Aufbau des von Siemens ZT MS 2 entwickelten Prototypen ist in Abb. 6-1 schematisch dargestellt. Neben der oben schon erwähnten Temperaturregelung enthält das Gerät eine Schaltung zur Auswertung des Sensorsignals, einen Microcontroller, der aus den Sensordaten die Signale zur Steuerung des Luftstroms ableitet, sowie einen Treiber zur Signalanpassungen an die Boardelektronik.

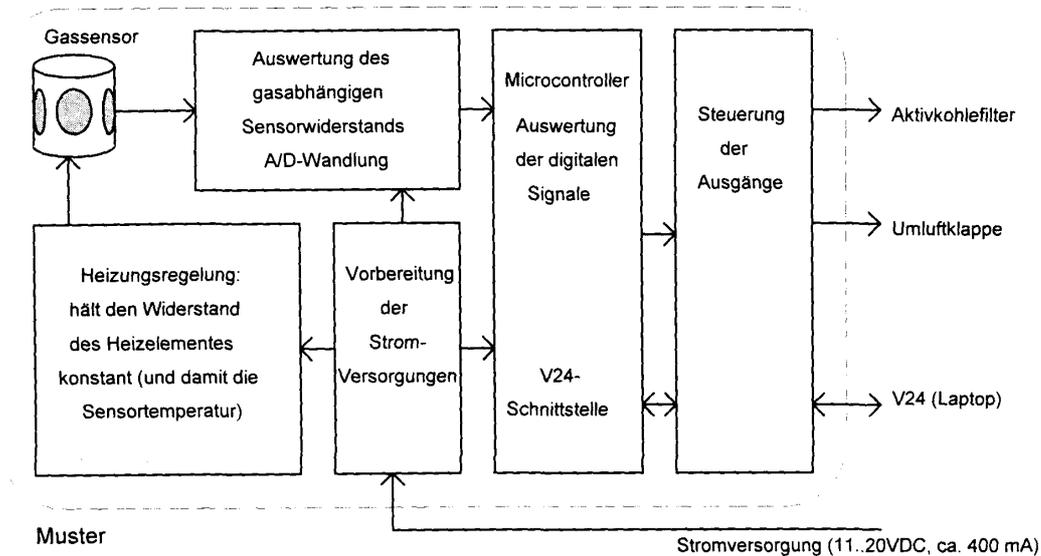


Abb. 6-1 Blockschaltbild des gassensorgesteuerten Lüftungssystems

Um schnelle ($< 1\text{sec}$) sowie langsamere ($< 1\text{min}$) Änderungen von langfristigen Sensordriften unterscheiden zu können, ist in der Microcontrollersteuerung eine Auswertung mit drei verschiedenen Zeitkonstanten verwirklicht worden. Die Datenerfassung erfolgte über einen Laptop mit 12-Bit A/D-Wandler. Um eine möglichst gute Auflösung zu erreichen, wurde der eingelesene Widerstandsbereich bei Einbau eines Sensors angepaßt, sodaß die Absolutwerte des Signals in den nachfolgend gezeigten Messungen für verschiedene Sensoren nicht untereinander vergleichbar sind.

Die Ansteuerung des Gassensors erfolgt durch eine Meßschaltung, in der der elektrische Widerstand des Gassensors die Frequenz eines Oszillators bestimmt (Abb. 6-2). Diese Anordnung hat den Vorteil, daß trotz der relativ geringen Meßspannung von 0.5 V und der damit verbundenen geringen Meßströme die Auswertung besonders störungssicher ist [Bau 98].

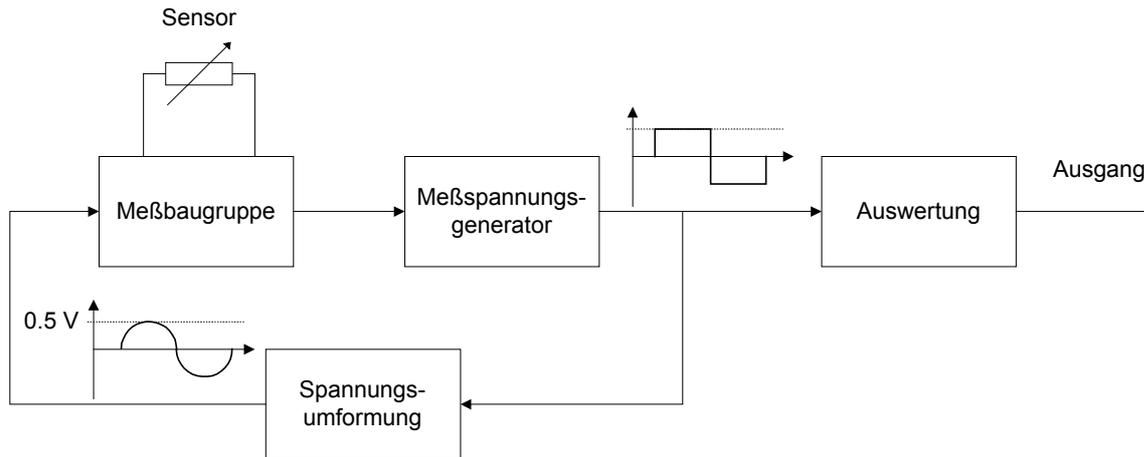


Abb. 6-2 Meßschaltung zur Ansteuerung des Gassensors. Der Sensorwiderstand bestimmt die Frequenz eines Oszillators, sodaß die Frequenz als Signal verwendet werden kann.

Um den Sensor vor der Verschmutzung durch Staub, Ruß und Aerosole zu schützen, wurde dieser mit einer Kappe versehen, die eine Teflonmembran (Fa. Gore) mit einer mittleren Porengröße von $5\ \mu\text{m}$ beinhaltet, sodaß bei ausreichendem Schutz vor Partikeln ein hinreichend schneller Gasaustausch gewährleistet ist. Zwar wird die Ansprechzeit des Sensors durch diese Kappe verschlechtert, jedoch werden gleichzeitig durch die stark schwankenden Gasgeschwindigkeiten hervorgerufene Effekte wie Temperaturänderungen unterdrückt.

Um einen direkten Vergleich der Leistungsfähigkeit zu kommerziellen Geräten zu erhalten, wurden in das Versuchsfahrzeug (Mercedes C190) jeweils ein System der Firma Paragon und der Firma Rump eingebaut, wobei deren Ausgangsdaten ebenfalls aufgezeichnet wurden.

6.3 Ergebnisse der Testfahrten

Folgende bei den Testfahrten gewonnene Daten sind in den Graphiken als Funktion der Zeit aufgetragen:

- Das Ausgangssignal der Sensorelektronik, das in willkürlichen Einheiten zur Leitfähigkeit des Sensors proportional ist.
- Das zur Steuerung der Luftklappe verwendete Schaltsignal der von Siemens entwickelten Einheit im Vergleich mit den Schaltsignalen der kommerziellen Geräte. Der jeweils höhere Wert dieses binären Signals entspricht der Ansteuerung, d.h. Öffnung der Luftklappe.
- Zusätzlich wurden signifikante beobachtete Verkehrssituationen durch senkrechte punktierte Linien markiert, sodaß die unterschiedlichen Sensorreaktionen z.B. auf Diesel- und Ottomotoren beurteilt werden können.
- Als Maßstab für die qualitative Beurteilung der Systeme ist das Tastverhältnis TV angegeben, das das Verhältnis von Öffnungszeit der Klappe zur Gesamtmesszeit prozentual angibt. Daneben gibt die Zahl der Schaltvorgänge SV Aufschluß über die Ansprechzeit des Systems.

Die Suche nach geeigneten Sensoren für die Bestimmung der Kfz-Luftgüte war Ausgangspunkt für die Entwicklung von Gassensoren mit AlVO_4 als sensitivem Material. Aufgrund seiner relativ hohen Sensitivität auf Stickoxide ist es zur Erkennung der bisher schwer detektierbaren, aber die Luftqualität stark belastenden Dieselaabgase geeignet.

Das Signal eines in das oben beschriebene System integrierten AlVO_4 -Dickschichtensors im Straßenverkehr ist in Abb. 6-3 dargestellt. Um eine klare Darstellung zu ermöglichen, wurde eine Messung mit verhältnismäßig wenig Schaltereignissen ausgewählt, die trotzdem die typischen Merkmale erkennen läßt. Die Reaktion des Sensors auf benzinbetriebene Fahrzeuge ist sehr gut, sodaß das Siemens-System diese teilweise schon vor den kommerziellen Geräten erkennt. Der Sensor antwortet allerdings so schlecht auf Dieselaabgase, daß diese nur sehr unzuverlässig zu einer Ansteuerung der Luftklappe führen.

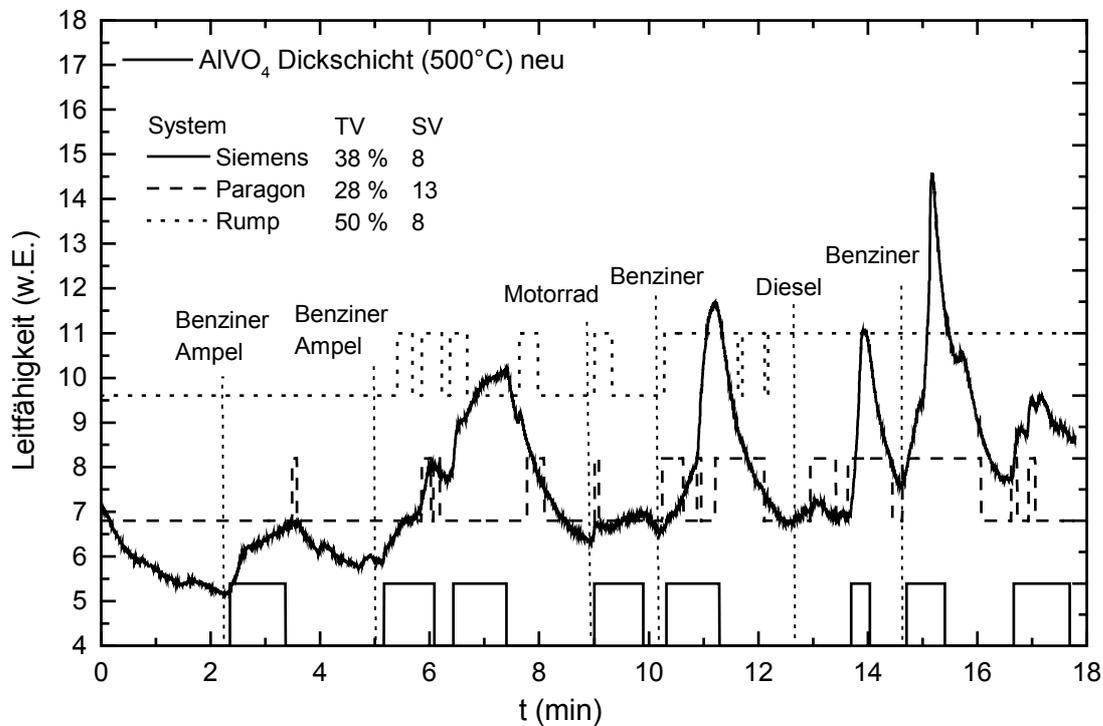


Abb. 6-3 Auswertung einer Stadtfahrt mit einem AlVO_4 -Sensor. Der Sensor reagiert gut auf Ottomotoren, während die Abgase von Dieselfahrzeugen nur schlecht erkannt werden.

Wie aus Abb. 6-4 ersichtlich, fallen die Signale eines WO_3 -Sensors im Gegensatz zu den mit AlVO_4 -Sensoren erzielten Meßergebnissen auf Dieselaabgase deutlich stärker aus als die auf Abgase von Benzinmotoren. Die maximal beobachteten Leitfähigkeitsänderungen liegen bei einem Faktor von etwa 2, die zeitlichen Änderungen erreichen Werte von 20 %/sec, sodaß bei der geforderten Auflösung von 0.5 sec mit Signaländerungen von bis zu 10 % zu rechnen ist, die problemlos ausgewertet werden können. Nach zwei Monaten Betriebszeit zeigt der Sensor etwas kleinere Signale, das Steuersignal hat trotzdem eine den kommerziellen Systemen vergleichbare Qualität (Abb. 6-5).

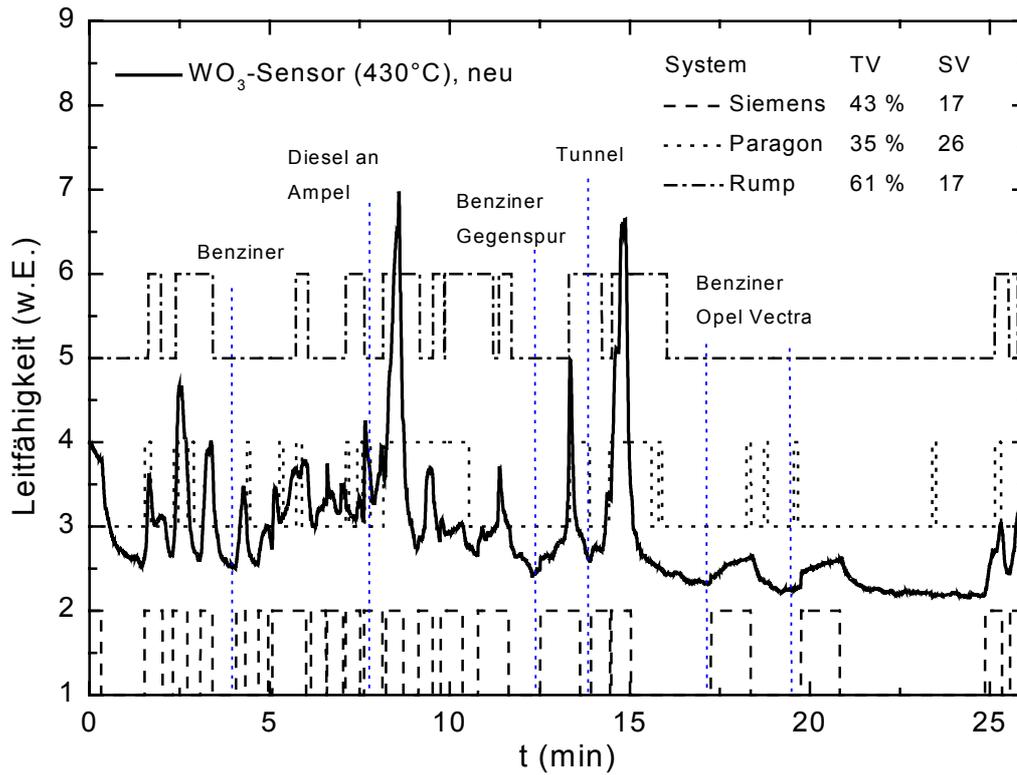


Abb. 6-4 Auswertung einer Stadtfahrt mit einem WO_3 -Sensor. Die Sensorantwort auf Dieselabgase ist deutlich höher als die auf Abgase von Benzinmotoren.

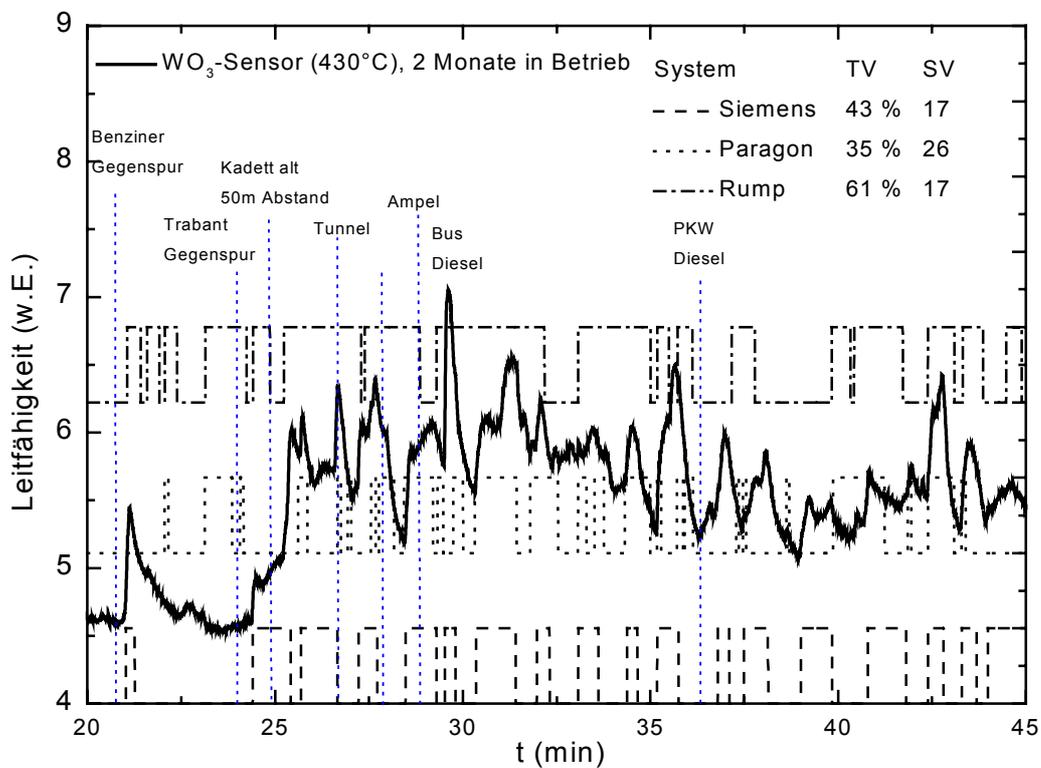


Abb. 6-5 Testfahrt mit dem in Abb. 6.3 verwendeten Sensor nach zwei Monaten Betriebsdauer. Trotz kleinerer Signalhübe werden Luftbelastungen zuverlässig erkannt.

Im Vergleich zu den AlVO_4 - und WO_3 -Sensoren konnten mit den Ga_2O_3 -Sensoren Luftbelastungen im Straßenverkehr nur in Einzelfällen erkannt werden (Abb. 6-6). Insbesondere Dieseldabgase riefen keine Sensorantwort hervor. Dies deckt sich mit der Annahme von Stickoxiden als für den Verbrennungsprozess in Dieselmotoren charakteristische Gase, da im Labor die Sensitivität von Ga_2O_3 -Sensoren auf Stickoxide vernachlässigbar klein ist. Warum jedoch die von Benzinmotoren emittierten Kohlenwasserstoffe und ebenfalls entstehendes CO keine ausreichenden Signale bewirken, ist unklar. Möglicherweise ist die von den im Labor getesteten Gasen abweichende Zusammensetzung von verschiedenen im Straßenverkehr entstehenden Kohlenwasserstoffen dafür verantwortlich, da z.B. aromatische und zyklische Kohlenwasserstoffe nicht zu Labormessungen zur Verfügung standen.

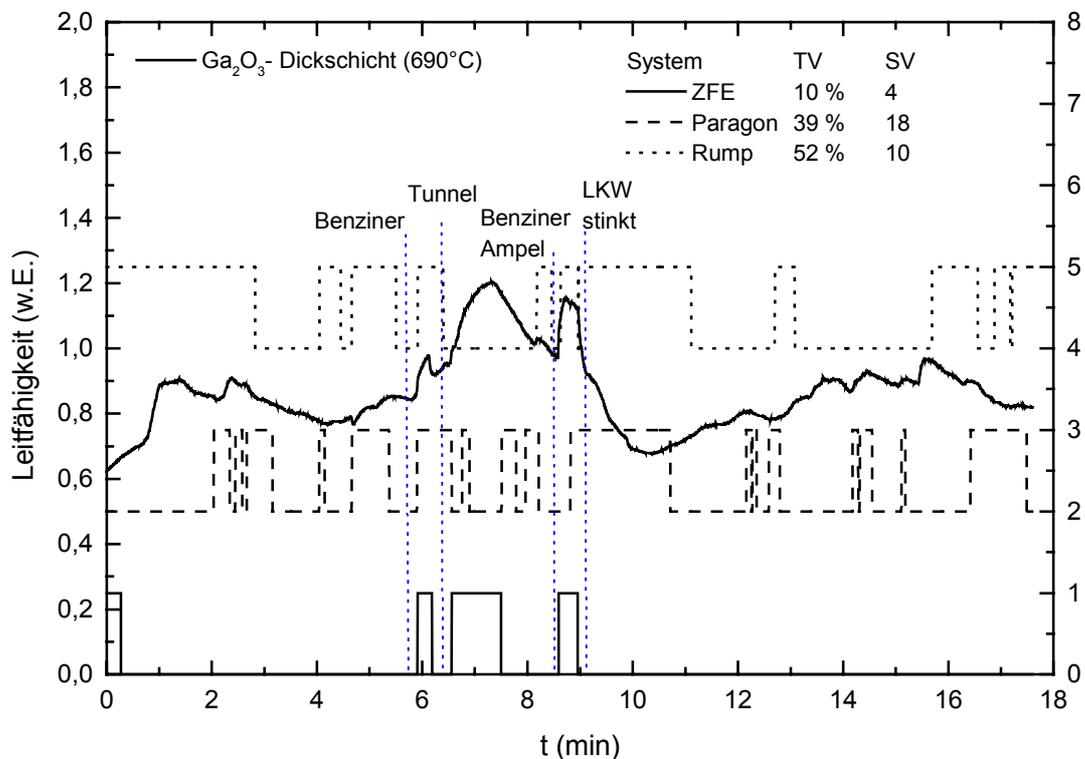


Abb. 6-6 Testfahrt mit einem Ga_2O_3 -Dickschichtsensor. Im Vergleich zu den AlVO_4 - und WO_3 -Sensoren sind die Sensorreaktionen im Straßenverkehr sehr gering, sodaß keine effektive Steuerung der Luftklappe möglich ist.

6.4 Zusammenfassung der Sensortests zur Luftgüteüberwachung im Kfz

Die in den vorangehenden Kapiteln untersuchten gassensitiven Materialien AlVO_3 , WO_3 und Ga_2O_3 wurden auf ihre Einsetzbarkeit als Luftgütesensor im Straßenverkehr getestet. Mit Sensoren auf Basis von AlVO_4 - und WO_3 -Dickschichten wurden Geruchsbelastungen zuverlässig detektiert, sodaß mit einem Gassensor die Signalqualität von kommerziellen Zweisensoren erreicht wurde. Die Signale der Ga_2O_3 -Sensoren waren hingegen zu schwach, um

zur Steuerung einer Lüftungsanlage eingesetzt zu werden. Die Stabilität des Systems wurde über mehrere Monate beobachtet, wobei trotz einer Abschwächung des Sensorsignals die Qualität der Schaltsignale erhalten blieb.

Das Verhalten der Sensoren im Straßenverkehr steht in Korrelation zu den Labormessungen, wenn Stickoxide und ungesättigte Kohlenwasserstoffe als vorrangig detektierte Gase angenommen werden. Hier wiesen die WO_3 -Schichten die höchsten Sensitivitäten in den Messungen in synthetischen Gasgemischen auf, wobei die NO_x -Sensitivität im Vergleich zu AlVO_4 gegenüber der Empfindlichkeit auf Kohlenwasserstoffe stark erhöht ist. Dies spiegelt sich in der guten Detektion von Dieselabgasen wieder. Da Ga_2O_3 eine vernachlässigbar geringe Sensitivität auf Stickoxide besitzt, kommt als alternatives Zielgas CO in Frage. Aus diesem Grund wurde die Betriebstemperatur des Sensors auf eine maximale CO-Sensitivität abgestimmt, mit dem Nachteil, daß die Reaktionszeit und Sensorwiderstand relativ hoch sind. Auch unter optimalen Umständen erwies sich Ga_2O_3 als für diese Anwendung ungeeignetes Sensormaterial.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die für die gassensitiven Eigenschaften von Metalloxiden verantwortlichen Adsorptionsphänomene und Oberflächenreaktionen unter den Einsatzbedingungen der resistiven Gassensoren zu untersuchen. Als geeignete Verfahren, die an den Gassensoren ohne Modifizierung der Proben angewendet werden können, wurden Infrarot-Emissions-Spektroskopie (IRES) und Diffuse-Reflektions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (DRIFTS) gewählt. Als gassensitive Materialien kamen AlVO_4 , Ga_2O_3 und WO_3 in Form von gesputterten Dünnschichten und als aus polykristallinen Pulvern im Siebdruckverfahren aufgebraute Dickschichten zum Einsatz. Während die Ga_2O_3 - und WO_3 -Sensoren aus handelsüblichen Grundmaterialien hergestellt wurden, standen für AlVO_4 keine käuflichen Proben zur Verfügung. Deshalb wurden polykristalline Pulver verwendet, die in einem von der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München in Zusammenarbeit mit der Siemens AG entwickelten Verfahren hergestellt wurden. Aus den so erhaltenen Pulvern wurden erstmals Gassensoren auf der Basis von AlVO_4 -Dickschichten aufgebaut, wobei durch Einsatz verschiedener Varianten dieser Pulver, die sich durch Dotierungen, veränderte effektive Oberflächen und Darstellungsparameter voneinander unterscheiden, die gassensitiven Eigenschaften optimiert wurden. Zusätzlich konnten die Parameter für die Abscheidung von AlVO_4 -Filme durch reaktives Sputtern aus einem metallischen Mischtarget so ermittelt werden, daß die kontrollierte Herstellung stöchiometrisch reiner AlVO_4 -Dünnschichten möglich war. Die sensitiven Schichten wurden mit verschiedenen Analyseverfahren auf die Gassensitivität beeinflussende Größen wie Zusammensetzung, Korngröße und Morphologie untersucht, um eine bessere Interpretation der nachfolgenden Leitfähigkeits- und Infrarotmessungen zu ermöglichen.

An den so hergestellten Sensoren wurden folgende Experimenten durchgeführt:

- Reine Leitfähigkeitsmessungen während der Beaufschlagung der Proben mit unterschiedlichen Gasgemischen, wobei die materialspezifischen Größen thermische Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit und Steigung der Sauerstoffkennlinien sowie Sensitivitäten auf anwendungsrelevante Gase bestimmt wurden, um einen Vergleich zu früheren Arbeiten zu schaffen und die Qualität der Gassensoren zu bestimmen.
- Die gleichzeitige Aufnahme der IR-Spektren und der Leitfähigkeit bei wechselnden Gaszusammensetzungen soll Aufschluß über die der Gassensitivität zugrundeliegenden Adsorptionsphänomene und Oberflächenreaktionen geben, wobei versucht wurde, Korrelationen zwischen den aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Daten und den Ergebnissen der Infrarotspektroskopie zu ermitteln.
- Einsatz der Sensoren in einem Kraftfahrzeug zur Überwachung und Steuerung der Frischluftzufuhr in den Fahrgastraum. Die Tauglichkeit der Sensoren für diese Anwendung wurde an der Zuverlässigkeit der Detektion von für den Straßenverkehr typischen Geruchsbelästigungen beurteilt.

Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der untersuchten Metalloxide und den daraus resultierenden differierenden Gassensitivitäten konnten nicht für jedes sensitive Schicht mit allen verwendeten Gaszusammensetzungen auswertbare Infrarotspektren erhalten werden. Deshalb werden die Ergebnisse nach den Metalloxiden untergliedert dargestellt; bei Messungen, die mit denen an einem anderen sensitiven Material vergleichbar sind, wird ein Bezug bei der Beschreibung der jeweiligen Messung und in der Zusammenfassung der Ergebnisse hergestellt.

- Ga_2O_3

An Ga_2O_3 -Dickschichten wurden durch IRES auf durch die Adsorption von Feuchte, H_2 und verschiedener organischer Gase verursachte Banden beobachtet. Mit Hilfe dieser Spektren konnte ein Modell für den Einfluß von Feuchte auf die elektrische Leitfähigkeit spektroskopisch belegt werden. Der wesentliche Einfluß der Feuchte auf die bei der Adsorption entstehenden Oberflächenspezies und damit auf die Sensitivität gegenüber Wasserstoff und organischen Gasen konnte ebenfalls nachgewiesen werden.

- AlVO_4

Durch Variation der Herstellungsparameter wurde für die Detektion von Stickoxiden optimierte Sputterschichten und siebgedruckte Dickschichten erhalten. Die mit diesen Sensoren gemessenen Sensitivitäten auf NO_x übertreffen die in vorangegangenen Arbeiten veröffentlichten Werte.

In den IRES-Spektren trat durch Veränderung des Sauerstoff-Partialdrucks $p(\text{O}_2)$ eine über 1000 cm^{-1} breite, intensive Bande auf, deren Stärke mit der Größe der $p(\text{O}_2)$ -Differenz korreliert ist. Diese Bande wird durch Anregungen ionisierter Sauerstoffdefekte hervorgerufen und steht damit in direktem Bezug zur Konzentration freier Ladungsträger. Dieses Phänomen eröffnet die Möglichkeit, die Veränderung der Zahl der Sauerstoffvakanz und damit der verfügbaren Elektronen an einem Gassensor parallel zu Leitfähigkeitsmessungen zu verfolgen.

Die Adsorption von Feuchte ließ sich nur an auf TiO_2 geträgertem AlVO_4 erfolgreich mit IRES beobachten, was mit der zu reinem AlVO_4 deutlich größeren effektiven Oberfläche zu begründen ist. Im Gegensatz zu Ga_2O_3 fand sich neben molekularem Wasser nur eine, einfach gebundenen Hydroxylgruppen zugeordnete Bande. Eine Messung der Sensitivität war aufgrund der extrem niedrigen Leitfähigkeit nicht möglich.

- WO_3

Als anwendungsrelevante Zielgase für WO_3 -Sensoren wurden NO , NO_2 und NH_3 untersucht. Die gegenüber AlVO_4 inverse Reaktion der Leitfähigkeit auf NO_2 konnte aufgrund der Leitfähigkeitsmessungen einem anderen sensitiven Mechanismus zugeordnet werden, eine spektroskopische Bestätigung hierfür war jedoch aufgrund fehlender Signale in den IRES-Spektren nicht möglich. Auch die NH_3 -Sensitivität ließ sich für Temperaturen unter 500°C

gut über ein auf einer einfachen Summgleichung beruhendes Modell beschreiben, jedoch ohne daß dies durch die Ergebnisse der Infrarotmessungen gestützt werden konnte.

Durch die Variation von $p(\text{O}_2)$ zeigten sich in den IRES-Spektren den bei AlVO_4 beobachteten Banden ähnliche, sehr ausgedehnte Strukturen, die ebenfalls eine eindeutige Verknüpfung mit der Sauerstoffkonzentration zuließen. Die Intensität ändert sich hier allerdings wesentlich stärker mit $p(\text{O}_2)$ als bei AlVO_4 , obwohl die Steigung der $p(\text{O}_2)$ -Kennlinien von WO_3 geringer ist als die von AlVO_4 .

Die IRES-Messungen brachten bei der Adsorption von Feuchte nur sehr schwache Peaks, die nicht sinnvoll auswertbar waren. Deshalb wurden DRIFT-Spektren aufgenommen, die molekular adsorbiertem Wasser zugeordnete Banden aufweisen, die mit steigender Temperatur an Intensität verlieren und ab 350°C nicht mehr nachweisbar sind. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 60°C bis 500°C konnten an WO_3 keine OH-Banden beobachtet werden. Trotzdem hat die Luftfeuchte starken Einfluß auf die gassensitiven Eigenschaften der WO_3 -Schichten, sodaß nicht von einem inhärenten Zusammenhang zwischen Gassensitivität und im Infraroten beobachteten Adsorbaten ausgegangen werden kann. Diese Aussage wird dadurch bekräftigt, daß schon geringe Konzentrationen von NO_2 unter einem ppm die Leitfähigkeit um eine Größenordnung ändern können, adsorbiertes NO_2 im IRES-Spektrum hingegen erst bei um drei Größenordnungen höheren Konzentrationen nachweisbar war, wo die Sensitivität schon weit in einem nichtlinearen Bereich liegt.

Aus den beschriebenen Ergebnissen entsteht folgendes Bild über die Anwendbarkeit von IRES und DRIFTS an Gassensoren:

- Während mit IRES aufgrund der Temperaturabhängigkeit der thermischen Infrarotemission erst bei Temperaturen $> 300^\circ\text{C}$ ausreichende Signal-Rausch-Verhältnisse erzielt werden können, was mit den Betriebstemperaturen der meisten Metalloxid-Gassensoren verträglich ist, ist DRIFTS für die Beobachtung von Adsorbaten und gassensitiven Mechanismen bei Temperaturen $< 300^\circ\text{C}$ prädestiniert, wie im Zusammenhang mit dieser Arbeit an dem NH_3 -sensitiven Titanitrid gezeigt wurde [Ost 99].
- Die Nachweisgrenze dieser Methoden ist für viele Gase zu hoch, um die Ursache gassensitiver Leitfähigkeitsänderungen zu beobachten, für die schon Bedeckungen $< 10^{-5}$ einer Monolage ausreichen können. Dennoch können durch die In-situ Infrarotspektroskopie Informationen gewonnen werden, die vor allem für das Verständnis von gassensitiven Mechanismen unter Beteiligung von Sauerstoff aus der Oberfläche oder dem Kristallgitter und Feuchte hilfreich sind.

8 Literaturverzeichnis

- [Ahd 98] J. Ahdjoudj, C. Minot, *Adsorption of H₂O on metal oxides: a periodic ab-initio investigation*, Surf. Sci. (1998) 402-404
- [Aki 93] M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, *Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor for Detection of Nitrogen Oxides in Combustion Exhaust*, Sens. Act. B 13-14 (1993) 619-620
- [Ale 95] L.J.Aleman, L. Lietti, N. Ferlazzo, *Reactivity and Physicochemical Characterisation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ De-NO_x Catalysts*, J.Cat. 155 (1995) 117-130
- [Bar 93] N. Barsan, R. Ionescu, *The mechanism of the interaction between CO and an SnO₂ surface: the role of water vapour*, Sensors and Actuators B 12 (1993) 71-75
- [Bar 96] M-I. Baraton, *FT-IR surface study of nanosized ceramic materials used as gas sensors*, Sensors and Actuators B 31 (1996) 33-38
- [Bat 78] J. Bates, *Infrared Emission Spectroscopy*, in: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (ed. J.R. Ferraro and L.J. Basile) 1 (1978) 61-142
- [Bat 98] S. Bates, G. Kresse, M. Gillan, *The adsorption and dissociation of ROH molecules on TiO₂ (110)*, Surf. Sci. 409 (1998) 336-349
- [Bau 98] A. Bausewein, E. Chemisky, H. Meixner, T. Scherg, R. Pohle, *Measuring circuit for determining the concentration of one or more gases in a gaseous mixture*, Europäische Patentschrift, Amtl. Aktenzeichen EP0942281 A 19990915 (1998)
- [Bec 99] H. Becker, *Leitfähigkeitsmechanismen in polykristallinen Wolframoxidschichten und ihre Gassensitivität*, Diplomarbeit, Technische Universität München (1999)
- [Ben 95] J.J. Benitez, M.A. Centeno, O.M. Merdrignac, J. Guyader, Y. Laurent, J.A. Odriozola, *DRIFTS Chamber for IN Situ and Simultaneous Study of Infrared and Electrical Response of Sensors*, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 1094
- [Ben 96] J.J. Benitez, M.A. Centeno, C.L. dit Picard, O.M. Merdrignac, Y. Laurent, J.A. Odriozola, *In Situ Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy (DRIFTS) Study of the Reversibility of CdGeON Sensors towards Oxygen*, Sensors and Actuators B 31 (1996) 197
- [Ben 98] M. Benjelloun et.al., *Annales de Chimie (Sciences des Materiaux)* **23** (1998) 155
- [Bie 79] A. Bielanski, J. Haber, *Oxygen in Catalysis on Transition Metal Oxides*, Catal. Rev.-Sci. Eng 19 (1) (1979) 1-41
- [Bly 64] G. Blyholder, *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772-2778
- [Boc 92] F. Boccuzzi, E. Guglielminotti, A. Chiorino, *IR Study of Gas Sensor Materials: NO Interaction on ZnO and TiO₂, pure or Modified by Metals*, Sensors and Actuators B 7 (1992) 645-650
- [Boe 67] H. Boehm, M. Herrmann, *Über die Chemie der Oberfläche des TiO₂: Bestimmung des aktiven Wasserstoffs, thermische Entwässerung und Rehydroxylierung*, Z. f.a.a Chemie 352 (1967) 156-167

- [Boe71] H. Boehm, *Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces*, Z. f.a.a Chemie (1971) 264-274
- [Bol 96] M.A. Bollinger, M. Vannice, *A Kinetic and DRIFTS Study of Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation over Au-TiO₂ Catalysts*, Appl. Cat. B 8 (1996) 417-443
- [Blu 74] R.N. Blumenthal, R.L. Hofmaier: *The Temperature and Compositional Dependence of the Electrical Conductivity of Nonstoichiometric CeO_{2-x}*, J. Electrochem. Soc. 121 (3) (1974) 126
- [Bur 97] Burdis, M.S., *Properties of sputtered thin films of vanadium-titanium oxide for use in electrochromic windows*, Thin Solid Films 311 (1997) 286-298
- [Chal 88] J. Chalmers, M. Mackenzie, *Solid Sampling Techniques*, Advances in Applied Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ed. M.W. Mackenzie) (1988) 105-188
- [Cha 81] D. Chase, *The Sensitivity and Limitations of Condensed Phase Infrared Emission Spectroscopy*, Appl. Spectroscopy 1/35 (1981) 77-81
- [Dav 90] A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Spezies on the Surface of Transition Metal Oxides*, John Wiley & Sons, Chichester (1990)
- [Dah 94] C. Dahlheim, *Untersuchung der gassensitiven Eigenschaften gesputterter Al₂O₃/V₂O₅-Dünnschichten*, Diplomarbeit, Technische Universität München (1994)
- [DeB 91] F. DeBlase, *Infrared Emission Spectroscopy: A Theoretical and Experimental Review*, Appl. Spectroscopy 45/4 (1991) 611-618
- [Die 96] C. Diehl, H. Rump, *Verbesserung der Luftgüte für Fahrzeuginnenräume - Sensorik für geruchsaktive Stoffe*, VDI Verlag (1996)
- [Dun 78] H. Dunken, V. Lygin, *Quantenchemie der Adsorption an Festkörperoberflächen*, Verlag Chemie, Weinheim (1978)
- [Eis 58] R. Eischens, W. Pliskin, *The Infrared Spectra of Adsorbed Molecules*, Advanc. Catalysis 10 (1958) 1
- [Ert 82] G. Ertl, *Chemical Dynamics in Surface Reactions*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86 (1982) 425-432
- [Del 79] W. Delgass, G. Haller, R. Kellerman, *Infrared Spectroscopy*, Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis (1979) 19-57
- [Fla 70] R. Flaig-Baumann, M. Herrmann, H. Boehm, *Über die Chemie des Titanoxids III: Reaktionen der basischen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche*, Z. f.a.a Chemie 37 (70) 296-307
- [Fle 92] M. Fleischer, J. Giber, H. Meixner, *H₂-induced Changes in Electrical Conductance of β -Ga₂O₃*, Appl. Phys. A54 (1992) 560
- [Fle 92b] M. Fleischer, H. Meixner, *Sensing Reducing Gases at High Temperatures Using Long-Term Stable Ga₂O₃ Thin Films*, Sensors and Actuators B 6-7 (1992) 257-261
- [Fle 93] M. Fleischer, H. Meixner, *Electron Mobility in Single- and Polycrystalline Ga₂O₃*, J. Appl. Phys. 62 (1993) 300 - 305

- [Fli 95] G. Flingelli, *Herstellung und Charakterisierung von $AlVO_4$ -Schichten zur Sensoranwendung*, Diplomarbeit, Technische Universität München (1995)
- [Fli 98] G. Flingelli, M. Fleischer, H. Meixner, *Selective detection of methane in domestic environments using a catalyst sensor system based on Ga_2O_3* , Sensors and Actuators B 48 (1998) 258-262
- [Fra 98] J. Frank, M. Fleischer, H. Meixner, *Gas-sensitive electrical properties of pure and doped semiconducting Ga_2O_3 thick films*, Sensors and Actuators B 48 (1998) 318-321
- [Fra 99] J. Frank, *Grundlagen eines neuartigen bifunktionalen Gassensorsystems zur umfassenden Raumluftüberwachung durch Kombination halbleitender Metalloxide und IR-Absorption*, Dissertation, Technische Universität Ilmenau (1999)
- [Gei 93] H. Geistlinger, *Electron theory of thin-film gas sensors*, Sensors and Actuators B 17 (1993) 47-60
- [Gei 96] H. Geistlinger, I. Eisele, B. Flietner, R. Winter, *Dipole- and Charge Transfer Contributions to the Work Function Change of Semiconducting Thin Films: Experiment and Theory*, Sensors and Actuators B 34 (1996) 499
- [Gei 96b] H. Geistlinger, *The influence of chemisorption on the defect equilibrium of metal oxide thin films*, J. Appl. Phys. 80 (1996) 1370-1380
- [Gel 60] S. Geller, J.Chem. Phys. 33 (3) (1960)
- [Gme 79] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie: Wolfram*, Springer Verlag (1979)
- [Göp96] W. Göpel, *Ultimate limits in the miniaturization of chemical sensors*, Sensors and Actuators A 56 (1996) 83-102
- [Göt 93] J. Götsche, A. Hinsch, V. Wittwer, *Electrochromic Mixed WO_3 - TiO_2 Thin Films Produced by Sputtering and the Sol-Gel Technique: A Comparison*, Sol. Energy Mat. and Sol. Cells 31 (1993) 415-428
- [Gri 72] P.R. Griffiths, *Infrared Emission Spectroscopy*, Appl. Spectroscopy 26/1 (1972) 73-76
- [Gro 88] L. Gross, P. Griffiths, *Spectroscopic Temperature Estimates by Infrared Emission Spectrometry*, J. Quant. Spectrosc. Radiat transfer 39/6 (1988) 463-472
- [Had 96] K. Hadjiivanov, D. Klissurski, G. Ramis, *Fourier Transform IR Study of NO_x Adsorption on a CuZSM-5 DeNO_x Catalyst*, Appl. Cat. B: Environmental 7 (1996) 251-267
- [Hai 67] M. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York (1967)
- [Ham 87] I. Hamadeh, P. Griffiths, *Diffuse Reflectance FT-IR Studies of the Adsorption of CO on Rh/Al_2O_3 Catalysts*, Appl. Spectrosc. 41 4 (1987) 682-688
- [Hen 94] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag Stuttgart (1994)
- [Hol 92] P. Hollins, *The Influence of Surface Defects on the Infrared Spectra of Adsorbed Spezies*, Surf. Sci. Rep. 162 (1992)

- [Hub 79] K.P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York (1979)
- [Huo 78] P.V. Huong, *Infrared Emission Spectroscopy*, in: *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* (ed. R.J.H. Clark and R.E. Hester), 4 (1978)
- [Iof 75] I.I. Ioffe, L.M. Pissmen: *Heterogene Katalyse*, Akademie-Verlag Berlin (1975)
- [Jin 87] T. Jin, Y. Zhou, G. Mains, J. White, *Infrared and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of CO and CO₂ on Pt/CeO₂*, *J. Phys. Chem* 91 (1987) 5931-5937
- [Ker 96] G. Keresztury, J. Mink und J. Kristof, *Some Practical Aspects and Applications of FT-IR Emission Spectroscopy*, *Appl. Spec.* (1996) 123
- [Kis 85] V. Kiselev, O. Krylov, *Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces I*, *Chemical Physics* 32 Springer Verlag Berlin (1985)
- [Kis 89] V. Kiselev, O. Krylov, *Adsorption and Catalysis on Transition Metals and their Oxides*, Springer Verlag Berlin (1989)
- [Kli 80] K. Klier, *Investigations of adsorption centers, molecules, surface complexes, and interactions among catalyst components by diffuse reflectance spectroscopy*, *Vibrational Spectroscopies* 8 (1980) 141–161.
- [Kof 83] P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electric Conductivity in Binary Metal Oxides*, R.E. Krieger Publ. Comp. (1983)
- [Kri 87] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg (1987)
- [Krö 64] F. Kröger, H. Fink, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam (1964)
- [Kun 85] M. Kung, H. Kung, *IR Studies of NH₃, Pyridine, CO and NO Adsorbed on Transition Metal Oxides*, *Catal. Rev.Sci. Eng.* 27 3 (1985) 425-460
- [Lab 92] Ph. Labbe, *Key Engineering Materials* 68 (1992) 293
- [Lam 96] U. Lampe, M. Fleischer, N. Reitmeier, H. Meixner, J. McMonagle, A. Marsh, *New Metal Oxide Sensors: Materials and Properties*, in H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse (ed.): *Sensors Update*, VCH Verlag Weinheim (1996)
- [Lav 96] J.C. Lavalley, *Infrared Spectrometric Studies of the Surface Basicity of Metal Oxides and Zeolites Using Adsorbed Probe Molecules*, *Catalysis Today* 27 (1996) 377
- [Lem 94] B. Lemire, *Gassensitive elektrische Leitfähigkeitseigenschaften von WO₃-Dünnschichten*, Dissertation Technische Universität München (1994)
- [Len 94] S. Lenaerts, M. Honore, G. Huyberechts, J. Roggen, G. Maes, *In Situ Infrared and Electrical Characterization of Tin Oxide Gas Sensors in Nitrogen/Oxygen Mixtures at Temperatures up to 720 K*, *Sensors and Actuators B* 18-19 (1994) 478
- [Ler 96] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, *Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules*, *Cat. Today* 27 (1996) 353-376
- [Ley 98] B. Leyer, *Präparation, Charakterisierung und Sensoreigenschaften von Aluminiummolybdat*, Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München (1998)

- [Ley 98b] B. Leyer, H. Schmelz, H. Göbel, *Preparation of AlVO₄- Films for Sensor Application Via a Sol-Gel/Spin Coating Technique*, Thin Solid Films (1998) 123
- [Li 88] C. Li et al.: *Spectra of Dioxygen Spezies Formed on Cerium Oxide at Room Temperature*, J. Chem. Soc. (1988) 1541-1542
- [Lid 99] D. Lide (Editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC (1999)
- [Lin 96] J. Lin, H. Chen, L. Chen, *N₂O Decomposition over ZrO₂ - an in-situ DRIFT, TPR, TPD, and XPS Study*, Appl. Surf.Sci. 103 (1996) 307-314
- [LiS 89] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, *Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Adsorption on Cerium Oxide Studied by Fourier-transform Infrared Spectroscopy*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 85 4 (1989) 929-943
- [Mad 89] M.J. Madou, S.R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press Inc San Diego, USA (1989)
- [Mei 96] H. Meixner, U. Lampe, *Metal oxide sensors*, Sensors and Actuators B 33 (1996) 198-202
- [Mey 97] F.A. Meyer, R. Pohle, J. Gerblinger, H. Meixner, *Emission and Absorption Experiments on Strontium Titanate in Reducing Atmospheres*, Microchimica Acta 14 (1997) 479
- [Min 93] J. Mink G. Keresztury, T. Szilagyi, P. Tetenyi, *FT-IR Investigation of CO-Adsorption on Pd-Black and on Supported Pd-Samples*, J. Mol. Struc. 293 (1993) 283
- [Mol 81] K. Molt, *Aufnahme von IR- Emissionspektren dünner Schichten auf Metalloberflächen mit Hilfe eines rechnergekoppelten Gitterspektrometers*, Fresenius Z. Anal. Chem. 308 (1981) 321-326
- [Moo 90] W.J. Moore, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag Berlin (1990)
- [Mor 77] S.R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press New York (1977)
- [Mos 91] P. Moseley, A. Stoneham, D. Williams, *Oxide Semiconductors: Patterns of Gas Response Behaviour according to Material Type*, in: P. Moseley, J. Norris, D. Williams, *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*, Adam Hilger, Bristol (1991)
- [Ost 99] B. Ostrick, R. Pohle, M. Fleischer, H. Meixner, *TiN in work function type sensors: A stable ammonia sensitive material for room temperature operation with low humidity cross sensitivity*, Proceedings Eurosensors XIII, Den Haag (1999)
- [Pei 96] Z. Pei, V. Ponc, *On the intermediates of the acetic acid reactions on oxides: an IR study*, Applied Surface Science 103 (1996) 171-182
- [Poh 99] R. Pohle, M. Fleischer, H. Meixner, *In Situ Infrared Emission Spectroscopy Study of the Adsorption of H₂O and Hydrogen-containing Gases on Ga₂O₃* Gas Sensors, Sensors and Actuators B, accepted for publication (2000)
- [Ret 95] F. Reti, M. Fleischer, J. Gerblinger, U. Lampe, E.B. Varhegi, I.V. Perczel, H. Meixner, J. Giber, *Comparison of the Water Effect on the Resistance of Different Semiconducting Metal Oxides*, Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 103-107

- [Rou 99] A. Rougier, F. Portemer, A. Quede, M. El Marssi, *Characterization of pulsed laser deposited WO₃ thin films for electrochromic devices*, Appl. Surf. Sci. 153 (1999) 1-9
- [Sei 83] T Seiyama, N. Yamazoe, H. Arai, *Ceramic Humidity Sensors*, Sensors and Actuators 4 (1983) 85
- [Sul 92] D.H. Sullivan, W.C. Conner, M.P. Harold, *Surface Analysis with FT-IR Emission Spectroscopy*, Appl. Spectroscopy . 46 (1992) 811
- [Tak 77] M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, *The Mechanism of the Reaction Between NO and NH₃ on V₂O₅ in the Presence of Oxygen*, J. Cat. 50 (1977) 441-446
- [Tay 94] T. Taylor, H. Patterson, *Spectroscopic Properties of WO₃ Thin Films: Polarized FT-IR/ATR, X-Ray Diffraction and Electronic Absorption*, Appl. Spectroscopy 48 6 (1994) 674-677
- [TÜV 90] Technischer Überwachungsverein Bayern e.V., *Immissionsmessungen am Brudermühltunnel*, Landeshauptstadt München, Baureferat (1990)
- [Vai 81] B.K. Vainshtein, *Modern Crystallography I*, Springer Verlag Berlin (1981)
- [Weh 83] G.K. Wehner, J. Vac. Sci. Tech. A ½ (1983)
- [Wei 53] P.B. Weisz, *Effects of Electronic Charge Transfer between Adsorbate and Solid on Chemisorption and Catalysis*, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1531-1538
- [Wil 91] M. Willet, *Spectroscopy of Surface Reactions*, in: P. Moseley, J. Norris, D. Williams, *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*, Adam Hilger, Bristol (1991)
- [Wol 64] T. Wolkenstein, *Elektronentheorie der Katalyse*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1964)

9 Anhang

9.1 Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abb. 2-1 Kristallgitter von WO_3 . Die kubisch angeordneten Wolframionen (kleine Kreise) sind von jeweils sechs Sauerstoffionen umgeben (große Kreise. [Lab 92].	9
Abb. 2-2 Kristallstruktur von AlVO_4 [Ley 98].	10
Abb. 2-3 Kristallstruktur von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [Fle 92].	11
Abb. 2-4 Bedeckung Θ der Oberfläche als Funktion der Temperatur bei konstantem Partialdruck des zu adsorbierenden Gases [Iof75]	13
Abb. 2-5 Bandverbiegung bei einem n- Halbleiter mit negativ geladenen Oberflächen-Zuständen. Es bildet sich eine Verarmungszone der Länge x_0 , deren positive Raumladung aus ionisierten „Bulk“- Donatoren (mit „+“ gekennzeichnet) besteht. Das Oberflächenpotential ist mit V_S bezeichnet (nach [Mad 89].	14
Abb. 2-6 Adsorptionsformen von NO auf Metalloxiden.	17
Abb. 2-7 Adsorptionsformen von NH_3 auf Metalloxiden [Lav 96].	18
Abb. 2-8 Molekülstruktur von Aceton.	19
Abb. 2-9 Modell für die Belegung einer Oxidoberfläche mit Feuchte. A: Koordinativ gebundenes H_2O , B: OH-Gruppe, C: OH-Gruppe an Sauerstoffgitterplatz, D:OH-Gruppe mit über Wasserstoffbrückenbindung adsorbiertem H_2O .	19
Abb. 2-10 molekulare Adsorption von H_2O auf Metalloxiden. Als Adsorptionsplatz dient eine Lewis-saures Zentrum (LS), d.h. ein Metallion.	20
Abb. 2-11 Entstehung von OH-Gruppen durch Dissoziation von H_2O auf Metalloxiden.	20
Abb. 2-12 Bindungsformen für OH-Gruppen auf Metalloxiden ohne Wasserstoffbrückenbindung.	21
Abb. 2-13 Modell der Struktur polykristalliner Metalloxidschichten [Mor 77]. Die von negativ geladenen adsorbierten Sauerstoffionen gebildete Oberflächenladung induziert eine Verarmungszone an der Kornoberfläche, sodaß zwischen den Körnern eine Potentialbarriere V_{GB} in Höhe des Oberflächenpotentials V_S entsteht.	24
Abb. 3-1 Emission einer zweischichtigen Probe	37
Abb. 3-2 Zwei Temperaturniveaus eines Ga_2O_3 -Sensors bei Beaufschlagung mit Ethen.	38
Abb. 3-3 Schematische Darstellung des In-Situ DRIFT-Aufbaus zur In-situ Spektroskopie an Gassensoren.	39
Abb. 3-4 Graphische Darstellung der Kubelka-Munk-Beziehung.	40
Abb. 3-5 Schematische Skizze der für IRES-Messungen konzipierten Probenkammer.	41
Abb. 3-6 Photographie der im Rahmen dieser Arbeit konstruierten In-situ DRIFTS-Kammer.	42
Abb. 3-7 Potentiometerschaltung zur Leitfähigkeitsmessung an Metalloxidgassensoren.	44

Abb. 4-1 Aufbau der Sensoren: Photolithographiemasken für Interdigitalstruktur und Heizmäander.....	46
Abb. 4-2 Schematische Darstellung des Sputterprozesses	47
Abb. 4-3 Temperatureichung eines WO_3 -Sensors. Die sich bei einer Heizspannung U_H einstellende Temperatur T der sensitiven Schicht wurde mit einer Pyrometerkamera bestimmt.	50
Abb. 4-4 AES-Tiefenprofil einer AlVO_4 -Sputterschicht. Die Sputterzeit ist mit der abgetragenen Schichtdicke und damit mit der Meßtiefe korreliert. Eine Sputterzeit von 200 sec entspricht ca. 1 μm Tiefe.	54
Abb. 4-5 SEM-Aufnahme einer AlVO_4 -Sputterschicht.	55
Abb. 4-6 SEM-Aufnahmen von AlVO_4 -Dickschichten aus uncalziniertem (links) und calziniertem (rechts) Pulver.....	56
Abb. 4-7 SEM-Aufnahmen von WO_3 -Siebdruckschichten. links: WHG, rechts: WHY	57
Abb. 4-8 Thermogravimetrie an WO_3 -Pulvern	58
Abb. 5-1 Zeitverlauf des Widerstands von AlVO_4 -Dünnschichten während einer Sensitivitätsmessung.....	59
Abb. 5-2 Arrheniusplot der Leitfähigkeit einer Ga_2O_3 -Dickschicht bei einem Sauerstoffpartialdruck von 200 mbar.	61
Abb. 5-3 Sauerstoffkennlinien einer Ga_2O_3 -Dickschicht bei 600°C, 700°C und 800°C	62
Abb. 5-4 IRES-Spektren einer Ga_2O_3 -Dickschicht bei verschiedenen Temperaturen mit 60% relativer Feuchte.	63
Abb. 5-5 Temperaturabhängigkeit der Sensitivität auf 20% relative Feuchte und der integralen Extinktion der IRES-Spektren einer Ga_2O_3 -Dickschicht.	64
Abb. 5-6 IRES-Spektren einer Ga_2O_3 -Dickschicht ($T = 450^\circ\text{C}$) bei einem Feuchtepuls von 60% relativer Feuchte in synthetischer Luft. Die Spektren wurden in einem zeitlichen Abstand von 3 min aufgenommen.	65
Abb. 5-7 Auswertung der in Abb. 5-6 gezeigten Messung. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf des Sensorwiderstandes und der integralen Extinktion von molekular adsorbiertem Wasser und OH-Gruppen während der Beaufschlagung des Sensors mit einem Feuchtepuls von 60% relativer Feuchte.	65
Abb. 5-8 Vergleich der IRES-Spektren einer Ga_2O_3 -Dickschicht ($T = 650^\circ\text{C}$) bei 20% relativer Feuchte in synthetischer Luft und in Stickstoff.....	66
Abb. 5-9 IRES-Spektren einer Ga_2O_3 -Dickschicht bei Zugabe von 500ppm H_2 in trockene synthetische Luft bei verschiedenen Temperaturen.....	67
Abb. 5-10 Temperaturabhängigkeit der Sensitivität und integrale Extinktion des OH-Schwingungsbereiches in trockener und feuchter synthetischer Luft (15% relative Feuchte). 67	
Abb. 5-11 Bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene IRES-Spektren einer Ga_2O_3 bei Zugabe von 500 ppm Ethen.....	68

Abb. 5-12 Temperaturabhängigkeit der Sensitivität und der integralen Extinktion der IRES-Spektren einer Ga ₂ O ₃ -Dickschicht bei einer Ethenkonzentration von 500 ppm.	69
Abb. 5-13 IRES-Spektren einer Ga ₂ O ₃ -Dickschicht unter Zugabe von 200 ppm Aceton in trockener und feuchter synth. Luft mit 15% rel. Feuchte.	70
Abb. 5-14 Ausschnitt aus den in Abb. 6-11 dargestellten Spektren.	71
Abb. 5-15 Sensitivität und integrale Extinktion einer Ga ₂ O ₃ -Dickschicht in trockener und feuchter synthetischer Luft (15% relative Feuchte) bei einer Acetonkonzentration von 200 ppm.	72
Abb. 5-16 Bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene IRES-Spektren einer Ga ₂ O ₃ -Dickschicht bei einer Ethanolkonzentration von 2000 ppm.	73
Abb. 5-17 Arrheniusplot der elektrischen Leitfähigkeit einer AlVO ₄ -Dünnschicht.	75
Abb. 5-18 Arrheniusplot versch. dotierter AlVO ₄ -Dickschichten.	76
Abb. 5-19 Sauerstoffkennlinien einer undotierten AlVO ₄ -Dickschicht bei 500°C und 600°C.	76
Abb. 5-20 NO-Sensitivitäten verschieden hergestellter AlVO ₄ -Dünnschichten. Die Bezeichnung der Sensoren besteht aus S (Sputterschicht), Chargennummer und Nummer der aus dieser Charge vermessenen Sensoren.	77
Abb. 5-21 Sensitivitäten und Querempfindlichkeiten einer undotierten AlVO ₄ -Dickschicht auf NO und NO ₂ bei Temperaturen zwischen 350°C und 550°C.	78
Abb. 5-22 Einfluß der Luftfeuchte auf die NO-Sensitivität von undotierten AlVO ₄ -Dickschichten bei einer NO-Konzentration von 15 ppm.	78
Abb. 5-23 Ansprechverhalten einer AlVO ₄ -Dickschicht auf einen NO-Puls bei 10% und 80% relativer Luftfeuchte.	79
Abb. 5-24 Temperaturabhängigkeit der NO-Sensitivität verschiedenen dotierter AlVO ₄ -Dickschichten.	79
Abb. 5-25 NO-Sensitivitäten einer undotierten und je einer mit 5% Titan und 5% Antimon dotierten AlVO ₄ -Dickschichten.	80
Abb. 5-26 IRES-Spektren einer undotierten AlVO ₄ -Dickschicht bei verschiedenen p(O ₂) in Anwesenheit von 10% relativer Feuchte.	81
Abb. 5-27 p(O ₂)-Kennlinie und integrale Extinktion von IRES-Spektren einer undotierten AlVO ₄ -Dickschicht.	82
Abb. 5-28 Emissionsspektren einer AlVO ₄ /TiO ₂ -Probe bei 430°C bei Beaufschlagung mit verschiedenen Feuchten.	83
Abb. 5-29 Detail eines in Abb. 5-28 dargestellten Spektrums bei 15% relativer Feuchte.	83
Abb. 5-30 Arrheniusplot einer WO ₃ -Dickschicht.	85
Abb. 5-31 p(O ₂)-Kennlinien einer WO ₃ -Dickschicht bei verschiedenen Temperaturen.	86
Abb. 5-32 NO-Kennlinien zweier WO ₃ -Dickschichten bei 310°C.	86

Abb. 5-33 NO ₂ -Kennlinien dreier WO ₃ -Dickschichtsensoren bei einer Sensortemperatur von 310°C.....	87
Abb. 5-34 Vergleich der Leitfähigkeitsänderungen von AlVO ₄ -Dünnschichten und WO ₃ -Dickschichten auf bei verschiedenen Konzentrationen von NO und Isobuten.....	87
Abb. 5-35 Abhängigkeit der NO-Sensitivität von WO ₃ -Dickschichten von der Luftfeuchte bei einer NO-Konzentration von 15 ppm.	88
Abb. 5-36 Leitfähigkeitsänderung einer WO ₃ -Dickschicht unter NO ₂ in trockener und feuchter synthetischer Luft mit 30% relativer Feuchte.	88
Abb. 5-37 Sensorantwort einer WO ₃ -Dickschicht auf Pulse von 30 ppm NO in synthetischer Luft und in synthetischer Luft mit 300 ppm Ethen.....	90
Abb. 5-38 Sensitivität einer WO ₃ -Dickschicht auf NH ₃ bei verschiedenen Temperaturen.	91
Abb. 5-39 p(O ₂)-Kennlinien einer WO ₃ -Dickschicht bei Anwesenheit von 180 ppm NH ₃	91
Abb. 5-40 Temperaturabhängigkeit der NH ₃ -Sensitivität einer WO ₃ -Dickschicht bei einer NH ₃ -Konzentration von 15 ppm.....	92
Abb. 5-41 IRES-Spektren der Feuchteadsorption auf einer WO ₃ -Dickschicht bei verschiedenen Temperaturen.....	93
Abb. 5-42 DRIFT-Spektren der Adsorption von Feuchte auf einer WO ₃ -Dickschicht in Kubelka-Munk-Darstellung.....	93
Abb. 5-43 Vergleich eines Spektrums einer WO ₃ -Schicht bei Beaufschlagung mit 50% relativer Feuchte in Extinktions- und Kubelka-Munk-Darstellung.....	94
Abb. 5-44 DRIFTS-Spektren einer WO ₃ -Dickschicht bei Zugabe von Feuchte bei verschiedenen Temperaturen.....	95
Abb. 5-45 DRIFTS-Spektrum der NO ₂ -Adsorption auf einer WO ₃ -Dickschicht. Gleichzeitig ist ein NO ₂ -Gasphasenspektrum dargestellt.	96
Abb. 5-46 IRES-Spektren einer WO ₃ -Dickschicht bei einem p(O ₂)-Sprung von 200 mbar auf 10 mbar.....	97
Abb. 5-47 zeitaufgelöste Reaktion der Leitfähigkeit und der X-Bande einer WO ₃ -Dickschicht auf einen p(O ₂)-Sprung.....	97
Abb. 5-48 Abhängigkeit der integralen Extinktion der X-Bande einer WO ₃ -Dickschicht von p(O ₂) bei verschiedenen Temperaturen.....	98
Abb. 5-49 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsänderung und der integralen Extinktion der X-Bande einer WO ₃ -Dickschicht bei einem p(O ₂)-Sprung von 10 mbar auf 200 mbar....	99
Abb. 7-1 Blockschaltbild des gassensorgesteuerten Lüftungssystems	102
Abb. 7-2 Meßschaltung zur Ansteuerung des Gassensors. Der Sensorwiderstand bestimmt die Frequenz eines Oszillators, sodaß die Frequenz als Signal verwendet werden kann.	103
Abb. 7-3 Auswertung einer Stadtfahrt mit einem AlVO ₄ - Sensor. Der Sensor reagiert gut auf Ottomotoren, während die Abgase von Dieselfahrzeugen nur schlecht erkannt werden.	104
Abb. 7-4 Auswertung einer Stadtfahrt mit einem WO ₃ -Sensor. Die Sensorantwort auf Dieselabgase ist deutlich höher als die auf Abgase von Benzinmotoren.....	105

Abb. 7-5 Testfahrt mit dem in Abb. 6.3 verwendeten Sensor nach zwei Monaten Betriebsdauer. Trotz kleinerer Signalhübe werden Luftbelastungen zuverlässig erkannt. 105

Abb. 7-6 Testfahrt mit einem Ga₂O₃-Dickschichtsensor. Im Vergleich zu den AlVO₄- und WO₃-Sensoren sind die Sensorreaktionen im Straßenverkehr sehr gering, sodaß keine effektive Steuerung der Luftklappe möglich ist..... 106

Abb. 10-1 Notation von Punktdefekten nach Kröger und Vink 123

9.2 Glossar

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (cm ⁻¹)
σ	Elektrische Leitfähigkeit
ϵ	Emissivität
Θ	Bedeckungsgrad der Oberfläche mit einem Adsorbat. $\theta = 1$ entspricht einer Monolage
μ	Elektrisches Dipolmoment
μ_V	Diffusionskoeffizient der Sauerstoffvakanz
A_{nm}	Einsteinkoeffizient des Übergangs vom Zustand n in den Zustand m
D	Debye, Einheit für das elektrische Dipolmoment μ . $1 D = 3.335641 \times 10^{-30} C m$
DRIFTS	Diffuse Reflectance Fourier Transform Spectroscopy
E	Extinktion
e	Elementarladung
E_A	thermische Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit
E^{int}	Integrale Extinktion
F	Fläche
G	Leitwert, Kehrwert des elektrischen Widerstands
I	Strahlungsintensität
IRES	Infrared Emission Spectroscopy
k_B	Boltzmann-Konstante
L_D	Debye-Länge
m	die Steilheit von Sauerstoffkennlinien beschreibender Faktor
ML	Monolage, Bedeckung der Schicht mit einer geschlossenen Schicht, wobei jeder Adsorptionsplatz besetzt ist
N_x	Teilchenzahl des Teilchens x
N_x	Teilchendichte des Teilchens x
$p(X)$	Partialdruck des Gases X
q	Elektrische Ladung

r	Reflektionsvermögen
R	Elektrischer Widerstand
S	Gassensitivität
SEM	Scanning Electron Microscope, Rasterelektronenmikroskop
T	Temperatur
U	Elektrische Spannung
UHV	Ultrahochvakuum
V _s	Oberflächenpotential
X _x ⁱ	Notation nach Kröger-Fink [Krö 64]: Teilchen X auf Gitterplatz x mit der Ladung i
E _F	Fermi-Niveau
E _C	Leitungsbandkante
E _V	Valenzbandkante
h	Plancksche Konstante, $h = 6.626176 \cdot 10^{-34}$ Js
k _B	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K
H($\tilde{\nu}$, T)	Strahlungsdichte
L	Strahlungsleistung
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
XRD	X-ray defraction
RBS	Rutherford backscattering
d	Korndurchmesser
KM	Kubelka-Munk-Einheiten, siehe Kapitel 3.2

9.3 Kröger-Vink-Notation zur Beschreibung von Punktdefekten im Kristallgitter

Zur formalen Behandlung von Punktdefekten ist die auf Kröger und Vink [Kof 83] zurückgehende Nomenklatur gebräuchlich (siehe Abb.2.2.1). Dabei steht das Hauptsymbol für das Element, welches den Gitterplatz besetzt. Im Fall einer Leerstelle steht hier ein „V“ für Vacancy. Rechts unterhalb steht die Art des Gitterplatzes, d.h. das Element, welches im ungestörten Kristall den Gitterplatz besetzt. Im Fall eines Zwischengitteratoms steht hier ein „i“ für interstitial.

Die Ladung wird immer in bezug auf den ungestörten Kristall angegeben, und durch die Symbole „x“ für neutrale, „•“ für positive und „‘“ für negativ geladene Teilchen dargestellt. Dabei wird angenommen, daß eine reine Ionenbindung vorliegt, d.h. kovalente Bindungsanteile werden vernachlässigt.

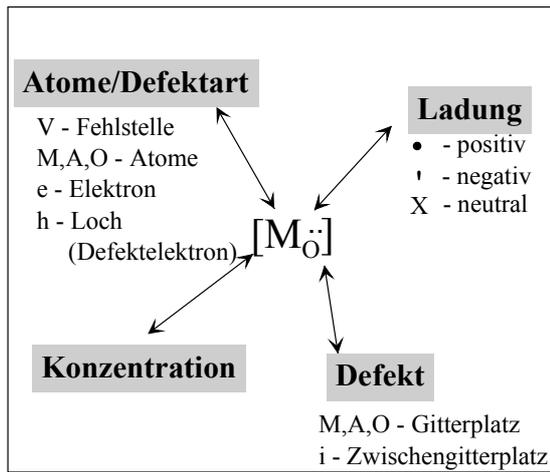


Abb. 9-1 Notation von Punktdefekten nach Kröger und Vink

Danksagung

Ich freue mich, an dieser Stelle allen herzlich danken zu können, die die vorliegende Arbeit ermöglicht und unterstützt haben:

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. D. Menzel, Technische Universität München, für die Betreuung dieser Arbeit, die er in sehr offener und unkomplizierter Weise übernommen hat.

Herrn Prof. Dr. H. Meixner und Herrn Dr. habil. M. Fleischer, Siemens AG für die stete Unterstützung in jedem Stadium der Arbeit.

Herrn T. Scherg, Frau S. Kornely und Herrn Dr. B. Leyer für die Unterstützung bei der Probenherstellung bzw. für die Überlassung von Proben.

Herrn Dr. B. Ostrick und Herrn Dr. U. Lampe für die fruchtbaren Diskussionen und die kritische Durchsicht der Arbeit.

Allen Mitarbeitern der Abteilung ZT MS 2 der Siemens AG für die vielfältige Unterstützung. Insbesondere möchte ich meinen Doktoranden-Kollegen für die freundschaftliche und motivierende Zusammenarbeit danken.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Susanne, die mir in einer Zeit von Mehrfachbelastungen geholfen hat, Freiräume für die Fertigstellung dieser Arbeit zu schaffen.