

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5648

**Vergleichende Untersuchungen
der Grenzflächen und der
Gas-Sensor-Eigenschaften von
SnO₂-Sputterschichten mittels
ARXPS und Leitfähigkeits-
messungen**

H.-J. Michel

Institut für Materialforschung

Dezember 1995

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5648

**Vergleichende Untersuchungen der Grenzflächen und der
Gas-Sensor-Eigenschaften von SnO₂-Sputterschichten
mittels ARXPS und Leitfähigkeitsmessungen ***

Hans-Jürgen Michel

Institut für Materialforschung

* Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995

Vergleichende Untersuchungen der Grenzflächen und der Gas-Sensor-Eigenschaften von SnO₂-Sputterschichten mittels ARXPS und Leitfähigkeitsmessungen

Chemische Gas-Sensoren als Warngeräte bestehen häufig aus n-halbleitenden Metalloxiden, meist Zinndioxid (SnO₂). Reduzierende und oxidierende Gase verändern die elektrische Leitfähigkeit solcher Materialien. Dünne stöchiometrische SnO₂-Filme lassen sich mit PVD-Verfahren reproduzierbar und in definierter Mikrostruktur herstellen. Bei 300°C bis 400°C betrieben, zeigen sie schnelles Ansprechverhalten, große Sensitivität und gute Stabilität. Gerade die Langzeitstabilität von Sensorsignalen ist kritisch; Änderungen oberflächlicher OH-Gruppen, oder Oberflächenvergiftungen, sind Gründe für Drift.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vollständige Sensorsysteme durch Hochleistungskathoden-Zerstäubung (Magnetron-Sputtern) hergestellt: Nach Reinigung der Glassubstrate in einem Plasma wurde, ausgehend von reinen und dotierten Oxidtargets, SnO₂ abgeschieden und anschließend die elektrischen Goldkontakte mit Titanitrid als Haftvermittler aufgebracht. Durch diese Zwischenschicht sind die elektrischen Kontakte ohmsch und thermisch stabil bis 600°C, unter anderem aufgrund einer TiO_xN_y-Grenzflächenverbindung. Die Grenzschicht zwischen SnO₂ und Unterlage beeinflusst als paralleler Leitfähigkeitspfad stark die Gesamtleitfähigkeit. Dafür ist Diffusion aus dem Substrat in die Grenze zum SnO₂ verantwortlich, bei Quarzglas ist der Einfluß am geringsten.

Mittels winkelaufgelöster XPS (ARXPS) wurde an der Oberfläche von SnO₂-Gas-Sensoren weitgehend zerstörungsfrei die Tiefenverteilung von Elementen und Verbindungen ermittelt. Für die XPS-Anlage wurde ein heizbarer Probenhalter entwickelt, um die Sensorleitfähigkeit unter Hochvakuum (HV) zu messen. Werden nun der Sensoroberfläche während der XPS-Messung Gase angeboten, so können mit XPS Veränderungen in der Oberflächenzusammensetzung ebenso verfolgt werden wie die Probenleitfähigkeit. Zusätzlich wurde die elektrische Leitfähigkeit bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von Temperatur und Gaszusammensetzung ermittelt, wozu ein Meßaufbau automatisiert wurde. Mit den Resultaten beider Methoden wurden Präparationsbedingungen für stabile und empfindliche Gas-Sensor-Systeme, sowie geeignete Einsatzbedingungen, entwickelt.

Im Gegensatz zu kommerziellen SnO₂-Sensoren oder "idealen" SnO₂-Einkristall-Oberflächen wurden die realen Oberflächen dünner Filme untersucht, an Luft wie im HV, ohne zuvor OH-Gruppen oder chemisorbiertes Wasser zu entfernen. Der chemische und morphologische Aufbau von Grenz- und Oberflächen in SnO₂-Gas-Sensoren wurde modelliert. Als wichtiges Ergebnis der ARXPS-Analyse realer Sensor-Oberflächen wurde erstmalig nachgewiesen, daß auf dem SnO₂ eine SnO-OH-(H₂O)_n-Schicht mit mindestens einer Monolage chemisorbiertem H₂O vorliegt. Diese Schicht, die selbst im Hochvakuum und bei 400°C im wesentlichen erhalten bleibt, ist immer an den sensorischen Prozessen beteiligt und vermittelt die Sensorwirkung.

Die Funktion gesputterter SnO₂-Systeme als Sensoren für H₂ und NO₂ wurde nachgewiesen. Der chemische und geometrische Aufbau unterschiedlicher Sensorschichten wurde untersucht, ebenso die Wechselwirkung mit Gasen. Zusammenhänge mit Herstellungsparametern, Substraten und Kontakten wurden ermittelt, um gesputterte SnO₂-Sensorsysteme zu optimieren. Zur weiteren Verbesserung magnetrongesputterter Sensorschichten sind zusätzliche systematische Untersuchungen nötig.

Comparative investigations of interfaces and gas sensing properties of sputter-deposited SnO₂-films by ARXPS and electrical conductivity measurements

Chemical sensors do often consist of n-semiconducting metal oxides, predominantly tin dioxide (SnO₂). Reducing and oxidizing gases alter the electrical conductivity of such materials. Thin SnO₂-films of good stoichiometry can be deposited in a reproducible way by PVD-methods. Operated at 300 - 400°C, they exhibit fast response, large sensitivity, and good stability. It is particularly the long-term stability of sensor signals that is crucial; changes in surface OH-species, or surface poisoning, are possible reasons for drifts.

Within this work, complete sensor systems were produced by magnetron sputtering: After cleaning the glass substrates in a plasma, SnO₂ was deposited from pure and doped SnO₂ targets, and then the electrical contacts of gold with TiN as adhesion layer were deposited. By the adhesion layer, because of an interface compound TiO_xN_y, the electrical contacts are ohmic and thermally stable up to 600°C. The interface between SnO₂ and substrate acts as parallel conductivity path strongly influencing the total conductivity. Diffusion out of the substrate into the interface region to the SnO₂ is responsible for this; for quartz as substrate, the influence is smallest.

By means of angle-resolved XPS (ARXPS), the distribution of elements and compounds on the surface of SnO₂ gas sensors was evaluated in a nearly destruction-free way for the uppermost 5 - 10nm. A heatable contacting sample-holder was developed for the XPS-setup to measure the sensor conductivity under high vacuum (HV). By dosing gases onto the sensor surfaces during XPS-measurements, changes in the surface composition can be recognized as well as the sample conductivity. Additionally, the electrical conductivity at atmospheric pressure was evaluated in dependence on temperature and gas composition. For this purpose, a measuring set-up was automatized. The combined results yield preparation parameters for stable and sensitive gas-sensor-systems, as well as suitable operation conditions.

In contrast to commercial SnO₂-sensors or "ideal" single crystalline SnO₂-surfaces, the real surfaces of thin films were investigated in air and in HV, without prior removal of OH-groups or chemisorbed water. The chemical and morphological make-up of interfaces and surfaces in SnO₂ gas sensors were modeled. As most important result of the ARXPS-analysis of real sensor surfaces, the existence of a SnO-OH-(H₂O)_n layer with at least one monolayer of chemisorbed H₂O on SnO₂ was found for the first time. This layer, even stable in HV and at 400°C, always carries the sensorical processes and mediates the sensor function.

Sputter deposited SnO₂ systems were proven to work as sensors for H₂ and NO₂. The chemical and geometrical make-up of different sensor films was investigated, as well as the interaction with gases. Coincidences of preparation parameters, substrates, and contacts were evaluated to optimize sputtered SnO₂ sensor systems. To further improve magnetron sputtered sensor films, further systematical work needs to be done.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Literaturüberblick	5
2.1 Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeit in Halbleitern	5
2.1.1 Bandschemata und Störstellen in Halbleitern	5
2.1.2 Kristallstruktur und Volumendefekt-Thermodynamik	8
2.1.3 Elektrische Leitfähigkeit und Kontakte	13
2.1.4 Festkörperoberflächen, Festkörper/Gas-Wechselwirkungen	19
2.2 Anwendungsaspekte	28
2.2.1 Chemische Sensoren, Kenngrößen von Sensoren	28
2.2.2 Anwendung von SnO ₂ als Sensor-Material	31
2.2.3 Modelle der sensorischen Wechselwirkung	32
2.3 Herstellung von Sensoren auf der Basis von Zinndioxid	34
2.3.1 Anwendung von Zinndioxid-Schichten	34
2.3.2 Einkristalle	34
2.3.3 Sintermaterial und Dickschichtsensoren	34
2.3.4 Dünnschichtsensoren	34
3. Experimentelle Arbeiten	37
3.1 Sensor-Herstellung und Strukturbestimmung	37
3.1.1 Magnetron-Sputtern	37
3.1.2 SnO ₂ -Abscheidung, Substrate	39
3.1.3 Präparation der Kontakte	42
3.1.4 Schichtdicken-Bestimmung	43
3.1.5 Röntgenbeugung und Kristallitgrößen-Modellierung	44
3.1.6 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	45
3.1.7 Mikrosonde	46
3.2 Elektronenspektroskopische Charakterisierung von Grenzflächen und Zinndioxid	48
3.2.1 Grundlagen der Messungen	48
3.2.2 XPS-Anlage	50

3.2.3 Analyse von XPS-Spektren	51
3.2.4 Heizbarer Probenhalter zur in situ-Widerstandsmessung	55
3.2.5 in situ-Gaseinlaß	55
3.2.6 Sekundärelektronen-Meßaufbau	56
3.2.7 ARXPS-Grundlagen	58
3.2.8 Anpassen der XPS-Spektren, Peakflächen-Auswertung	59
3.2.9 Modellierung von ARXPS-Daten	60
3.3 Sensor-Testmessungen	62
4. Ergebnisse	63
4.1 Schichtaufbau	63
4.1.1 Röntgenbeugung	63
4.1.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	65
4.1.3 Raster-Elektronen-Mikroskopie	67
4.2 Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zum Grenzflächenaufbau	69
4.2.1 Zuordnung der XPS-Komponenten von Zinndioxid-Proben	69
4.2.2 Zinndioxid / Glassubstrate	77
4.2.3 Zinndioxid / Kontakt	88
4.2.4 Sensor / Gas	98
4.3 Charakterisierung der Sensorfunktion: $R(T,G,t)$	102
4.3.1 Ergebnisse in Abhängigkeit von Substrat und Schichtdicke	103
4.3.2 Ergebnisse in Abhängigkeit von Dotierstoffen	108
4.3.3 Sensorsignal unter Einfluß oxidierender Gase	109
4.3.4 Ergebnisse in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck	110
5. Zusammenfassung	113
Literaturverzeichnis	115
Anhang	129
Abbildungs-Verzeichnis	
Tabellen-Verzeichnis	

1. Einleitung

Elektrische und elektronische Bauelemente lassen sich in Bauteile einteilen, die Signale intern weiterleiten und verarbeiten, und solche, die als Ein- oder Ausgabegeräte die elektrischen Signale an die äußere Umgebung ankoppeln. Ausgabegeräte wandeln elektrische Schaltzustände als Aktoren in mechanische Bewegungen oder z. B. als Leuchtdioden in optische Signale um.

Sensoren sind Bauelemente, die physikalische oder chemische Größen aus der Umwelt aufnehmen und in elektrische Signale umwandeln. Die Vielzahl zu messender physikalischer Größen kann z. B. durch mechanische Sensoren (Weglänge, Geschwindigkeit, Kraft, Beschleunigung), optische Sensoren, Teilchen-Detektoren, Thermometer oder Druckmeßgeräte erfaßt werden. Chemische Sensoren bestimmen z. B. die Zusammensetzung von Gasgemischen, Flüssigkeiten oder Lösungen. Hochspezifische Sensoren bestimmen genau eine Komponente, aber in der Regel sind Sensoren auf ganze Gruppen von Stoffen empfindlich. Ein verbreitetes Beispiel für chemische Gas-Sensoren sind n-halbleitenden Metalloxide, wobei das Zinndioxid (SnO_2) die größte Rolle spielt. Der aktuelle Trend geht dahin, so komplizierte biologische "Sensoren" wie die Nase nachzubilden, indem die Signale vieler chemischer Sensoren durch mathematische Verfahren wie die Mustererkennung zusammen verarbeitet werden.

Neben der reinen Meßaufgabe wird in vielen Fällen die Forderung gestellt, einen Prozeß zu überwachen und - je nach den Ausgangssignalen verschiedener Sensoren - die Prozeßparameter zu variieren. Solche Regelungen mit Rückkopplungsschleifen können analog, also durch Verarbeitung kontinuierlicher elektrischer Signale, aber auch digital erfolgen. Die Meßwerte werden mit Sollwerten verglichen und steuern den Prozeß, was schnelles Ansprechverhalten erfordert.

In komplexen Industrieanlagen werden geeignete Sensoren vielfältig angewandt. Auch in der Automobiltechnik sind Sensoren üblich; Drehzahlsensoren für Antiblockiersysteme oder Beschleunigungssensoren für Airbags sind nur Beispiele. Die λ -Sonde, ein chemischer Sensor, steigert durch Regelung des Kraftstoff/Luft-Verhältnisses die Effizienz von Abgasreinigungskatalysatoren. Chemische Sensoren sind z. B. in Japan in den meisten Haushalten als Warngeräte für Erdgas vorhanden. Auch in vielen anderen Bereichen muß vor explosiven oder gesundheitsgefährdenden Gasen gewarnt werden. Solche Sensoren, zumeist in Form keramischer Sinterelemente oder Dickschichten, bestehen oft aus Zinndioxid als aktivem Material, auf dessen elektrische Leitfähigkeit reduzierende und oxidierende Gase einwirken.

Dünne Zinndioxid-Filme lassen sich z. B. mit PVD-Verfahren reproduzierbar und stabil herstellen und im Mikrometer-Maßstab strukturieren. So können sie in Sensor-Arrays integriert oder mit Silizium-Mikroelektronik kombiniert werden. Dünne Sensorfilme benötigen nur geringe Heizleistung zum Betrieb bei 300°C bis 400°C. Sie zeigen große Empfindlichkeit, schnelles Ansprechverhalten und gute Stabilität, da sich die langsame Diffusion ins Volumen nicht sehr stark auswirkt. Zudem haben sie ein günstiges Verhältnis von freien Oberflächen und Korngrenzen zu Volumen; durch die Kristallitgrößen in der Größenordnung der Schichtdicke sind die Prozesse der elektrischen Leitfähigkeit überschaubar. Gegenüber Verfahren wie z. B. das Aufdampfen unterstöchiometrischer Zinndioxidfilme und deren anschließende Nachoxidation -

zum Einstellen einer Gleichgewichts-Volumenkonzentration von Sauerstoff in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck - ist vor allem das Hochfrequenz-Sputtern geeignet, Schichten mit guter Stöchiometrie und definierbarer Mikrostruktur zu erzeugen.

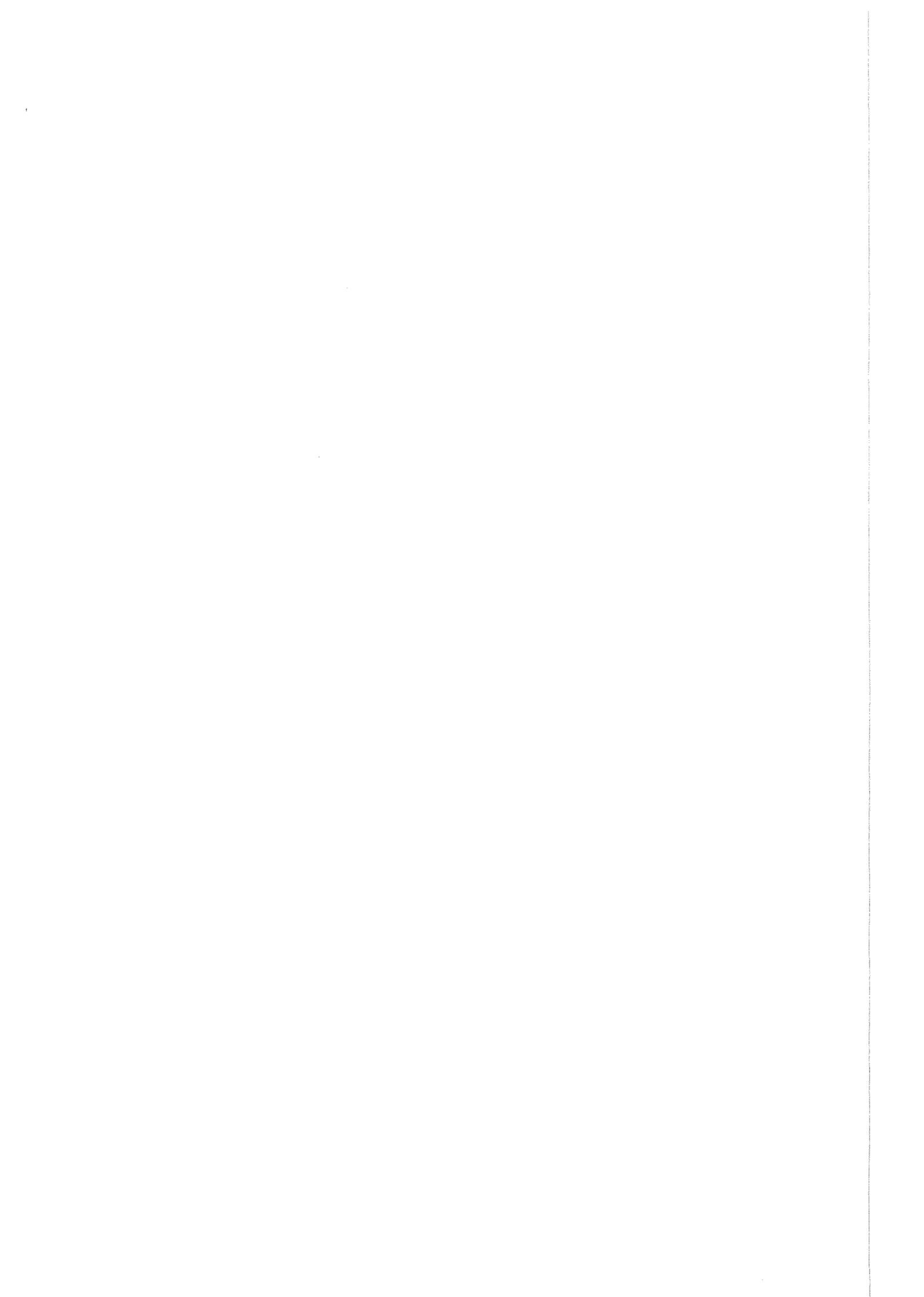
Kritisch ist bei Gas-Sensoren auf der Basis von SnO_2 die mangelnde Langzeitstabilität. Dies ist häufig auf Unterstöchiometrie zurückzuführen, aber auch auf Änderungen oberflächlicher OH-Gruppen und Segregation von Gasen wie Sauerstoff oder Wasserstoff in tiefergelegene Volumenbereiche. Dies hängt auch mit dem Temperaturbereich von 300°C bis 400°C zusammen, der nicht hoch genug ist, um schnell thermodynamische Gleichgewichtszustände zu erreichen, aber die Diffusion von z. B. Kontaktmetallen oder Additiven schon zulässt. Ein weiteres Problem ist die Oberflächenvergiftung durch Schwefel oder Ruß.

In der vorliegenden Arbeit wurden dünne SnO_2 -Filme durch Hochleistungs-Kathoden-Zerstäubung (Magnetron-Sputtern) hergestellt und mit der gleichen Methode kontaktiert. Die Sensoren wurden in ihrem chemischen und geometrischen Aufbau und ihrer Wechselwirkung mit Gasen untersucht und unterschiedliche Sensorschichten verglichen. Winkelaufgelöste XPS (ARXPS) wurde als oberflächenempfindliche Untersuchungsmethode dazu eingesetzt, in Abhängigkeit von den Präparationsparametern, Substraten und Kontakten Tiefeninformationen über die Elementzusammensetzung und Oxidationsstufen zu bestimmen. Hiermit wurde der chemische und morphologische Aufbau der Grenzflächen zwischen SnO_2 und Kontakt sowie Substrat untersucht, ebenso die mit Kohlenwasserstoffen, OH-Gruppen und chemisorbiertem H_2O bedeckte Oberfläche. Im Gegensatz zu Tiefenprofilen durch Sputterabtrag ist die ARXPS-Methode, deren Genauigkeit von Parametern wie der Austrittstiefe der Photoelektronen abhängt, weitgehend zerstörungsfrei und verändert nicht durch Ionenbeschuß die chemischen Bindungen. Als Maß für die Sensorfunktion wurden auch Werte und Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Temperatur, Zinndioxid-Schichtdicke und Wechselwirkung mit Donator- und Akzeptormolekülen aus der Gasphase ermittelt.

Ziel der Arbeit war es, aufgrund von Ergebnissen aus ARXPS und elektrischem Widerstand als Sensorsignal, Präparationsbedingungen für stabile und empfindliche Gas-Sensoren einschließlich Kontakten zu erhalten und geeignete Einsatzbedingungen zu entwickeln, um wesentliche Störeinflüsse zu minimieren. Im Gegensatz zu den kommerziellen SnO_2 -Sensoren, meist Sinterelemente wie die "Taguchi-Sensoren", wurden in dieser Arbeit dünne Filme untersucht. Während viele Gruppen Einkristalle-Oberflächen untersuchen oder Dünnschicht-Sensoren durch Elektronenstrahlverdampfen und Nachoxidieren erzeugen (Tübingen: Schierbaum, Göpel et. al. [Sie 93]; Neuchâtel: Demarne et. al. [Dem 93]), werden HF-gesputterte SnO_2 -Filme seltener untersucht (z. B. Freiburg: Steiner et. al. [Ste 94]). In der vorliegenden Arbeit hingegen wurden reale Oberflächen an Luft wie im HV sowie "in-situ" mit H_2 /Luft in der XPS-Anlage zerstörungsfrei mit ARXPS analysiert, ohne OH-Gruppen und chemisorbiertes Wasser zu entfernen. Wichtig sind auch die Kontakte: Anstelle der häufigen Interdigital-Elektroden wurden hier Vierstreifenkontakte verwendet und die Kontakt-Widerstände untersucht. Besonderer Wert wurde auf Einflüsse von Herstellungsparametern, Materialien und Substraten gelegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Aufbau zur Messung des Sensorwiderstands in Abhängigkeit von Temperatur und Gaszusammensetzung automatisiert. Die XPS-Anlage wurde um einen heizbaren kontaktierenden Probenhalter erweitert, der die Messung des Sensorwiderstands unter Hochvakuum erlaubt. Eine Gaszufuhr ermöglicht es nun, der Sensoroberfläche

während der XPS-Messung Gase anzubieten und Veränderungen in der Oberflächensatzung mit XPS ebenso zu beobachten wie den Probenwiderstand als Sensorsignal. Diese neuartige Meßmethode zeigte erstmalig auf, daß selbst bei 400°C eine SnO-OH-(HOH)_n-Oberflächenschicht existiert, die die Sensorwirkung vermittelt.



2. Grundlagen und Literaturüberblick

Dieses Kapitel enthält eine Einführung in die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern und einen Literaturüberblick über halbleitende chemische Gas-Sensoren. In Kap. 2.1 werden die Bandstrukturen von Festkörpern besprochen, außerdem Thermodynamik und Auswirkungen von Punktdefekten. Die elektrische Leitfähigkeit und besondere Effekte an inneren wie äußeren Grenzflächen und Korngrenzen sowie die Adsorption an Oberflächen sind weitere Themen. In Kap. 2.2 werden allgemeine Begriffe aus der Sensorik definiert. Die Aspekte der elektrischen Leitfähigkeit werden im Hinblick auf n-halbleitende Gas-Sensoren auf der Basis von Zinndioxid diskutiert, der Einfluß von Dotierstoffen ebenso wie oberflächlich adsorbierte Spezies aus der Gasphase. Anhand der Literatur wird über Modelle der Funktion von Leitfähigkeits-Gas-Sensoren berichtet. In Kap. 2.3 schließlich sind Präparationsmethoden für Zinndioxid-Sensoren beschrieben, ebenso wie Substrate und Bauformen elektrischer Kontakte.

2.1 Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeit in Halbleitern

2.1.1 Bandschemata und Störstellen in Halbleitern

Während isolierte Atome oder Moleküle diskrete Energieniveaus für die Elektronen aufweisen, überlappen in kristallinen Festkörpern die Zustände benachbarter Atome oder Ionen und bilden Bänder (Abb. 2-1). Auch in diesen gilt das Pauli-Prinzip: Jedes Niveau, charakterisiert durch die Quantenzahlen n , ℓ und m_ℓ , kann von maximal zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden [Hak 83]; allerdings liegen die Niveaus so nahe zusammen, daß ein praktisch kontinuierliches Energiespektrum vorliegt. Je nach Lage und Elektronenbelegung der Bänder unterscheidet man Metalle, Halbleiter und Isolatoren.

Das oberste gefüllte Band heißt Valenzband. Die Valenzelektronen vermitteln die kovalente Bindung der Atome untereinander. In Metallen bilden die Elektronen des energetisch nächsthöheren Bands, des teilweise besetzten Leitungsbands, ein freies Elektronengas. Dies bewirkt die hohe elektrische Leitfähigkeit σ oberhalb von $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Ist das Leitungsband leer und das darunterliegende Valenzband vollständig gefüllt, so spricht man von einem Halbleiter oder einem Isolator, je nach Größe der Energielücke $E_{\text{gap}} = E_L - E_V$ ("Band-Gap") zwischen den beiden Bändern.

In Metallen ist die Fermi-Energie E_F diejenige Energie, bis zu der das Leitungsband mit Elektronen besetzt ist. Bei der "Flachband"-Situation in Abb. 2-1 (d. h. es tritt keine zusätzliche Oberflächenraumladung auf) gilt demnach für die Austrittsarbeit $\phi = E_{\text{vac}} - E_F$. Ein Elektron gewinnt die Energie ϕ , wenn es aus unendlich weiter Entfernung (Vakuum-Energie, E_{vac}) in den Festkörper gelangt.

In Halbleitern (Abb. 2-2) ergibt sich die Lage der Fermienergie zwischen Valenz- und Leitungsband aus den jeweiligen Zustandsdichten und aus der Bedingung, daß die Anzahl der Löcher und Elektronen gleich sein muß [Iba 91]. Die temperaturabhängige Besetzung $f(E, T)$ der Bänder eines Halbleiters mit Elektronen gibt die Fermi-Dirac-Statistik an:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

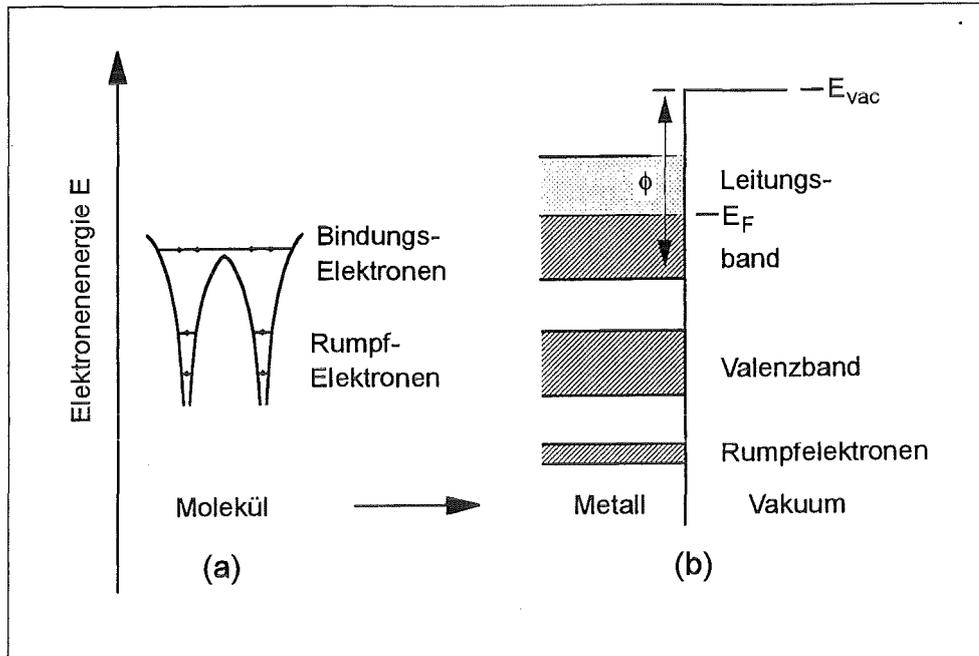


Abb. 2-1: Einzelne Elektronenniveaus in Atomen oder Molekülen (a) überlagern sich im Festkörper zu Bändern [Hen 91]: Schematisches Bändermodell eines Metalls mit vollständig gefülltem Valenz- und bis zur Fermienergie E_F gefülltem Leitungsband (b). Ein Elektron im Metall muß die Austrittsarbeit ϕ überwinden, um den Kristall zu verlassen und das Energieniveau E_{vac} des Vakuums zu erreichen [nach Iba 91]

Für $T=0K$ ist die Fermiverteilung die Stufenfunktion: $f(E, 0K) = 1$ für $E < E_F$ und 0 für $E > E_F$. Bei höheren Temperaturen wird die Stufenfunktion aufgeweicht; auch Zustände mit $E > E_F$ sind "thermisch aktiviert" besetzt.

Aufgrund der Energielücke von einigen Elektronenvolt findet man in Isolatoren kaum thermisch aktivierte Elektronen im Leitungsband, und die elektrische Leitfähigkeit ist entsprechend niedrig (σ bei 10^{-14} bis $10^{-22} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Bei Halbleitern mit E_{gap} von einigen zehntel bis wenigen eV (z. B. 1,1eV für Silizium bei 300K) sind mehr Elektronen thermisch aus dem Valenz- in das Leitungsband aktiviert, σ reicht von 10^2 bis $10^9 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Gebräuchliche Halbleiter für die Elektronik mit E_{gap} um 1eV sind Elemente wie Silizium oder Germanium, aber auch Verbindungen wie GaAs. Neuerdings werden auch Isolatoren mit E_{gap} von über 3eV wie SiC oder Diamant für Leistungsanwendungen und Temperaturen bis 600°C vorgeschlagen [Ebe 93, Cho 91, Ste 93, Sau 95]. Die Energielücke von Zinndioxid beträgt 3,6eV [Age 77].

Thermisch aktivierte Elektronen der negativen Elementarladung $-e$ und der Dichte N_E bewegen sich frei im Leitungsband, aber auch die Elektronenfehlstellen ("Löcher") der formalen Ladung $+e$ und Dichte N_L im Valenzband. Dieser Leitungsmechanismus wird Eigenleitung ("intrinsische" Halbleitung) genannt, wobei die Dichte der Leitungselektronen gleich der Dichte der Löcher ist, also $N_E = N_L = N_i$. Die intrinsische Ladungsträgerdichte N_i ist proportional zu $\exp(-E_{gap}/2kT)$. Generell gilt das Massenwirkungsgesetz:

$$N_E * N_L = \text{const.} * \exp(-E_{gap}/kT).$$

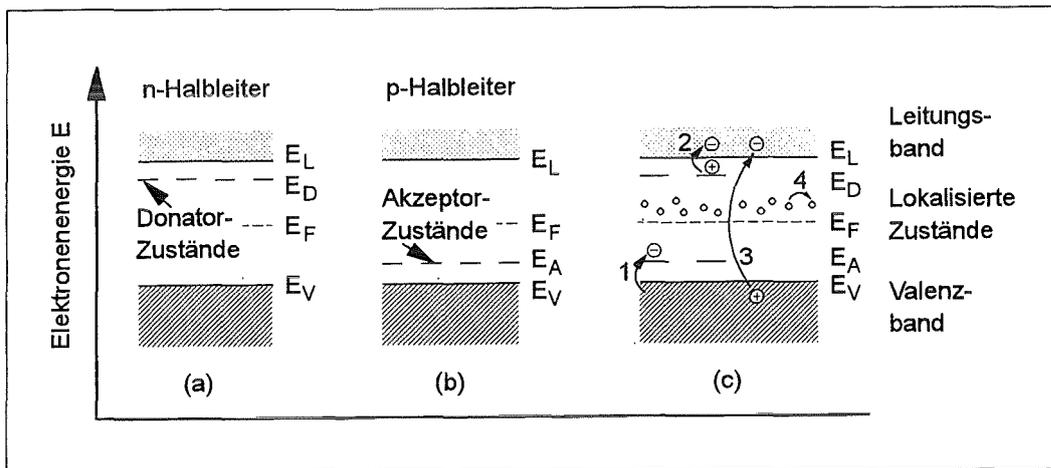


Abb. 2-2: Bandschemata dotierter Halbleiter und Elektronenübergänge (thermische Aktivierung nach $N \sim \exp(-\Delta E/2kT)$): "Donatoren" bieten zusätzliche Elektronen für das Leitungsband an (a). "Akzeptoren" ziehen Elektronen aus dem Valenzband ab (b). Mögliche Elektronen-Übergänge (c): Vom Valenzband zu Akzeptorniveaus (c1, $E_A - E_V$) oder von Donatorniveaus ins Leitungsband (c2, $E_L - E_D$) mit viel kleineren Energiedifferenzen ΔE (wenige Hundertstel eV) als vom Valenz- ins Leitungsband (c3, $E_{\text{gap}} = E_L - E_V$) [nach Iba 91], Tunneln zwischen benachbarten lokalisierten Zuständen (c4). In den schematischen Bändermodellen bedeuten E_F die Fermi-Energie, E_L die Unterkante des Leitungsbands, E_V die Oberkante des Valenzbands, E_D bzw. E_A Donator- bzw. Akzeptor-Niveaus. Man spricht von n- bzw p-Halbleitung, wenn die Elektronen im Leitungs- bzw. die Löcher im Valenzband überwiegen

Neben intrinsischem Halbleiterverhalten gibt es auch die Möglichkeit, durch gezielte geringe Verunreinigungs Zusätze ("Dotierung", z. B. ein Fremdatom auf 10^{10} Atome des Grundmaterials) die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern gezielt einzustellen. Die eingefügten Fremdatome, z. B. fünfwertige Elemente wie Arsen oder dreiwertige Elemente wie Bor im vierwertigen Silizium, bilden zusätzliche räumlich lokalisierte Zustände zwischen Valenz- und Leitungsband (Abb. 2-2). Da die Energiedifferenzen zwischen Donator- bzw. Akzeptorzuständen und den entsprechenden Bändern nur wenige Hundertstel Elektronenvolt betragen, sind Donatoren und Akzeptoren schon bei Raumtemperatur weitgehend thermisch ionisiert und die Elektronen und Löcher in Bändern frei beweglich. Neben der Leitung in Bändern ist in gestörten oder amorphen Halbleitern bei großem Wert von E_{gap} und hoher Dichte der lokalisierten Zustände in der Bandlücke auch das Tunneln zwischen benachbarten lokalisierten Zuständen ("Hopping Conduction") ein wichtiger Leitfähigkeitsmechanismus, z. B. in nanokristallinem Zinndioxid, wo lokalisierte Grenzflächenzustände und Volumendefekte durch Gase beeinflusst werden [Cap 81]. In Abb. 2-3 ist die Zustandsdichte $g(E)$ der Elektronen in SnO_2 in einer schematischen Bandstruktur dargestellt.

Die Gesamtkonzentration N_D der Donatoren setzt sich im Fall nur einfach ionisierbarer Donatoren zusammen aus der Anzahl N_D^0 nichtionisierter und der Anzahl N_D^+ ionisierter Zustände: $N_D = N_D^0 + N_D^+$. Die Zahl N_D^+ ionisierter Donatoren ist in einem n-dotierten Halbleiter proportional zu $\exp(-(E_L - E_D)/2kT)$. Entsprechend gilt in einem p-Halbleiter für die Akzeptoren $N_A = N_A^0 + N_A^-$ und $N_A^- \sim \exp(-(E_A - E_V)/2kT)$. Auch in dotierten Halbleitern ist das Massenwirkungsgesetz zwischen Löchern im Valenz- und Elektronen im Leitungsband zu berücksichtigen.

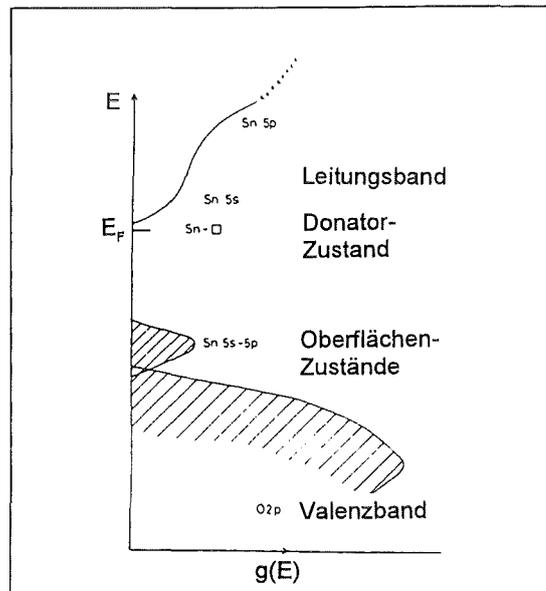


Abb. 2-3: Elektronische Zustandsdichte $g(E)$ von SnO_2 (schematisch); schraffierte Bereiche sind mit Elektronen besetzt [Cox 82]

Da auch die ionisierten Dotierzustände elektrische Ladung tragen, lautet die Elektroneutralitätsbedingung $N_E + N_A^- = N_L + N_D^+$. Mit der Näherung, daß die Dotierdichten gering sind und sich die Donatoren und Akzeptoren nicht gegenseitig beeinflussen, sowie unter Vernachlässigung einer veränderten Fermifunktion aufgrund der beiden Spineinstellungen der Elektronen ergibt sich

$$N_D^0 = N_D * \{1 + \exp [(E_D - E_F)/kT]\}^{-1} \quad \text{bzw.} \quad N_A^0 = N_A * \{1 + \exp [(E_F - E_A)/kT]\}^{-1} \quad [\text{Iba 91}].$$

In Verbindungshalbleitern stellen auch Defekte, insbesondere Fehlstellen, Donator- bzw. Akzeptor-Zustände zur Verfügung. In Zinndioxid z. B. wirken Sauerstoff-Fehlstellen als Donatoren. Samson und Fonstad [Sam 73] geben Anregungsenergien von 0,03eV bzw. 0,15eV an für einfach bzw. doppelt ionisierte Sauerstoff-Fehlstellen [s. a. Rom 88]. Gemäß $V_O \leftrightarrow V_O^{**} + 2e^-$ werden Elektronen an das Leitungsband abgegeben, so daß n-Halbleitung vorliegt.

2.1.2 Kristallstruktur und Volumendefekt-Thermodynamik

Kristallstruktur von SnO_2

Zinndioxid kommt in der Natur vor als Casserit, Zinnstein [GME], die Dichte beträgt $6,72 \text{ g cm}^{-3}$ [LAN]. Die tetragonale Rutil-Struktur ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) ist in Abb. 2-4 dargestellt. Um Röntgenbeugungsspektren von Zinndioxid zu analysieren, ist es wichtig, auch andere eventuell auftretende Oxide des Zinn zu kennen. Deshalb sind zusätzlich die Einheitszellen von metallischem β -Zinn, der bei Raumtemperatur stabilen metallischen Zinnphase, und von Zinnmonoxid, SnO , angegeben. Die entsprechenden Gitterabstände und Atompositionen finden sich in Tab. 2-1.

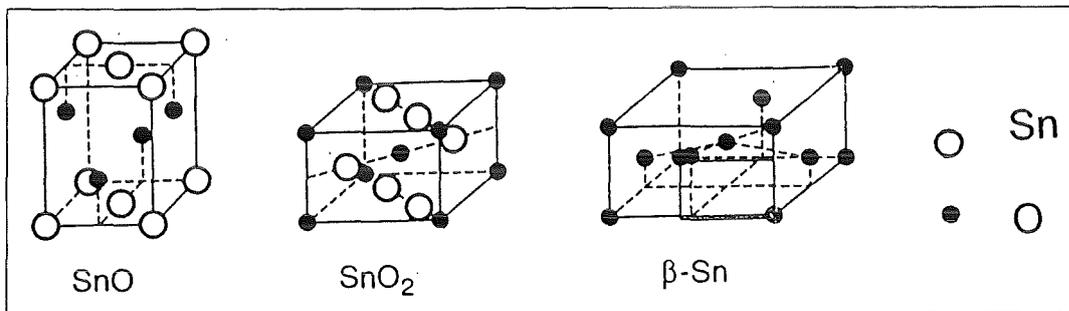


Abb. 2-4: Kristallstrukturen von SnO, SnO₂ und β-Sn [Pel 93]. Die Gitterabstände und Atompositionen sind in Tab. 2-1 aufgeführt

	SnO	SnO ₂	β-Sn
a = b (nm)	0,3802	0,4737	0,5831
c (nm)	0,4836	0,3186	0,3182
Sn-Positionen	($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{3}{4}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$)	(0,0,0), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	(0,0,0), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{3}{4}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$)
O-Positionen	(0,0,0), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)	(u, u, 0), (-u, -u, 0), ($\frac{1}{2}+u$, $\frac{1}{2}-u$, $\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}-u$, $\frac{1}{2}+u$, $\frac{1}{2}$) u = 0,307	

Tab. 2-1: Gitterabstände der tetragonalen Einheitszellen von SnO, SnO₂ und β-Sn sowie Atompositionen bei Raumtemperatur [Bog 64, Smi 82]

Viele Autoren weisen darauf hin, daß neben SnO₂ und SnO auch andere Zinn-Oxide unter bestimmten Bedingungen stabil sind. Allerdings handelt es sich bei den Proben auch um Gemische verschiedener Oxide des Zinn. Strukturdaten werden selten angegeben, häufiger Beugungsspektren oder die Lage von Reflexen. Gesichert ist nur die Existenz von Sn₂O₃ mit zwei- und vierwertigen Zinnionen im Gitter. Dies entsteht bei der thermischen Zersetzung von SnO bei 450°C gemäß $3\text{SnO} \rightarrow \text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{Sn}$ und zersetzt sich unterhalb 450°C langsam weiter nach $2\text{Sn}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{SnO}_2 + \text{Sn}$ [Mur 73]. Murken und Trömel analysierten Sn₂O₃ mit Röntgenbeugung und fanden eine triklinen Einheitszelle mit den in Tab. 2-2 angegebenen Strukturdaten, geben aber keine Atompositionen an [Mur 73]. Es handelt sich um ein Oxid mit zwei- und vierwertigem Zinn [Has 73].

a (nm)	b (nm)	c (nm)	α	β	γ
0,5457 ± 0,0004	0,8179 ± 0,00067	0,3714 ± 0,0003	93,8°	92,3°	≈90°

Tab. 2-2: Gitterparameter der triklinen Sn₂O₃-Zelle [Mur 73]

Defekte

Typische "intrinsische" Volumenpunktdefekte in Verbindungskristallen (d. h. ohne Fremdatome) sind Schottky- und Frenkel-Fehlstellen (Abb. 2-5). Wandern Atome aus dem Kristallinneren an die Kristalloberfläche oder an Grenzflächen, so spricht man von Schottky-Fehlordnung. Dabei ist die Dichte gegenüber der des fehlerfreien Kristalls verringert. Im Gegensatz hierzu steht die Frenkel-Fehlordnung, bei der im Kristallinneren gleichviele Leerstellen und Zwischengitteratome gebildet werden.

An Oberflächen von Einkristallen, aber auch an Grenzflächen nano- oder mikrokristalliner Festkörper, gibt es Verschiebungen der Atompositionen gegenüber der Volumenordnung ("Rekonstruktion" der Oberfläche [Fre 80]).

"Extrinsische" Defekte entstehen beim Dotieren mit fremden Atomen, die auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden oder reguläre Atome auf deren Plätzen ersetzen.

Gitterfehler werden in der Notation nach Kröger und Vink angegeben [Krö 56] (Abb. 2-6). Der Defektyp wird durch ein Symbol, der kristallographische Platz durch einen tiefgestellten und die Ladung durch einen hochgestellten Index bezeichnet. Bezogen auf die Ladung des regulären Gitterbausteins gibt man die Ladungen mit ' für negativ, ° für positiv und x für neutral an [Hen 91]. Ein fehlendes Sauerstoffatom in TiO_2 läßt zwei Titanionen der Ladung +3 gegenüber +4 im ungestörten Gitter entstehen, d. h. Ti' . Die doppelt ionisierte Sauerstoff-Fehlstelle V_O'' hat zwei Elektronen weniger als das O^{2-} -Ion. Die Bezeichnung für einen solchen Defekt lautet somit $(\text{Ti}'\text{Ti}'\text{V}_\text{O}'')$. Zinn als Hauptgruppenelement hingegen tritt in Verbindungen praktisch nur in den Oxidationsstufen +2 und +4 auf [Röm 89].

Die Konzentration von Punktdefekten, d. h. Fehlordnungen der Gitterbausteine, der Elektronen oder der Löcher, wird durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt. Bei einer Reaktion $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ ist die Gleichgewichtskonstante K gegeben durch

$$K = ([C]^c * [D]^d) / ([A]^a * [B]^b),$$

wobei $[A]$ die Konzentration der Komponente A im Gleichgewicht angibt. Die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante K stellt ein Maß dafür dar, ob die Komponenten auf der rechten oder linken Seite der Reaktionsgleichung überwiegen.

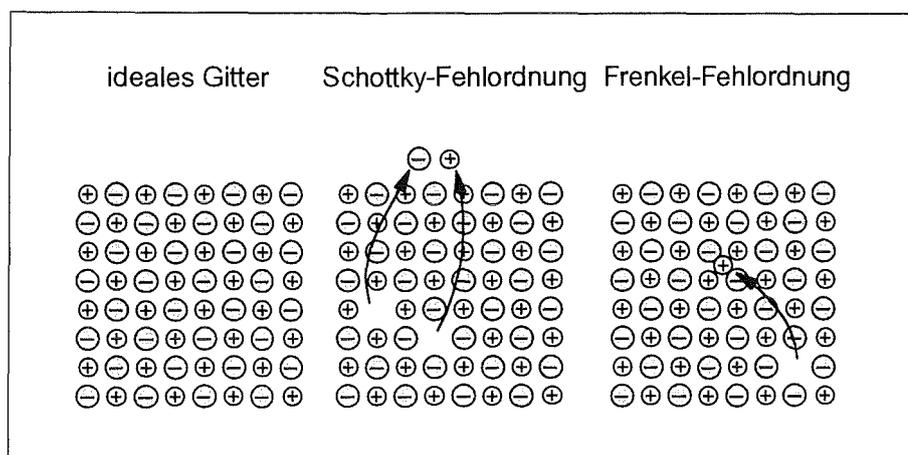


Abb. 2-5: Beispiele für Schottky- und Frenkel-Defekte [nach Kit 73, Eva 64]

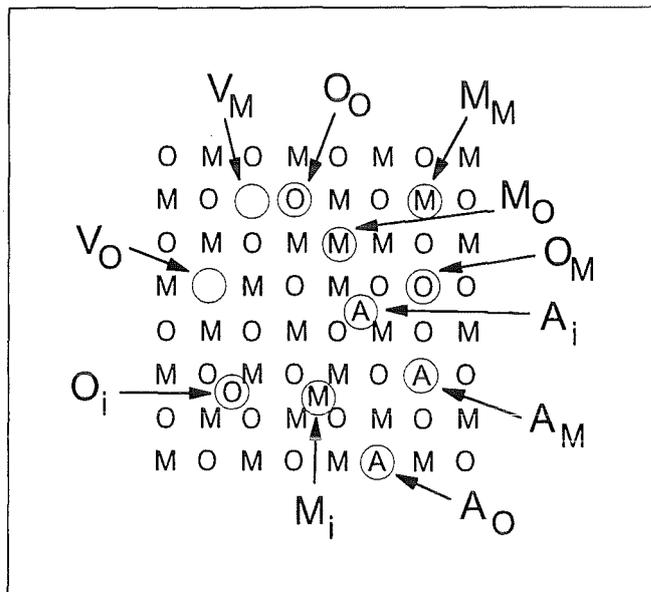
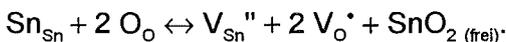


Abb. 2-6: Defekte in einem stöchiometrischen Oxid MO [nach Sie 87] und Kröger-Vink-Notation [Krö 56]. O_O bzw. M_M bezeichnen reguläre Gitterstellen im Sauerstoff- bzw. Metall-Teilgitter. V_O bzw. V_M stehen für Fehlstellen, O_i , M_i bzw. A_i bezeichnen Sauerstoff-, Metall- bzw. Fremdatome oder -Ionen auf Zwischengitterplätzen (i für "interstitial"), O_M , M_O , A_M , A_O Atome des jeweiligen Typs auf M- bzw. O-Plätzen. Zum hier nicht angegebenen Ladungszustand siehe Text

In reinem, undotiertem SnO_{2-x} wird die Nichtstöchiometrie durch doppelt ionisierte Sauerstoff-Fehlstellen V_O^{**} hervorgerufen. Für deren Wechselwirkung mit der Gasphase sind zwei Reaktionswege denkbar: $\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + V_O^{**} + 2e' \leftrightarrow O_O$ bzw. $\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + V_O^{**} \leftrightarrow O_O + 2h^*$. Bei unterstöchiometrischem SnO_{2-x} ist die erste Gleichung relevant, da die Konzentration $[e']$ der Elektronen im Leitungsband viel größer ist als die Konzentration $[h^*]$ der Löcher im Valenzband.

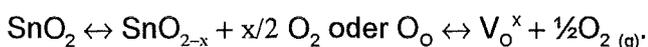
Die Schottky-Fehlordnung beschreibt das Gleichgewicht zwischen Leerstellen der verschiedenen Teilgitter (Ionen verlassen reguläre Gitterplätze und wandern an die Oberfläche bzw. an Korngrenzen), z. B. wird aus Zinndioxid eine Formeleinheit entfernt:



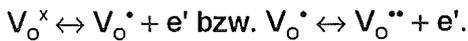
Die Frenkel-Fehlordnung hingegen beschreibt das Gleichgewicht zwischen Leerstellen und Zwischengitter-Teilchen (ein Ion wandert auf einen Zwischengitterplatz im Kristall):



In Metalloxiden existieren oft auch nicht-stöchiometrische Phasen. Die Ladung der vorherrschenden Defekte wird durch elektronische Defekte neutralisiert. Für Zinndioxid im Gleichgewicht mit gasförmigem Sauerstoff gilt



Die Sauerstoff-Fehlstellen V_O^x können auch mit Ionisationsenergien von 0,03eV bzw. 0,15eV ionisiert werden [Sam 73]:



Mit der Elektroneutralität $[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ folgt nach dem Massenwirkungsgesetz

$$K = [V_O^{\bullet\bullet}] * [e']^2 * p_{O_2}^{1/2} = 4 [V_O^{\bullet\bullet}]^3 p_{O_2}^{1/2}, \text{ oder mit der Unterstöchiometrie } x = 2 [V_O^{\bullet\bullet}] / [O_O]:$$

$$K' = x^3 p_{O_2}^{1/2},$$

wobei $[O_O] \approx 5,46 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ die Konzentration aller Sauerstoff-Atome ist [Sie 87].

Im Gleichgewicht mit dem äußeren O_2 -Partialdruck p_{O_2} stellen sich im SnO_2 -Volumen Gleichgewichtskonzentrationen von Sauerstoff-Fehlstellen bzw. Zwischengitter-Sauerstoff ein, so daß die Dichte der Ladungsträger und damit die Volumenleitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} abhängt (Abb. 2-7).

Aus $K = p_{O_2}^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}] [e']^2$ folgt weiterhin $[e'] = (K'')^{-1/3} p_{O_2}^{-1/6}$, d. h. die Leitfähigkeit hängt von der Potenz $-1/6$ des äußeren Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} ab. Dieser Reaktionsweg ist der zumeist überwiegende Mechanismus bei der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Fehlstellen im Zinn-dioxid. Allerdings ist die Potenz $-1/6$ experimentell schwer von den Exponenten $-1/4$ oder $-1/5$ zu unterscheiden, die aus ähnlichen Reaktionen abgeleitet werden.

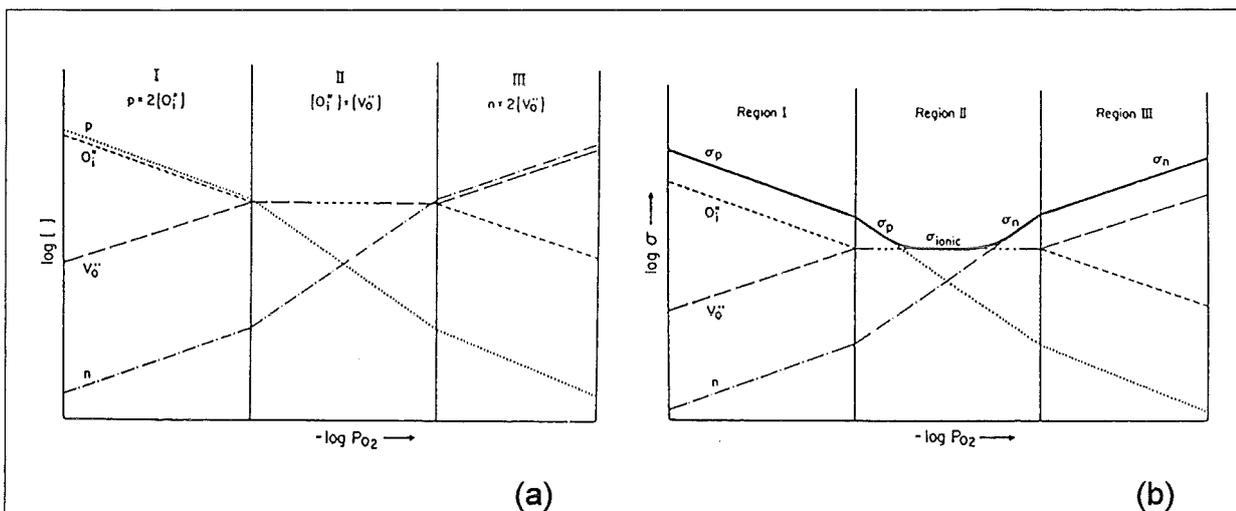


Abb. 2-7: Defektkonzentrations-Isotherme in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck für ein reines Oxid mit intrinsischer Frenkel-Fehlordnung (a), zugehörige Isotherme der elektrischen Leitfähigkeit σ (b) [Soe 81]. Für SnO_2 sind unter den üblichen Bedingungen die Bereiche II und III (stöchiometrische Verbindung bzw. Sauerstoff-Fehlstellen) relevant

2.1.3 Elektrische Leitfähigkeit und Kontakte

Die einfachste Meßmethode zur Ermittlung der spezifischen Volumenleitfähigkeit σ_b (b für "bulk" = Volumen) in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bzw. des spezifischen Widerstands $\rho = 1/\sigma_b$ ist die Zweistreifentechnik, bei der eine Probe der Länge a und Querschnittsfläche A mit zwei Streifen kontaktiert wird: $\rho = R \cdot A/a$.

Für einen Halbleiter gilt $\sigma_b = N_E \cdot |q_E| \cdot \mu_E + N_L \cdot |q_L| \cdot \mu_L$ [Iba 91]

mit Ladungsträgerdichte N und -Beweglichkeit μ . Außer bei intrinsischen Halbleitern liefert im wesentlichen ein Typ von Ladungsträgern ("Majoritäts"-Ladungsträger gegenüber den "Minoritäts"-Ladungsträgern) den Beitrag zur Leitung. Intrinsische und auch dotierte Halbleiter zeigen in bestimmten Temperaturbereichen ansteigende $\sigma_b(T)$ -Kurven, wenn die thermische Aktivierung der Ladungsträger N und damit σ bestimmt. Bei Metallen hingegen ist $N(T) \approx \text{const}$, aber die Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen an Gitterschwingungen, den Phononen, nimmt zu, weshalb $\mu(T)$ und damit $\sigma_b(T)$ mit steigender Temperatur fallen. Die Größen N und μ der Majoritätsladungsträger können nur mit Messungen des Hall-Effekts separiert werden, wobei der Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Ladungsträgerbewegungen untersucht wird. Die Hallspannung liefert dann Dichte und Polarität der dominierenden Ladungsträger.

Elektrische Eigenschaften von SnO_2

Einige elektrische Eigenschaften von SnO_2 sind in Tab. 2-3 zusammengefaßt. Da die Eigenschaften sehr stark mit der Präparation des Zinndioxid und mit den Meßbedingungen variieren, sind die aufgeführten Daten nur als typische Werte zu verstehen.

Ladungsträgerdichte N (cm^{-3})	Beweglichkeit μ ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Elektrische Leitfähigkeit σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Probe	Bedingungen	Literatur
$4,13 \cdot 10^{17}$		1,12	Einkristalle	1363K, 10^3 Pa O_2	[Sie 87]
$1,97 \cdot 10^{17}$		0,535		1363K, 10^5 Pa O_2	
$9 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{18}$	150 - 260		Einkristalle	300K	[Fon 71]
		10^{-8}	stöchiom. Filme	Raumtemperatur	[Jar 76]
$10^{18} - 2 \cdot 10^{20}$	1 Größenordnung kleiner als für Einkristalle	$10^{-1} - 3 \cdot 10^2$	Leitfähige transparente Filme		
$10^{19} - 10^{20}$	5 - 30	$10^2 - 10^3$	Filme		[Cho 83]
$2,8 - 12,8 \cdot 10^{18}$	2,1 - 6,6	1,2 - 13,2	300nm, HF-gesputterte Filme	250°C, Ar und Ar/1% H_2 (N und μ steigen mit H_2)	[Gut 93]

Tab. 2-3: Typische elektrische Eigenschaften verschiedener SnO_2 -Proben (Fortsetzung nächste Seite)

Eigenschaft	typische Werte	Probe	Bedingungen	Literatur
Energielücke E_{gap} (eV)	3,6	Einkristalle		[Age 77]
1. bzw. 2. Ionisierungsenergie von V_o (meV)	30 bzw. 150	Einkristalle		[Sam 73]
Molenbruch x (SnO_{2-x})	$7,44 \cdot 10^{-6}$	Einkristalle	$1363K, 10^3 Pa O_2$	[Sie 87]
	$3,55 \cdot 10^{-6}$		$1363K, 10^5 Pa O_2$	

Tab. 2-3: Typische elektrische Eigenschaften verschiedener SnO_2 -Proben (Fortsetzung)

Verarmungsrandschicht

Damit ein Elektron der Energie E_F aus dem Festkörperinneren über die Oberfläche nach außen gelangen kann, muß die Austrittsarbeit ϕ überwunden werden (Abb. 2-8a) [Hen 91]. ϕ entsteht durch eine an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen veränderte Zustandsdichte sowie durch Oberflächendipole aufgrund zusätzlicher besetzbarer Defektzustände (Abb. 2-8b). Hieraus resultiert eine Flächenladungsdichte $Q_{(s)ss}$ ((s) = surface, ss = surface state = Oberflächenzustand). Während diese bei Metallen mit hoher Dichte beweglicher Ladungen innerhalb weniger Atomabstände abgeschirmt wird, werden bei Halbleitern und Isolatoren die Ladungen an der Oberfläche durch lokalisierte Ladungen der Dichte $Q_{(s)sc}$ im Festkörper neutralisiert (sc = space charge = Raumladung). Die Bandverbiegung eV_s wird durch die Ladungsdichten $Q_{(s)ss}$ und $Q_{(s)sc}$ bestimmt. Die Debye-Länge L_D der Elektronen bzw. Löcher beschreibt die Abschirmlänge. Bei Halbleitern sind dies 1nm bis 1000nm, in Metallen um 0,1nm. Je mehr freie Ladungsträger pro Volumen vorhanden sind, desto schneller werden die Störungen abgeschirmt (abgeschirmtes Coulomb-Potential), und desto kleiner ist L_D . Bei n-Halbleitern schirmen die Elektronen die Ladung ab.

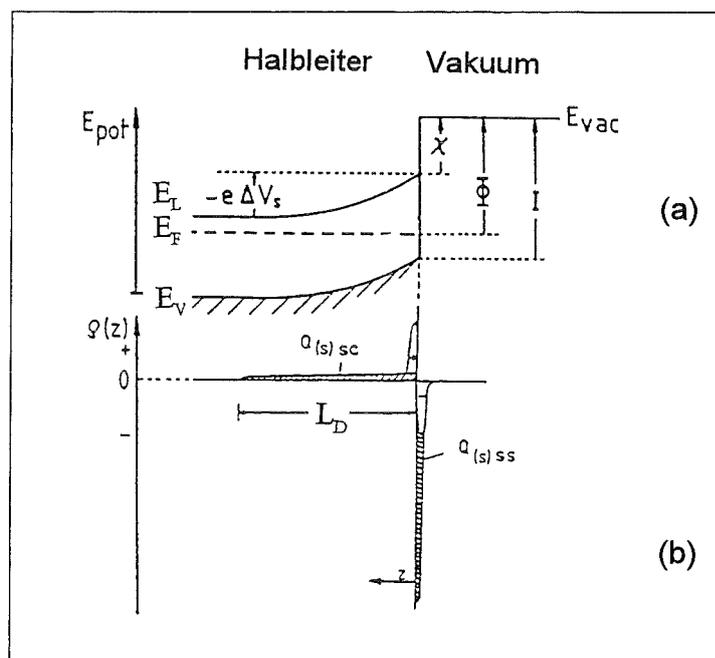


Abb. 2-8: Bandschema eines n-Halbleiters mit Bandverbiegung der Ausdehnung L_D , die aus dem Oberflächenpotential V_s resultiert (a) und zugehörige Ladungsdichten (b) [Hen 91]. L_D ist die Debye-Länge, die anderen Symbole sind im Text erklärt

In Abb. 2-8a sind auch die Elektronenaffinität χ und die Ionisationsenergie I eingetragen. χ ist die Energie, die ein Elektron benötigt, um aus dem Leitungsband ins Vakuum zu entweichen. I ist die Energie, die man aufbringen muß, um ein Valenzelektron aus dem Festkörper zu entfernen.

Die Debye-Länge der Elektronen errechnet sich zu

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k T}{e^2 N_E}}$$

[Sze 81, Göp 83] mit Elementarladung e , Boltzmannkonstante k , Vakuumdielektrizitätskonstante ϵ_0 und relativer Dielektrizitätskonstante ϵ_r . Für SnO_2 sind in der Literatur Werte für L_D von wenigen nm bis zu wenigen zehn nm zu finden [z. B. Zem 88].

Da die Elektronendichte in der Randschicht geringer ist als im Volumen, spricht man von einer Verarmungszone. Diese Verarmungsrandschicht führt dazu, daß die Leitfähigkeit parallel zur Oberfläche verringert wird. Umgekehrt kann durch zusätzlich in die Oberfläche eingebrachte Elektronen die Oberflächenleitfähigkeit erhöht werden. Für dünne Schichten, bei denen neben dem Volumenmaterial auch Ober- und Grenzflächen zur Leitfähigkeit beitragen [Cap 81], ist es sinnvoll, eine Flächenleitfähigkeit σ_{\square} mit der Dimension Ω^{-1} zu definieren.

Für eine Probe mit Breite b und Abstand a zwischen den parallelen Streifenkontakten, also der Fläche $A = a \cdot b$ zwischen den Meßkontakten, ergibt sich

$$\sigma_{\square} = R^{-1} \cdot \frac{a}{b} \text{ [Hen 91]},$$

σ_{\square} gibt also den Leitwert $G = 1/R$ eines Oberflächenquadrats beliebiger Seitenlänge $a = b$ an.

Die Leitfähigkeit σ_{\square} einer Probe der Dicke d setzt sich zusammen aus der Volumenleitfähigkeit $\sigma_{\square \text{ Flachband}} = \sigma_b \cdot d$ (b : bulk = Volumen, Flachband heißt ohne Bandverbiegung) und der Oberflächenleitfähigkeit der Raumladungsschicht $\Delta\sigma$:

$$\sigma_{\square} = \sigma_b \cdot d + \Delta\sigma \text{ [Göp 80]}.$$

Leitfähigkeits-Beiträge von Korngrenzen lassen sich von denen des Bulkmaterials separieren, indem man bei Frequenzen von wenigen Hz bis zu hunderten MHz die Impedanzen ermittelt. Die an die Meßwerte angepaßten R/C-Kombinationen in Parallel- und Serien-Schaltung können einzelnen Transportmechanismen und Probereichen zugeordnet werden [Sie 91].

Schottky-Barrieren

Auf die Oberfläche aufgebraachte Metalle beeinflussen die Leitfähigkeit von Halbleitern senkrecht und parallel zur Oberfläche. An der Grenze von einem Metall zu einem Halbleiter ergibt sich je nach den Austrittsarbeiten ϕ von Metall und Halbleiter eine Anreicherungs- oder eine Verarmungsrandschicht. Vor dem Kontakt haben die Fermi-Niveaus E_F in Halbleiter und Metall unterschiedliche Lagen, bei Kontakt gleichen sich die Fermi-Energien E_F durch Ladungstransfer an. Im ersten Fall entsteht ein ohmscher Kontakt mit linearem $U(I)$, im letzteren eine sperrende Schottky-Barriere [Sze 81] (Abb. 2-9), d. h. eine Verarmungsrandschicht an der Halbleiter/Metall-Grenze, ähnlich der diskutierten Oberfläche eines Halbleiters. Die resultierende

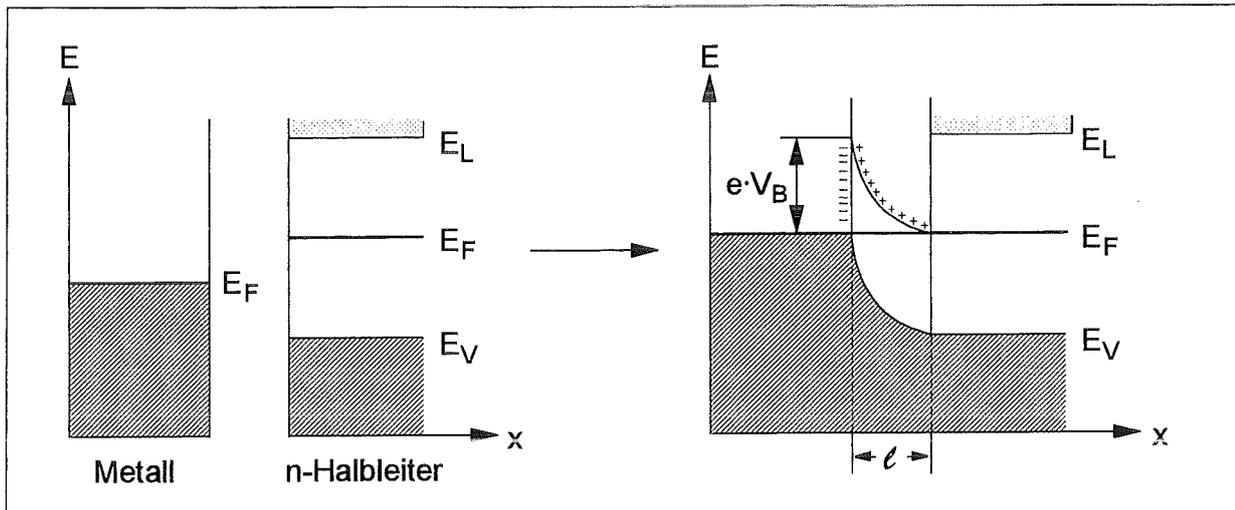


Abb. 2-9: Schottky-Barriere an einer Halbleiter-Metall-Grenze mit in das gleiche Diagramm eingetragenen positiven und negativen Raumladungen + bzw. - [nach Hun 87]

Ladungsträgerverteilung führt bei der Schottky-Barriere zu asymmetrischen $U(I)$ -Kennlinien wie bei einer p-n-Diode. Solche Halbleiter-Metall-Übergänge werden als gleichrichtende Halbleiterbauelemente ("Schottky-Dioden") für hohe Frequenzen und zum schnellen Schalten verwendet.

Die Barrierenhöhe $e \cdot V_B$ bzw. das "Diffusionspotential" V_B ist durch die Differenz zwischen den Austrittsarbeiten des Halbleiters und des Metalls gegeben: $e \cdot V_B = \phi_{HL} - \phi_{Metall}$ [Hau 52]. Die Ausdehnung ℓ der Raumladungszone berechnet sich zu

$$\ell = \sqrt{2\epsilon_r \epsilon_0 V_B / N_D e} \quad [\text{Sze 81}],$$

z. B. resultiert für Germanium mit Donatordichte $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $V_B \approx 0,5 \text{ eV}$ und relativer Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 16$ eine Dicke der Raumladungsschicht von $\ell \approx 0,3 \mu\text{m}$ [Hun 87].

Für Zinndioxid ergibt sich mit $N = 10^{18}$ bis 10^{15} cm^{-3} , $\epsilon_{r, \text{statisch}} \approx 9$ [Smi 82] bei Werten für V_B von 0,1V bis 1V eine Dicke ℓ zwischen 10nm und $1 \mu\text{m}$. Bei dünnen Zinndioxid-Schichten mit Metallkontakten dominiert also unter Umständen die Raumladungszone die gesamte Schichtdicke.

Barrieren an Korngrenzen

Polykristalline Materialien, wie sie in der Regel eingesetzt werden - sei es in Form dünner Filme oder gesinterten Pulvers -, weisen einen großen Anteil an Korngrenzen auf. Diese resultieren in mehr oder weniger hohen Potentialbarrieren der Höhe eV_B für Leitungselektronen (Abb. 2-10). Da der Meßstrom in einer makroskopischen Probe viele Kristallite nacheinander durchfließt, durchlaufen die Ladungsträger viele Potentialbarrieren. Nach Morrison resultiert beispielsweise für die Leitfähigkeit von gesintertem Zinndioxid $\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-eV_B/kT)$ [Mor 71]. Unter der Annahme, daß die an jedem Korn-Korn-Kontakt abfallende Spannung kleiner ist als kT/e (bei Raumtemperatur etwa 0,025V, bei 350°C ca. 0,05V), resultiert eine ohmsche Spannungsabhängigkeit [Lan 87]. Lantto et. al. [Lan 87, Lan 88] untersuchten den Einfluß von Sauerstoff-Spezies und CO auf die Barrierenhöhe eV_B bei SnO_2 und fanden Abhängigkeiten

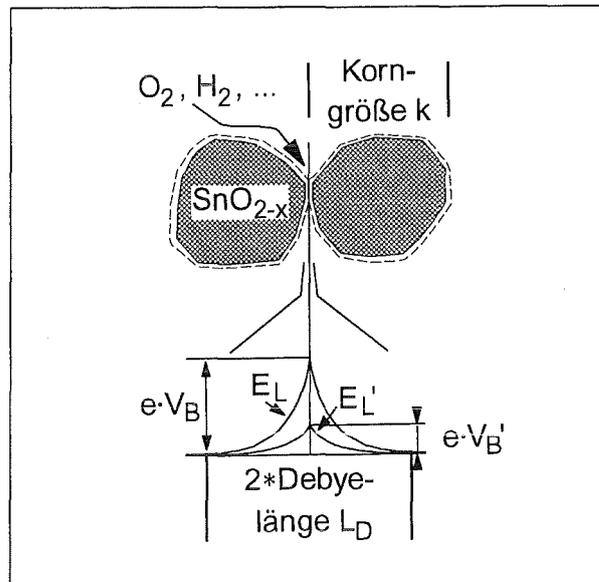


Abb. 2-10: Potentialbarriere der Höhe eV_B , eV_B' und Leitungsband-Unterkanten E_L , E_L' an der Grenze zweier SnO_2 -Körner an Luft ohne bzw. mit reduzierendem Gas [nach Kow 87]

von der Temperatur ebenso wie von den Partialdrucken von Sauerstoff und reduzierenden bzw. oxidierenden Gasen. Adsorbierter Sauerstoff verändert die Oberflächengruppen und damit das Oberflächenpotential und die Bandverbiegung; die gleichen Autoren fanden Barrierenhöhen um 1eV [Lan 88].

Ohmsche Kontakte

Ohmsche Kontakte sind wichtig für die Meßtechnik als linearer Transformator zwischen Strom und Spannung, z. B. bei Leitfähigkeits-Gassensoren. Sie zeichnen sich durch eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie aus, d. h. $R = U/I$ ist in weiten Bereichen von U bzw. I konstant. Ohmsche Kontakte bestehen zwischen sich berührenden Metallen; zwischen Halbleitern und Metallen erreicht man sie durch niedrige Barrieren eV_B (Abb. 2-11a) oder hohe Dotierungen (d. h. schmale Barrieren, Abb. 2-11b). Im ersten Fall wandern die Ladungsträger über die Barriere, im letzteren tunneln sie hindurch oder hüpfen über Zwischenzustände [Sze 81].

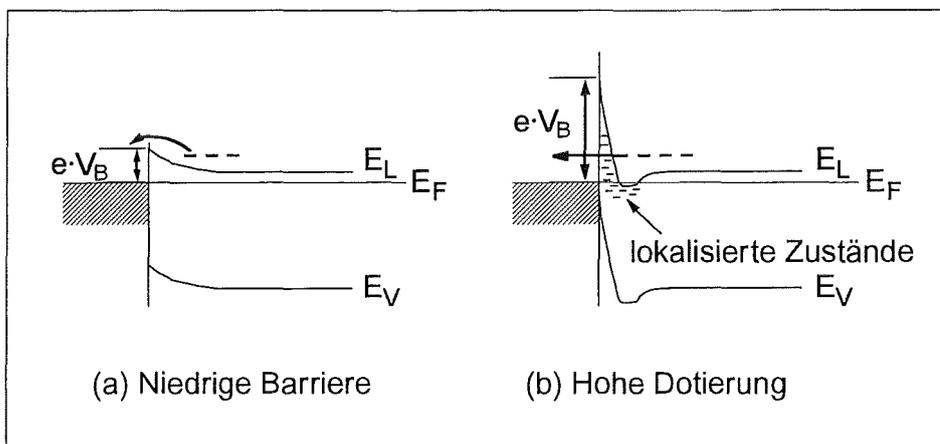


Abb. 2-11: Mögliche Bandschemata ohmscher Kontakte [Sze 81]

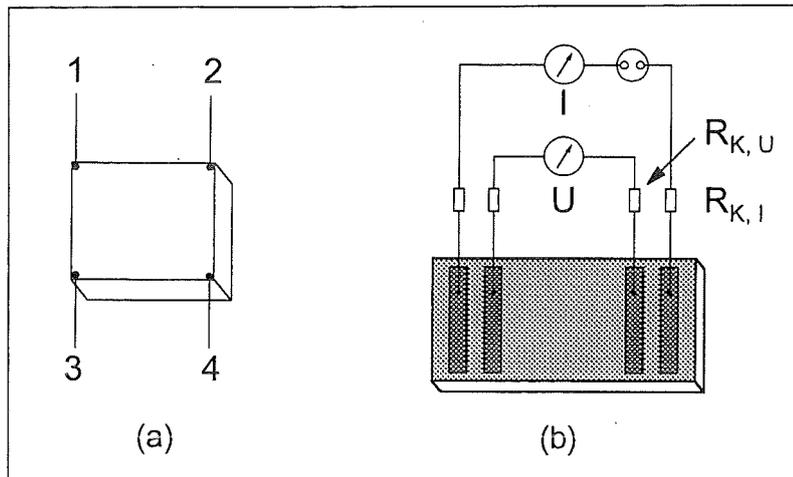


Abb. 2-12: Geometrie bei der Vierpunktanordnung (a), Geometrie und Prinzipschaltbild bei der Vierstreifen-Widerstandsmessung (b). Da die Spannung U mit einem hochohmigen Voltmeter gemessen wird, haben die Kontaktwiderstände $R_{K,U}$ keinen nennenswerten Einfluß

Genauere Leitfähigkeits-Messungen als mit der Zweipunkt-Geometrie sind in Vierpunkt- oder Vierstreifen-Anordnung möglich (Abb. 2-12). Dabei wird durch zwei Kontakte ein konstanter Strom I durch die Probe erzwungen. Da die Spannung U hochohmig gemessen wird, sind die Kontaktwiderstände $R_{K,U}$ vernachlässigbar. Thermospannungen an den Kontakten können durch Stromumkehr korrigiert werden.

Van der Pauw zeigte experimentell und theoretisch die Auswertung von Vierpunkt-Widerstands- und Hallmessungen an Proben auch nicht-rechtwinkliger Geometrie [Pau 58]. Bei symmetrischer Anordnung der vier Meßkontaktspitzen (Abb. 2-12a) am Rand einer quadratischen Schicht der Dicke d ist die spezifische Leitfähigkeit σ_b gegeben durch

$$\sigma_b = \frac{\ln 2}{\pi * d} * R^{-1} \text{ [Pau 58]},$$

wobei $R = U/I$ der Widerstand $R_{1-2, 3-4}$ ist, gemessen als Vierpunkt-Widerstand, indem durch die Kontakte 1 und 2 der Strom I fließt und an 3 und 4 die Spannung U gemessen wird. Die Flächenleitfähigkeit σ_{\square} ergibt sich dann für quadratische Proben nach $\sigma_{\square} = \sigma_b * d$, wie bereits erklärt. Bei nichtquadratischen Proben ergibt sich σ_b durch zyklisches Vertauschen der Kontakte unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors [Pau 58].

2.1.4 Festkörperoberflächen, Festkörper/Gas-Wechselwirkungen

Adsorption beschreibt die Anlagerung von Atomen oder Molekülen aus der umgebenden Atmosphäre an Festkörper-Oberflächen. Sogar in Ultrahochvakuumanlagen dauert es nur kurze Zeit, bis saubere Oberflächen mit einer Monolage aus dem Restgas bedeckt sind. Die Stoßzahl n_s in $s^{-1} cm^{-2}$ gibt an, wieviele Teilchen nach der kinetischen Gastheorie pro Sekunde auf eine Oberfläche von $1 cm^2$ auftreffen: $n_s = 1/4 * N_g * v$, wobei N_g die Dichte der Gasmoleküle in cm^{-3} und v ihre mittlere Geschwindigkeit in $cm s^{-1}$ sind. Es folgt die Beziehung

$$n_s = N_g \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \approx 2,7 * 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}} \text{ (cm}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

mit der Gaskonstante R , Temperatur T , Molekulargewicht M und konstant angenommenem Gasdruck p in mbar. Setzt man $M=28$, $T=300K$ und $3*10^{14}$ Teilchen pro cm^2 und Monolage ein, so ergibt sich etwa $p * 10^6$ Monolagen $s^{-1} mbar^{-1}$. Der Oberfläche werden also bei 10^6 mbar in einer Sekunde genügend Teilchen für die Bedeckung mit einer Monolage angeboten. Die Zeit t_{mono} , bis die Oberfläche tatsächlich mit einer Monolage bedeckt ist, hängt noch von dem Haftkoeffizienten S ab, der angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein auftreffendes Molekül auch adsorbiert wird:

$$t_{mono} = \frac{1}{n_s * S} \approx \frac{10^{-6}}{S * p} \text{ (s mbar)}.$$

Für saubere Metalloberflächen liegt S häufig nahe bei eins [Ert 85], für Oxide auch deutlich darunter. Die Bedeckung bleibt zeitlich konstant, wenn im Gleichgewicht gleichviele Moleküle desorbieren wie neu adsorbiert werden.

Adsorbate und die Stabilität von Sensorsignalen

Adsorbate wie Sauerstoff oder reduzierende Gase sind in der Sensorik wichtig, da die erste Wechselwirkung zwischen dem Sensor - einem Festkörper - und dem umgebenden Gas in oder an der äußersten Oberfläche, der Adsorbatschicht, stattfindet. Somit ist die Chemi- oder Physisorption an dieser Oberfläche eine Grundvoraussetzung, damit ein Gas überhaupt detektiert werden kann. Oberflächengruppen wie H_2O und OH -Gruppen, abhängig von der Luftfeuchtigkeit, sind für die Sensorik an SnO_2 wichtig. Demgegenüber verringern Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen die aktive Sensorfläche und blockieren die Ankopplungsstellen für reversible Sauerstoff-Adsorption und -Desorption, sie "vergiften" die Oberfläche irreversibel. Im Bemühen um stabilere oder selektivere Sensoren werden verschiedene Konzepte verwendet [Mor 87]. Diese sind einerseits präparativer Art, wie Edelmetalle als Dotierungen [Gei 92] und als Oberflächen-Additive, oder durch Filter [Alt 94], andererseits durch geeignete Meßbedingungen wie die Wahl einer konstanten oder zyklisch variierten Sensortemperatur [Sea 89].

Adsorptionsprozesse

Die Adsorptionsprozesse werden aufgrund der Art und damit Stärke ihrer Wechselwirkung unterschieden (Abb. 2-13).

Physisorption

Von Physisorption (Abb. 2-13a) spricht man bei vergleichsweise schwachen Wechselwirkungen zwischen abgesättigten Molekülen (meist deutlich unter 50 kJ mol^{-1} , also $< 0,5 \text{ eV}$ pro Teilchen). Dies sind ungerichtete Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen oder anziehende van-der-Waals-Kräfte zwischen einem permanenten Dipol und dem induzierten Dipol in einem polarisierbaren Molekül, oder zwischen zwei induzierten Dipolen. Physisorption tritt in jedem Festkörper-Gas-System auf, gut untersuchte Systeme sind Edelgase oder inerte molekularer Stickstoff auf Festkörpern bei tiefen Temperaturen. Da die Wechselwirkung bei der Physisorption relativ gering sind, ändert sich die Rekonstruktion der Oberflächenatome kaum, wie in Abb. 2-13a durch die aus energetischen Gründen paarweise zusammengerückten Oberflächenatome angedeutet ist. Moleküle dissoziieren bei der Physisorption im allgemeinen nicht.

Wasserstoff-Brückenbindung

In wasserstoffhaltigen Verbindungen können sich zwischen positiv polarisiertem Wasserstoff und negativ polarisierten Elektronenpaaren Wasserstoff-Brücken ausbilden. Ein Wasserstoff-Atom, das an ein stark elektronegatives Atom X gebunden ist, tritt dabei in Wechselwirkung mit einem einsamen Elektronenpaar des elektronegativen Atoms Y eines anderen Moleküls. Die resultierende starke, gerichtete, abgesättigte Bindung ist dadurch charakterisiert, daß das Atom X, das H-Atom und das einsame Elektronenpaar von Y auf einer Geraden liegen. Da das X-H-bindende Elektronenpaar weitgehend zum Atom X verlagert wird, steht das $1s$ -Orbital des Wasserstoffs für eine Art Atombindung mit dem freien Elektronenpaar des Atoms Y zur Verfügung. Wichtig hierfür ist die Kleinheit und Beweglichkeit des H-Atoms. Der Abstand X–Y ist kleiner als die Summe der van der Waalsschen Atomradien von X und Y. Das wichtigste Beispiel für einen Stoff mit Wasserstoffbrücken ist Wasser, wo Elektronenpaare des Sauerstoffs mit Wasserstoffatomen benachbarter Moleküle wechselwirken und die relativ hohen Schmelz- und Siedepunkte erklären. Aber auch in anderen Systemen wie C-O-H-Verbindungen oder Wasser an Hydroxiden sind solche Bindungen möglich.

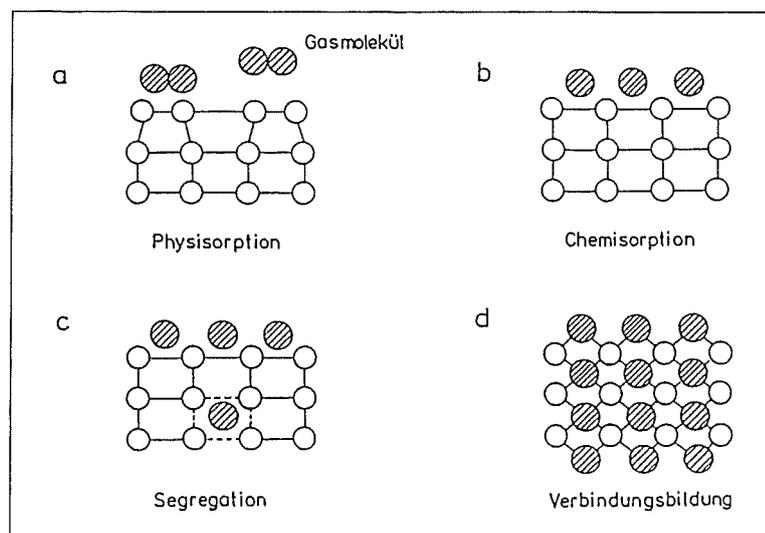


Abb. 2-13: Überblick über typische Festkörper-Gas-Reaktionen [Hen 91]. Die Verbindungsbildung (d) wird nur dann zur Adsorption gezählt, wenn die Dichte der wechselwirkenden Teilchen im Volumen klein ist, im Gegensatz zu dieser Abbildung

Die Bindung $X-H + Y \rightarrow X-H \cdots Y$ ist schwächer als kovalente Bindungen, sie liegt energetisch zwischen der Physisorption und der Chemisorption. Nach Grimsehl beträgt die Bindungsenergie etwa 20 kcal mol^{-1} ($0,4 \text{ eV}$ pro Wasserstoffbrücke), aber in Ausnahmefällen mit sehr starkem Dipolmoment wie dem H_2O -Molekül werden bis zu 100 kJ mol^{-1} (1 eV) erreicht [GRI]. Auch bei Temperaturen bis wenigen hundert Grad Celsius reicht deshalb die thermische Energie kT zur Desorption über H-Brücken chemisorbierter Moleküle noch nicht aus.

In Eis ist jedes Sauerstoffatom verzerrt tetraedrisch von vier H-Atomen umgeben: Es ist polar kovalent mit zwei Wasserstoffatomen und über Wasserstoffbrücken mit zwei weiteren Wasserstoffatomen anderer H_2O -Moleküle verknüpft. Die Atomabstände betragen $0,275 \text{ nm}$ für O-O, $0,099 \text{ nm}$ für O-H und $0,176 \text{ nm}$ für O \cdots H [GRI]. In flüssigem Wasser ist die Ordnung verringert, einige der H-Brücken sind aufgelöst.

Chemisorption

Als Chemisorption (Abb. 2-13b) bezeichnet man stärkere Wechselwirkungen, typischerweise mit Energien von 50 kJ mol^{-1} bis 500 kJ mol^{-1} ($0,5$ bis 5 eV). Moleküle können entweder molekular chemisorbiert werden, andererseits auch an der Oberfläche dissoziieren. Während z. B. Sauerstoff auf Platin(111)-Oberflächen bei tiefen Temperaturen molekular chemisorbiert wird, dissoziiert er bei höheren Temperaturen.

Segregation der Adsorbate

Kleine Atome oder Moleküle wie Wasserstoff können - über die rein oberflächliche Adsorption hinaus - in das Innere des Festkörpers eindiffundieren und eingelagert werden (Abb. 2-13c). Die Einlagerung erfolgt auf regulären Gitterplätzen oder Zwischengitterplätzen, aber auch an Korngrenzen, entlang deren die Diffusion bevorzugt erfolgt. Ein Beispiel für Segregation stellt das Eisen-Kohlenstoff-System (Stahl) dar.

Volumenreaktionen

Schließlich besteht die Möglichkeit, daß Verbindungen der Gasteilchen im Volumen des Festkörpers gebildet werden (Abb. 2-13d). Im Rahmen der Adsorption werden nur solche Volumenreaktionen berücksichtigt, bei denen die Dichte der wechselwirkenden Teilchen im Volumen klein ist [Hen 91]. Bei unvollständiger Volumenreaktion entstehen defektreiche Strukturen mit drastisch veränderten Eigenschaften. Ein Beispiel ist die Reduktion des Volumenzinndioxids durch Wasserstoff. Chemische Bindungsenergien betragen bis zu 5 eV , also 500 kJ mol^{-1} .

Katalyse an der Oberfläche

An der Oberfläche von Festkörpern werden chemische Reaktionen katalytisch beschleunigt und Gleichgewichte verändert. Dabei ist es charakteristisch, das der Katalysator nicht verändert oder verbraucht wird. Die Dissoziation chemisorbierter Moleküle spielt eine wichtige Rolle in der heterogenen Katalyse. An Metallen können beispielsweise adsorbierte H_2 -Moleküle in Atome dissoziieren und dann für Reaktionen zur Verfügung stehen, für die sonst hohe Aktivierungsenergien nötig wären: $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_{2 \text{ ads}} \rightarrow 2\text{H}_{\text{ads}}$. Ebenso sind Oxide katalytisch aktiv [Göp 80]. Bei Gas-Sensoren werden Oberflächenadditive aufgebracht, um katalytische Reaktionen stattfinden zu lassen, was die Empfindlichkeit für Moleküle wie Alkohol oder Methan stark erhöhen kann [Gei 91]. Als Katalysator könnte auch die OH-OH $_2$ -Schicht auf SnO_2 dienen, die

durch "Konditionieren" aufgebracht wird, siehe Kap. 4.2.4. An Edelmetall-Kontakten auf Sensoren treten ungewollte Katalyseeffekte auf.

Thermodesorption

Thermodesorptions-Experimente liefern Aufschlüsse über die Stärke der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung (Abb. 2-14). Dazu wird eine adsorbatbedeckte Probe im Vakuum erhitzt und die Menge und Art der desorbierenden Gase durch Druckanstiegsmessungen bzw. Massenspektrometrie bestimmt. Je nach Stärke der Bindung desorbieren die verschiedenen Spezies bei steigender Temperatur nacheinander. Die Darstellung des Bedeckungsgrades Θ über dem Druck p bei konstant gehaltener Temperatur T ergibt Adsorptions-Isothermen [Hen 91]. Im einfachsten Fall, bei kleinen Bedeckungen, ergibt sich ein linearer Zusammenhang, die Henry-Isotherme $\Theta \sim p$. Die Langmuir-Isotherme ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Maximalbedeckung Θ_{\max} auch bei hohem Druck nicht überschritten wird. Sie ergibt sich, wenn Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht identisch sind. In der Regel liegen kompliziertere Abhängigkeiten vor, wenn mehrere Adsorbatspezies im Gleichgewicht vorkommen.

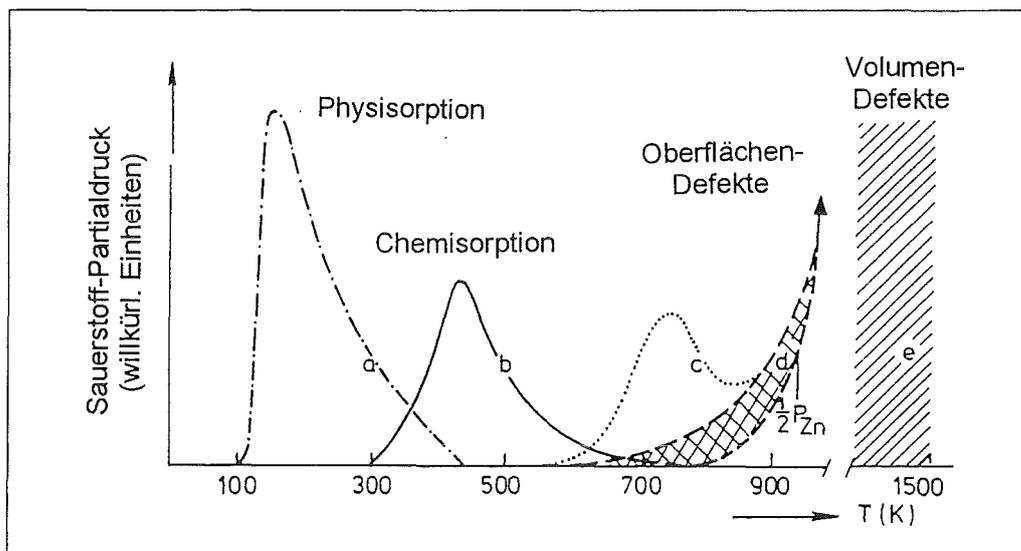


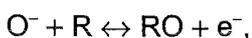
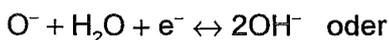
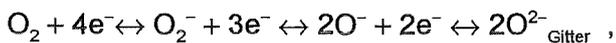
Abb. 2-14: Thermodesorption verschiedener Spezies nach der Adsorption von molekularem Sauerstoff O_2 auf der Zinkoxid-Oberfläche $ZnO(10\bar{1}0)$ [Göp 85]. Abhängig von der jeweiligen Adsorptionstemperatur treten unterschiedliche Desorptionsspektren beim nachfolgenden Aufheizen auf: Desorption nach Physisorption bei 100K (a). Desorption nach Chemisorption von O_2^- bei 300K (b). Beim ersten Hochheizen einer frisch gespaltenen ZnO-Oberfläche desorbieren O_2 und Zn irreversibel von nichtidealen Kristallpositionen, was zu einer atomar glatten Oberfläche führt, auf der nachfolgende Adsorptions-Desorptions-Vorgänge reversibel ablaufen (c). Oberhalb 700K sublimiert der Kristall, d. h. $p_{O_2} = \frac{1}{2}p_{Zn}$. Zudem werden wegen bevorzugter O_2 -Desorption Oberflächen-Punktdefekte gebildet, es entsteht eine unterstöchiometrische Oberflächenschicht (d). Hochtemperaturbereich, in dem sich Gleichgewichte von Volumen-Punktdefekten einstellen (e)

SnO₂-Oberflächen-Strukturen und sauerstoffhaltige Adsorbate

Die Struktur dünner SnO₂-Schichten wurde von mehreren Autoren mit hochauflösender Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (HRTEM) untersucht. So stellten Zheng et. al. kristallographische Scherflächen und geordnete Grenzflächen fest [Zhe 95]. Auch in einer anderen Arbeit wurden geordnete Grenzflächen gefunden [Daz 94]. Säulenwachstum ist typisch für SnO₂-Sputterschichten. Shigesato zeigte, daß durch den Beschuß mit Ar⁰, Ar⁺ und O⁻ von 20 - 30eV beim DC-Sputtern innerhalb der Kristallite viele Unterkorngrenzen auftreten; beim Elektronenstrahlaufdampfen ohne Ionenbeschuß ist dies nicht der Fall [Shi 94].

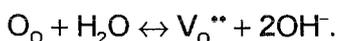
Reine Einkristalloberflächen haben gegenüber dem Volumen etwas veränderte Atompositionen, sie sind oft "rekonstruiert". Adsorbate im UHV werden mit Techniken wie UPS, LEED oder STM untersucht, vor allem auch sauerstoffhaltige Gruppen wie OH⁻, H₂O, O₂⁻ oder O⁻. Beim realen Einsatz an Luft und vor allem an Oberflächen nanokristalliner Filme sind die Adsorptionsprozesse vielfältiger. Unter solchen Bedingungen werden üblicherweise integrale Änderungen in der Leitfähigkeit und in der Austrittsarbeit ($\Delta\sigma$, $\Delta\phi$) [Sie 91] unter verschiedenen Gasbedeckungen untersucht.

Die Gesamtstöchiometrie, aber auch adsorbierter Sauerstoff, sind ebenso wie H₂O bzw. OH von entscheidender Bedeutung für die Oberflächenleitfähigkeit. Sauerstoff-Fehlstellen, die bei Oberflächenreaktionen entstehen, können ins Volumen diffundieren und die Leitfähigkeit erhöhen. Adsorbierte Sauerstoffionen wirken als Oberflächenakzeptoren, die Elektronen binden und so die Oberflächenleitfähigkeit verringern. Auf Zinndioxid wird Sauerstoff in Form von O₂⁻ oder O⁻ adsorbiert, bzw. er liegt als O²⁻ im Gitter vor. Die jeweiligen Mengen sind durch Gleichgewichtsreaktionen bestimmt, die von Temperatur und Sauerstoff-Partialdruck im umgebenden Gas abhängen:



wobei R ein reduzierendes Kohlenwasserstoff-Gas bezeichnet [Mca 87].

Auch Gittersauerstoff kann mit Wasser reagieren:



Einige der Ergebnisse aus der Literatur werden im folgenden beispielhaft aufgeführt. So untersuchten Lantto et. al. die Vorgänge, indem sie von hohen Temperaturen schnell unter 150°C abkühlten und dabei die Adsorbate aus dem Hochtemperaturgleichgewicht "einfroren" [Rom 88, Lan 87, Lan 88]. O₂⁻ dominiert unterhalb 175°C, O⁻ für T > 225°C [Cho 69]. Nach Weisz kann die Oberflächenbedeckung von Oxiden mit negativ geladenen Spezies, wie chemisorbiertem Sauerstoff, aus elektrostatischen Gründen 10⁻³ Monolagen (10¹² - 10¹³ cm⁻²) nicht überschreiten [Wei 53]. Die aus der Literatur bekannten Bedeckungen von SnO₂ mit Sauerstoff, OH usw. liegen im Bereich von zehntel Monolagen [Koh 89]. Yamazoe et. al. untersuchten gesinterte Zinndioxid-Proben und bestimmten mit TDS den Verbrauch an H₂ bzw.

O_2 bei der Reduktion und Reoxidation der obersten 1-3 Atomlagen bei $500^\circ C$ und bis zu 6 Lagen bei $600^\circ C$ [Yam 83].

Die Energien verschiedener Sauerstoff-Spezies bei der Adsorption an einem binären Metalloxid stellt Abb. 2-15 dar [Koh 89]. O^{2-} auf einem Gitterplatz unterscheidet sich energetisch von dem instabilen adsorbierten Zustand um etwa 20eV oder 2000kJ mol^{-1} , $\frac{1}{2}O_{2(\text{gas})}$ von $\frac{1}{2}(O_{2\text{ ads}})^-$ um etwa $1,5\text{eV}$ oder 140kJ mol^{-1} [Koh 89]. Die Einflüsse von H_2O und OH^- wurden gerade im Hinblick auf die Koadsorption von reduzierenden und oxidierenden Gasen untersucht [Gib 94, Ret 94, Ger 94]. Durch die Wechselwirkung von Metalloxid-Oberflächen mit adsorbiertem Wasser bilden sich oberflächliche OH-Gruppen, die eine positive Oberflächenladung hervorrufen. Die Sauerstoffspezies O_2^- und O^- wurden durch gleichzeitige TDS- und Leitfähigkeitsmessungen als Elektronenzustände identifiziert [San 90].

Jug et. al. stellten theoretische Clusterberechnungen der Adsorption von Wasser an MgO - und TiO_2 -Oberflächen an. Sie unterscheiden zwischen dissoziativer (OH und H) und nicht-dissoziativer (H_2O)-Anlagerung (Abb. 2-16a) und für beide Fälle verschiedene Cluster-Geometrien [Jug 93]. Nalewajski et. al. behandelten insbesondere H_2O auf $TiO_2(110)$ - und (100) -Oberflächen (Abb. 2-16a) [Nal 93]. Wegen der geringen Größe des H-Atoms können OH-Gruppen auch auf Sauerstoff-Fehlstellen im SnO_2 -Gitter eingebaut werden. Die Anordnungen in Abb. 2-16a und b sind auf das ebenfalls amphotere SnO_2 übertragbar.

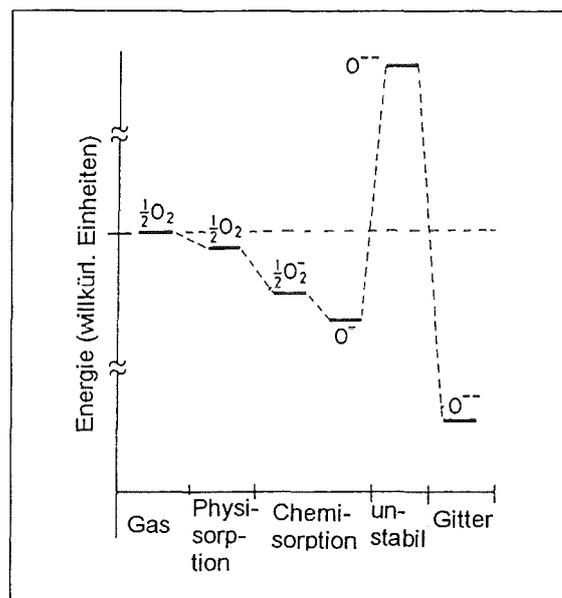


Abb. 2-15: Bindungsenergien verschiedener adsorbierter Sauerstoff-Spezies auf einem binären Metalloxid wie SnO_2 im Vergleich mit der Gasphase [Koh 89 bzw. Ref. 21 darin]. Die Energie von $\frac{1}{2}O_2$ in der Gasphase kann als Nullniveau angesehen werden. O^{2-} ist nur im Gitter stabil, nicht aber als Adsorbat

Sn-O-H-Verbindungen und oberflächlich chemisorbiertes H₂O und OH

Die Tendenz des hygroskopischen und amphoteren SnO₂, an der Oberfläche sehr stabile "Hydroxide" zu bilden, ist bekannt [Pij 88, Hof 89]. Genaugenommen handelt es sich bei "Sn(OH)₄" um Oxid-Hydrate SnO₂ * xH₂O mit variablem x zwischen 0 und 5 [Mur 73, GME]. Stannat-Ionen SnO₂²⁻ und SnO₃²⁻ der großen Zinn-Atome sind ebenfalls bekannt [GME].

Viele Autoren fanden stabile sauerstoffhaltige Oberflächengruppen auf den unterschiedlichsten Oxiden, wie hier kurz zusammengefaßt wird. So fanden Giesekke et. al. bei der thermischen Zersetzung von kompaktem "Sn(OH)₄" mehrere Zwischenstufen, die kristalline Phasen darstellen, wie sie mit Elektronenbeugung und Thermogravimetrie (Messung der Gewichtsabnahme beim Erhitzen) zeigten [Gie 67]. Die Verbrennungsanalyse (Bestimmung der H₂O- und SnO₂-Rückstände) ergab ungefähre Stöchiometriedaten der Zwischenprodukte, und NMR (Kernmagnetische Resonanz) die Anordnung von Wasserstoff in OH und H₂O. Ab 100 - 110°C tritt demnach SnO₃H₂ = Sn₂O₃(OH)₂ * H₂O auf, wobei das H₂O nahe an zwei Sn-OH-Gruppen sitzt. Bei 250°C wird das "Kristallwasser" entfernt, es entsteht Sn₂O₅H₂ = Sn₂O₃(OH)₂ mit zwei getrennten OH-Gruppen, bei 325 - 360°C Sn₄O₉H₃, bei 500°C Sn₈O₁₆H₂ und schließlich erst bei 600°C SnO₂ [Gie 67].

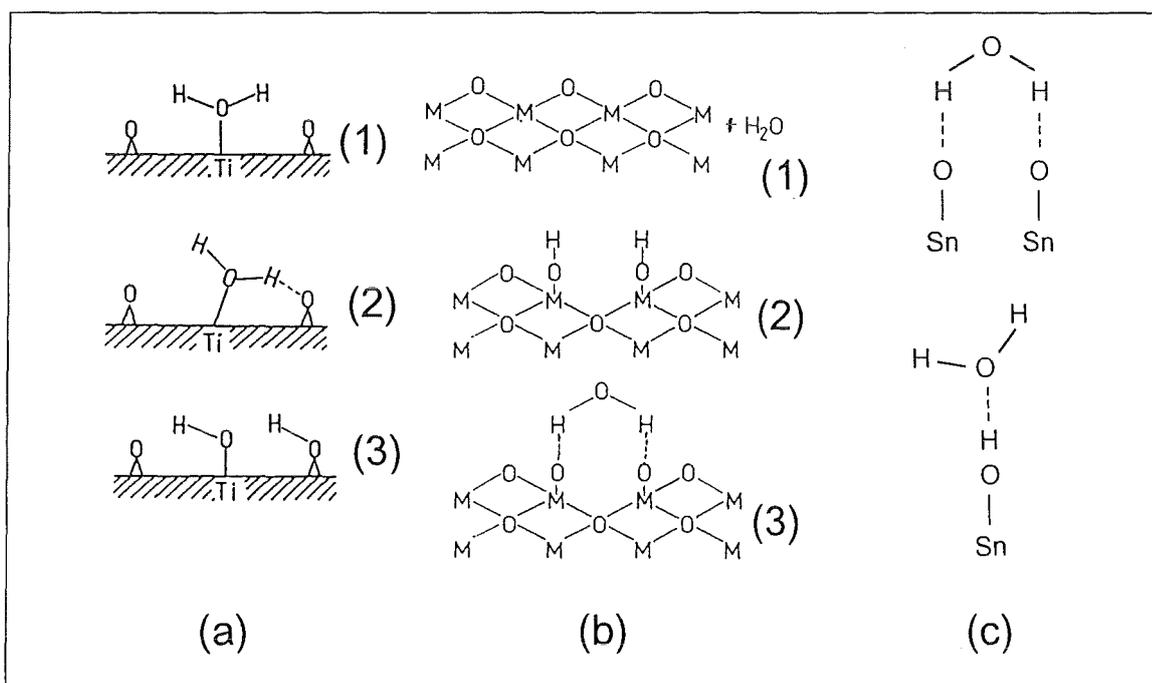


Abb. 2-16: Geometrische Strukturen der Anlagerung von H₂O und OH⁻ an Metalloxiden. Nichtdissoziative (a1) und dissoziative (a3) H₂O-Adsorption, Zwischenstufe mit H-Brücke (a2) [Nal 93]. Reaktion von Wasser mit einer Metalloxidoberfläche: Bildung zweier Hydroxidgruppen (b1 → b2 [Gib 94]), Chemisorption von H₂O durch Wasserstoffbrücken, was besonders durch negative Polarisierung der oberflächlichen Sauerstoffatome verstärkt wird (b1 → b3 [Ger 94]). Zwei Möglichkeiten der Chemisorption von Wasser an Zinndioxid über H-Brücken (c); weitere H₂O-Schichten können über Wasserstoff-Brücken und Dipol-Kräfte gebunden werden

Hoflund et. al. untersuchten die Oberfläche von SnO_2 mit XPS und ESD (Elektronenstimulierte Desorption) [Hof 89]. Nach Ausheizen bei 500°C fanden sie eine Verringerung, nicht aber die komplette Entfernung der Hydroxyl-Gruppen (533eV, Oxid 530,6eV). Mit Valenzband-XPS fanden sie Hydratwasser, z. T. auch nach Heizen auf 500°C . Die Bindung Sn–O–Sn oder Sn=O wird an der Oberfläche zu Sn–OH hydriert, die Schicht hat also eine Stöchiometrie " $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{H}_z$ ". Cox et. al. fanden schon an Luftfeuchtigkeit eine Hydratation bis in 3nm Tiefe des hygroskopischen SnO_2 [Cox 84]. Übereinstimmend mit Giesekke et. al. [Gie 67] stellten sie mit Energieverlust-Spektroskopie (ELS) und Valenzband-XPS fest, daß selbst nach Ausheizen auf 500°C eine kleine, nicht quantifizierte Menge an Sn-O-H-Verbindungen in oberflächennahen Bereichen zurückbleibt.

Metalloxid-Oberflächen wie die von TiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 und ZnO sind an Luftfeuchtigkeit meist hydriert [Sha 79]. Diese Oberflächen haben amphotere OH-Gruppen, d. h. sowohl basische (H^+ aufnehmende, e^- abgebende) M-OH- als auch saure (H^+ abgebende, e^- aufnehmende) OH-Gruppen. Je eine der beiden Gruppen entsteht bei der Chemisorption eines H_2O -Moleküls an der Metalloxidoberfläche. Mit ARXPS an TiO_2 wurden die beiden OH-Spezies und physisorbiertes Wasser als Deckschicht gefunden [Sha 79] (s. a. Abb. 2-16). Stabiles chemisorbiertes Wasser bei 200°C im UHV wurde mit XPS auch auf MgAl_2O_4 gefunden [Gus 93]. Bei einem anderen amphoterem Oxid, Nb_2O_5 auf an Luft oxidiertem Niob, fanden Grundner und Halbritter Hydroxide und H_2O . Sie separierten das $\text{O}1\text{s}$ -Spektrum in Nioboxid (etwa 529eV), chemisorbiertes Wasser bzw. OH (etwa 531,5eV) und adsorbiertes Wasser und OH bei ca. 533eV [Gru 80, Hal 85]. Die Chemisorption $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ findet durch die Anlagerung von H_2O über Wasserstoffbrücken an OH-Gruppen statt, die immer auf Niobpentoxid vorhanden sind. Diese OH- OH_2 -Schicht wurde auch anhand von Sekundärelektronen-Spektren gefunden.

Linn und Swartz wiesen mit ARXPS 0,36 bis 0,39nm OH und H_2O auf Fe_2O_3 , NiO und CaO nach, deren Menge beim Erhitzen auf 200°C abnimmt. Die $\text{O}1\text{s}$ -Bindungsenergien waren 529,7eV für die Oxide, 531,7eV für OH und 533,0eV für adsorbiertes H_2O [Lin 84]. Ähnliche XPS-Bindungsenergien geben Gaggiotti et. al. an: Sie fanden auf reaktiv DC-Magnetron-gesputtertem SnO_x Sauerstoff in drei Hauptspezies, nämlich SnO_x bei 530,5eV, adsorbierte Hydroxidgruppen bei 531,8eV und adsorbiertes Wasser bei 533,1eV, jedoch kein O_2^- oder O^- , wie mit anderen Methoden gezeigt wurde [Gag 94]. Oshio et. al. fanden in reaktiv gesputtertem TaO_x auf ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2$) eingelagertes H_2O , das erst oberhalb 400°C auszugasen beginnt und evtl. beim Sputtern aus dem Restgas eingebaut wurde [Osh 92].

Auch an Metalloberflächen wird H_2O fest chemisorbiert. So untersuchten Pirug et. al. mit XPS und TDS die nahezu reversible Adsorption von Wasser an einer sauberen, oxidfreien Ru(001)-Fläche [Pir 91, Hel 95]. Dabei fanden sie Wasserinseln in Form von Doppellagen. Die erste, über das freie Elektronenpaar im H_2O chemisorbierte, und die zweite Wasserlage in diesen Clustern unterscheiden sich in ihrer Bindung zur Metalloberfläche und damit auch in ihrer XPS-Bindungsenergie (531,3 bzw. 532,7eV), so daß die erste Wasserlage die gleiche Energieverschiebung aufweist wie OH. Weitere Wasserlagen haben wegen verringerter Abschirmeffekte Bindungsenergien von 533,2eV und mehr. Für physisorbiertes Wasser werden im allgemeinen XPS-Bindungsenergien zwischen 533 und 535eV angegeben. Die Angaben streuen stark, da die dipolar gebundenen und die über Wasserstoffbrücken gebundenen Anteile nicht quantifiziert werden. Aber selbst bei 500°C wurden noch H_2O -Anteile gefunden.

Die verhältnismäßig hohe elektrische Leitfähigkeit einer Monolage H_2O auf hydrophilen Isolatoren wie Glas und Glimmer wiesen Guckenberger et. al. nach und zeigten, daß sie genügt, um mit 1pA bei 1V Rastertunnelmikroskopie-Bilder (STM) in feuchter Luft aufnehmen zu können, dies entspricht $10^{-12} \Omega^{-1}$ bei der STM-Geometrie. Auf Glimmer ermittelten sie 0,15nm Wasser bei 45% relativer Luftfeuchte und 0,4nm bei 70% rel. Feuchte [Guc 94]. Die elektrische Leitung erfolgt durch Tunneln über viele Zwischenzustände in dem Wasserfilm.

Die stark an die Oberfläche von amphoteren Oxiden über M-OH-Gruppen gebundenen ein bis zwei Monolagen von H_2O -Molekülen entsprechen dem kompakten Anteil der Doppelschichten in der Elektrochemie. Diese haben eine erhöhte Dichte von bis zu 2 g cm^{-3} [Ton 94] und ein verringertes $\epsilon_r \approx 6$, da die Dipole in der geordneten Schicht in ihrer Bewegungsfreiheit gegenüber dem flüssigen Wasser eingeschränkt sind. Die H_2O -Schicht enthält viele Zwischenzustände (10^{24} cm^{-3}), was für STM-Abbildungen von Oberflächen an Luft oder in Elektrolyten entscheidend ist [Rep 95]. Kristallwasser ist aufgrund des großen Dipolmoments des Wassermoleküls im Volumen oder an der Oberfläche von Festkörpern fest gebunden.

2.2 Anwendungsaspekte

2.2.1 Chemische Sensoren, Kenngrößen von Sensoren

Chemische Sensoren werden nach ihrer Wirkungsweise unterschieden. Die meisten Gas-Sensoren arbeiten indirekt: Durch eine chemische Nachweisreaktion werden die physikalischen Eigenschaften eines gassensitiven Materials geändert, die wiederum mit einem physikalischen Sensor gemessen werden. Elektrochemische Zellen reagieren in Ausgangsspannung oder -Strom auf die Änderung von Redoxpotentialen, zum Beispiel die erwähnte "λ-Wert"-Sauerstoff-Sonde. Ionensensitive Feldeffekt-Transistoren weisen Ionen in Elektrolyten nach. Sie registrieren praktisch stromlos die Potentialänderung, die angelagerte Ionen an der sensitiven Schicht bewirken. Zum Nachweis bestimmter Gase kann deren katalytische Oxidation an einem Edelmetall ausgewertet werden: Pellistor-Sensoren registrieren die dabei freiwerdende Wärmeenergie. SAW-Sensoren (Surface Acoustic Waves = Akustische Oberflächen-Wellen) nutzen aus, daß sich durch die Masse angelagerter Moleküle die Wellenausbreitung auf der Oberfläche dünner Schichten verändert. Auch die Änderung dielektrischer Eigenschaften wie ϵ_r in Abhängigkeit von der Bedeckung ist eine Möglichkeit, Gase zu detektieren.

Ein chemischer Sensor läßt sich prinzipiell in mehrere Komponenten zerlegen, die verschiedene Aufgaben erfüllen (Abb. 2-17). Ein Filter hält störende Teilchen wie Rußpartikel zurück, kann aber auch die Empfindlichkeit auf bestimmte Gase erhöhen [Alt 94]. Die Ankopplung der nachzuweisenden Spezies erfolgt an der Oberfläche und am Adsorbat darauf. Die "chemische Information", also die Menge der angekoppelten Moleküle, wird im Volumen in ein auswertbares Signal umgewandelt (stark abhängig von der SnO_2 -Mikrostruktur [Yam 90]). Als Ausgangssignal dient üblicherweise eine elektrische Größe wie Spannung oder Strom bzw. eine Materialeigenschaft wie Widerstand oder Kapazität.

Oberflächlich adsorbierte oder mit dem Volumen reagierende oxidierende und reduzierende Gase beeinflussen die Leitfähigkeit von n-halbleitenden Metalloxiden (Abb. 2-18), indem sie auf Schottky-Barrieren, Oberflächenladungen oder die Dichte von Volumen-Defekten wirken. Je nach Fragestellung werden verschiedene halbleitende Metalloxide benutzt. Einkristalloberflächen, z. B. von ZnO oder TiO_2 , dienen zur Untersuchung der Grundlagen von sensori-

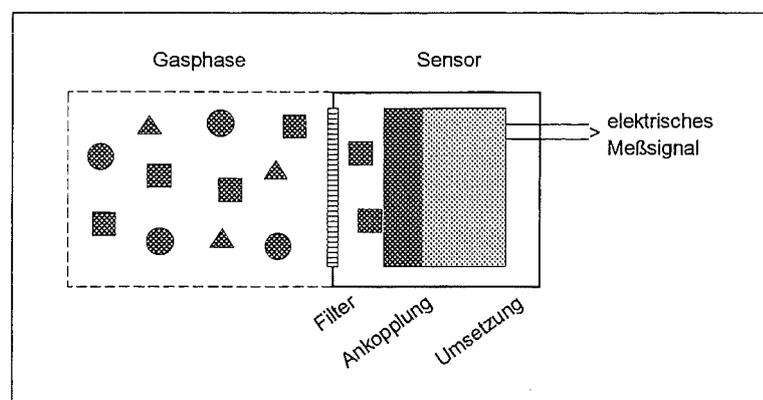


Abb. 2-17: Prinzipielle Unterteilung eines chemischen Sensors in die Komponenten Filter, Ankopplung der Gasspezies, Umsetzen in ein elektrisches Signal, nach Weimar [Wei 93 bzw. Ref. 6 darin]

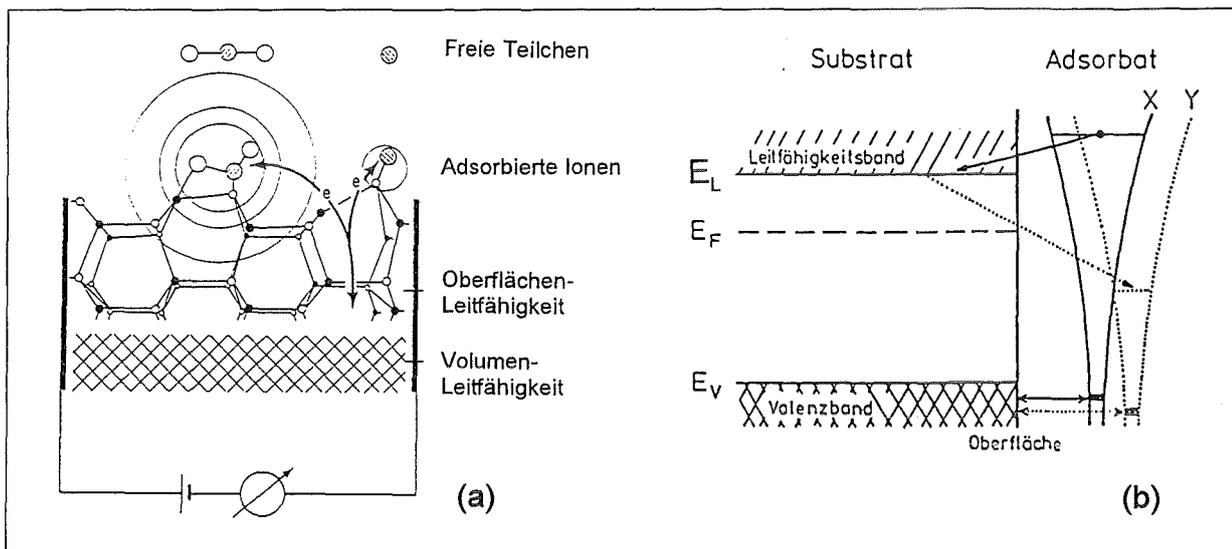


Abb. 2-18: Schematische Darstellungen des Ladungstransfers bei der Wechselwirkung von Festkörpern und Gasen: Geometrische Darstellung von Adsorptionskomplexen an Halbleiter-Oberflächen (a), elektronische Struktur (b). Adsorbate beeinflussen einerseits durch Ladungstransfer vom und zum Festkörper die Bandverbiegung und damit die Oberflächenleitfähigkeit [Göp 85], andererseits durch Änderung der Volumendefektdichte auch die Volumenleitfähigkeit [Cap 81] (a). Ladungs-Transfer durch Elektronenübergang zwischen dem Festkörper und einem Molekül X bzw. Y mit Donator- bzw Akzeptoreigenschaften: Neben der Beteiligung von Atomorbitalen oberhalb des Valenzbandbereichs sind auch Wechselwirkungen der elektronischen Adsorbatzustände im Valenzbandbereich angedeutet. Die gleichzeitige Adsorption von X und Y kann zur katalytischen Reaktion führen, wenn der Elektronenaustausch über den Festkörper die Aktivierungsenergie für $X + Y \rightarrow XY$ senkt [Hen 91] (b). Oft kann sich noch eine Adsorbatschicht (H_2O , $C_xH_yO_z$) auf der Oberfläche des Festkörpers befinden

schen und katalytischen Prozessen [Göp 80, Göp 83, Göp 84]. Am besten untersucht und auch am häufigsten eingesetzt ist aber das SnO_2 in Form polykristalliner gesinterter "Taguchi"-Sensoren, neben der λ -Sonde, die üblicherweise Zirkonoxid als aktives Material enthält. Neuerdings sind auch TiO_2 und Ga_2O_3 in der Entwicklung als schnelle λ -Sonde, die im Millisekundenbereich das Kraftstoff-Luft-Gemisch der einzelnen Zylinder erkennt und bis $1000^\circ C$ stabil sein muß, um die Sonde nahe am Motor installieren zu können und schnelle Reaktionen zu erlauben [Mei 93]. Gaseinflüsse von Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff zeigen auch Verbindungen in Perovskit-Struktur wie $MgAl_2O_4$ [Gus 93], $SrTiO_3$ [Ger 94], aber auch Hoch- T_C -Supraleiter.

Sensor-Kenngrößen

Sensoren reagieren auf vielfältige Weise auf Umgebungsbedingungen. Diese Eigenschaften eines jeden Sensors lassen sich durch Kenngrößen beschreiben [Sie 90], wie sie Kaiser im allgemeineren Rahmen definiert [Kai 72]. Selektivität beschreibt danach die Möglichkeit, mit einem Analyseverfahren mehrere nebeneinander in der Probe vorliegende Komponenten unabhängig voneinander zu ermitteln. Eine ideal spezifische Analysenmethode hingegen kann nur genau eine Komponente bestimmen, dies aber völlig unabhängig von anderen

Komponenten. Den Begriff "Empfindlichkeit" definiert Kaiser als Ableitung der charakteristischen Funktion des Meßverfahrens, hier $\partial\sigma/\partial p_i$, und nicht - wie noch häufig benutzt - im Sinne von "Nachweisvermögen".

Für die halbleitenden Sensoren läßt sich die Wirkung eines Gases durch die Änderung $\partial\sigma/\partial p_i$ der Leitfähigkeit σ als Folge der Änderung des Partialdrucks p_i des betreffenden Gases i beschreiben, die partielle Empfindlichkeit. Praktisch gemessen wird die Stärke der Sensorreaktion, die Empfindlichkeit, durch das Verhältnis σ/σ_0 (σ_0 : an Referenzgas, z. B. Luft).

Eine der wichtigsten Eigenschaften für den Einsatz eines Sensors unter praktischen Bedingungen ist die Stabilität seines Ausgangssignals über viele Monate. Ein idealer Sensor soll gute Reversibilität zeigen, d. h. die Meßgröße, hier σ , soll eine Zustandsgröße darstellen, unabhängig von der "Vorgeschichte" wie vorheriger Gaszusammensetzung und zeitlicher Temperaturverläufe:

$$\oint d\sigma = 0 \text{ [Hen 91], wobei } d\sigma = \sum_i \left(\frac{\partial\sigma}{\partial p_i} \right) dp_i + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T} \right) dT.$$

Dominiert ein $\partial\sigma/\partial p_j$, so spricht man von einem Sensor, der spezifisch auf das entsprechende Gas j reagiert.

Bei vielen Arten von Gas-Sensoren kann ein einzelner Sensor ein Gasgemisch nicht selektiv analysieren, in der Regel auch nicht spezifisch. Erst durch mehrere voneinander unabhängige Messungen, z. B. durch Sensorarrays, und die anschließende Mustererkennung bzw. Mehrkomponenten-Analyse, kann man bei geeigneter Wahl der Sensoren viele Gase selektiv erkennen. Dies ist möglich, weil verschieden präparierte Sensoren unterschiedliche Empfindlichkeitsmuster für diverse Gase zeigen [Sie 90, Wei 93]. Verfahren zur Mustererkennung sind auch Faktoranalyse oder neuronale Netzwerke. In jedem Fall müssen die "Eichvektoren" ermittelt werden, was sehr viele Einzelmessungen erfordert, und zwar für jeden Sensor neu, solange keine ideale Reproduzierbarkeit gewährleistet ist. Aber auch dann muß nachgeprüft werden, ob der Sensor während und nach dieser Kalibration seine Eigenschaften ändert ("driftet").

2.2.2 Anwendung von SnO₂ als Sensor-Material

Über den Einfluß von Gasen auf die Leitfähigkeit halbleitender Metalloxide wurde am Beispiel des ZnO schon vor gut vier Jahrzehnten berichtet. Wagner untersuchte katalytische Umsetzungen von N₂O an ZnO und bemerkte dabei Widerstandsänderungen [Wag 50]. Seiyama et. al. erkannten, daß an dünnen ZnO-Schichten Adsorption und Desorption schnell und reversibel vorgehen, und schlugen einen ZnO-Film als Gas-Sensor vor [Sei 62]. Sie zeigten die hohe Empfindlichkeit auf verschiedene Kohlenwasserstoffe in Stickstoff. Schon 1956 berichtete Suhrmann über ähnliche Effekte an 30 - 100 Atomlagen dicken transparenten Nickel- oder Wolfram-Filmen [Suh 56]. Diese reagierten durch Elektronenverschiebung zwischen Adsorbat und Film reversibel auf CO₂ und H₂O bei Drucken von 10⁻³ bis 10⁻¹ Torr, indem sich außer der elektrischen Leitfähigkeit auch die Austrittsarbeit änderte. Auch die Anwendung der Theorie einer Verarmungsrandschicht (Schottky-Barriere) wurde bereits 1952 für ZnO diskutiert [Hau 52 und Referenzen darin].

Es lag nahe, den Einfluß oxidierender und reduzierender Gase zum Bau von Gas-Sensoren zu nutzen. Ein erstes Patent für einen solchen Sensor auf der Basis von gesintertem SnO₂ wurde Taguchi im Jahr 1962 erteilt [Tag 62]. Von der japanischen Firma Figaro werden solche "Taguchi"-Sensoren heutzutage z. B. zur Warnung vor Erdgaslecks zu Millionen vertrieben.

Gas-Sensoren auf der Basis n-halbleitender Metalloxide werden primär zu Warn- und Steuerzwecken eingesetzt, die eine nicht allzu hohe Präzision benötigen. Sie konnten sich bisher für quantitative Analysen nicht durchsetzen, da die Sensorsignale zeitlich nicht stabil sind. Als Ursache kommt neben der Oxidation von Sn zu SnO₂ auch die OH-OH₂-Schicht in Frage, die in Kap. 4.2.4 diskutiert wird. Figaro-Sensoren werden z. B. für 2 - 3 Monate in feuchter Luft konditioniert. Die Präparations-Parameter lassen sich genausowenig exakt kontrollieren wie die Randbedingungen beim praktischen Einsatz, so daß die sensorischen Eigenschaften stark streuen können. Auf viele Gase sind Querempfindlichkeiten vorhanden; so kann z. B. ein Methansensor auch auf Alkohol reagieren und einen Fehlalarm auslösen.

Wie in Kap. 2.1.4 erwähnt, bilden sich an der Oberfläche des hygroskopischen SnO₂ verschiedene Hydroxid-Phasen [Cox 84, Gie 67] in Abhängigkeit von Präparation und Korngröße, und es lagern sich Wasser und Kohlenwasserstoffe der umgebenden Luft an. Um die Menge dieser Adsorbate zu verringern und zudem die Oberflächen-Reaktionen hinreichend schnell ablaufen zu lassen, sind etwa 300 - 400°C als Sensortemperatur nötig. Mit ihrer kleinen wärmeabgebenden Fläche helfen miniaturisierte Sensoren, wie strukturierte dünne Filme, auch Energie zu sparen. Dies ist bei transportablen Geräten im Dauer-Batterie-Betrieb wichtig.

2.2.3 Modelle der sensorischen Wechselwirkung

Viele Autoren beschäftigten sich mit den Mechanismen der Leitfähigkeitsänderungen von Zinndioxid [z. B. Ipp 90]. Einige dieser Mechanismen werden hier beispielhaft erwähnt. Es besteht Übereinstimmung, daß das durch Sauerstoff-Fehlstellen n-halbleitende Material in der Dichte und Beweglichkeit seiner Ladungsträger beeinflusst wird, was unseres Erachtens mit der Sn-OH-OH₂-Adsorbatschicht zusammenhängen kann. Strukturen wie Korngrenzen sind in keramischen, Dickschicht- und Dünnschichtsensoren sehr unterschiedlich [Sie 92]. Die Leitfähigkeit kann entlang bevorzugter Pfade erfolgen ("Percolation"), so daß nur ein kleiner Anteil des Volumens zum Ladungstransport beiträgt [Rom 88, Lev 84]. So muß auch die Vielzahl verschiedenster Präparationsmethoden und Sensor-Geometrien in Betracht gezogen werden. Manche unberücksichtigten Einflüsse können die eigentlichen Materialeigenschaften überdecken. Dies sind z. B. die Art oder Rauigkeit der Substrate, die sich einstellende Korngröße, Korngrenzen oder die Dicke und Art der Adsorbatschicht.

Im realen Einsatz an Luft herrschen oxidierende Bedingungen, so daß Kohlenwasserstoffe teilweise zu CO oder CO₂ oxidiert werden und desorbieren. Im Vakuum jedoch sind die Restgase oft reduzierend, so daß Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche stabil sind. Ergebnisse von XPS, UPS und EELS im UHV an Einkristall-Oberflächen, die durch Argon-Sputtern und Ausheilen gereinigt wurden [Sie 93] zeigen die grundlegende Wechselwirkung von Gasen, sie müssen allerdings für die Anwendung übertragen werden.

Leitfähigkeitsänderungen von Oberflächen durch Ladungsübertrag (Charge Transfer) beruhen darauf, daß reduzierende Gase Sauerstoff von SnO₂-Oberflächen abziehen. Elektronen bleiben im Leitungsband zurück, weshalb der Widerstand abnimmt. In Gegenwart oxidierender Gase oder Luft bilden sich verstärkt oberflächliche Sauerstoffgruppen, die Elektronen abziehen; der Widerstand nimmt zu. Diese Prozesse sind reversibel, solange sich Temperatur und Gaspartialdrücke in gewissen Grenzen halten [Sie 90].

Messungen des Halleffekts liefern Daten der Ladungsträgerdichte N und -Beweglichkeit μ sowie aus der Temperaturabhängigkeit von N die Aktivierungsenergie E_A . An verschieden dotierten SnO₂-Einkristallen zeigten Fonstadt und Rediker die Temperaturabhängigkeiten der beiden Größen μ und N auf [Fon 71, erläutert in Jar 76]. Auch an SnO₂ fanden sie in bestimmten Temperaturbereichen einen Anstieg des Widerstands $R(T)$ mit steigender Temperatur T , da $\mu(T)$ bei nahezu konstanten $N(T)$ fällt.

An dünnen Zinndioxid-Filmen und an Sinter-Proben führten verschiedene Autoren Hallmessungen durch [Ipp 91, San 90, Oga 82, Gut 93, Chu 92]. Sie fanden Einflüsse von Gasen sowohl auf die Ladungsträgerdichte als auch auf die Beweglichkeit. Z. B. führten Sanjinés et. al. die Drift der Leitfähigkeit von SnO₂-Filmen auf die Oberflächen- und Volumendiffusion von Sauerstoff-Fehlstellen zurück. Durch diese Alterung ändern sich elektrischen Eigenschaften: Zuvor beschränken Korngrenzen die Beweglichkeit μ , danach überwiegt die thermische Aktivierung der Ladungsträgerdichte N bei einer Anregungsenergie von 0,2eV [San 90].

Entscheidend für die Bandverbiegung und Barrierenhöhenveränderung durch oxidierende und reduzierende Gase ist, daß die Debye-Länge der Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) kleiner ist als die Ausdehnung der SnO₂-Kristallite. Ist dies nicht der Fall, so verschiebt sich die gesamte Bandstruktur, wie z. B. Yamazoe diskutiert [Yam 90]. Er untersuchte an gesin-

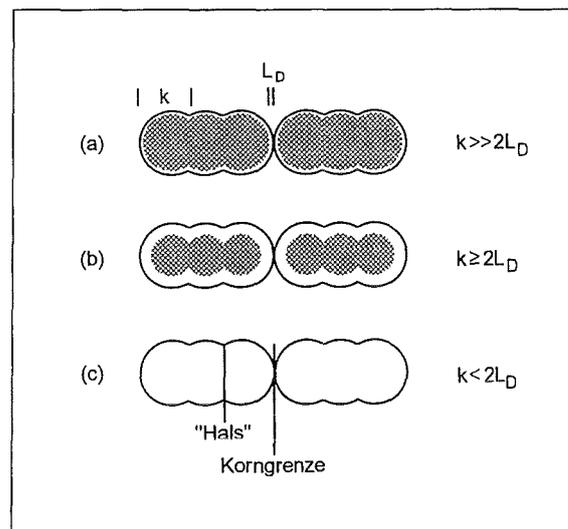


Abb. 2-19: Verschiedene Einflußbereiche, je nach Kristallitgröße k im Vergleich zur Debye-Länge L_D [Yam 90]: Grenzflächen (a), "Hälsen" (b), Körner (c)

tertem Material die Gas-Einflüsse auf die Leitfähigkeit und stellt dies in dem einfachen Modell einer eindimensionalen Kette von SnO_2 -Körnern dar, die durch viele "Hälsen" und einige Korngrenzenkontakte verbunden sind (Abb. 2-19). Die Leitfähigkeit wird bei kleiner Debye-Länge L_D im Vergleich zur Kristallitgröße k von der Potentialbarriere an Korngrenzen bestimmt (a). Dann ist die Gasempfindlichkeit in erster Linie unabhängig von k , da die Höhe der Potentialbarriere nicht von L_D abhängt. Im Fall der "Hals"-Kontrolle (b) hingegen beeinflusst L_D die Empfindlichkeit auf Gase, da der Elektronenleitungschanal durch den "Hals" die Komponente mit dem höchsten Widerstand ist; dessen Wert hängt vom Verhältnis des Halsdurchmessers zu L_D ab. Schließlich ist bei noch größerer Debye-Länge jedes Korn an Leitungselektronen angereichert und das ganze Kornvolumen für den Widerstand und die Gasempfindlichkeit verantwortlich.

Bei Zinndioxid beträgt die Debye-Länge wenige nm bei üblichen Werten für die Ladungsträgerdichte N , die von reduzierenden und oxidierenden Gasen beeinflusst wird. Nach Zemel ist die Verarmungszone knapp 20nm dick, so daß Gitter-Sauerstoff-Fehlstellen, nicht aber Korngrenzen über die Leitfähigkeit entscheiden und sich die elektrische Leitfähigkeit dünner SnO_2 -Filme ähnlich verhält wie Einkristalle [Zem 88] (Abb. 2-19c).

Zum Einfluß von Volumen-Dotierstoffen und dazu, wie die Dotier-Methode die Sensitivität auf diverse Gase beeinflusst, finden sich umfangreiche Studien in der Literatur. Da die Gase dissoziieren, diffundieren und vielfältig reagieren, sind die Effekte komplex. Ein detaillierter Literaturüberblick findet sich bei Geiger [Gei 92]. Schierbaum, Geiger et. al. untersuchten die Dotierung von SnO_2 mit Palladium [Sie 93]. Für die Sensorfunktion ist es entscheidend, ob die Pd-Dotierung als Pd^{2+} mit Akzeptorwirkung in das SnO_2 eindiffundiert, ob sich metallische Pd-Cluster an der Oberfläche bilden, oder ob metallisches Pd in Sandwich-Struktur ins Volumen eingebracht wird.

2.3 Herstellung von Sensoren auf der Basis von Zinndioxid

2.3.1 Anwendung von Zinndioxid-Schichten

SnO₂-Filme sind aufgrund der hohen indirekten Bandlücke von 3,6eV [Age 77] transparent. Dotiert mit verschiedenen Elementen, oder unterstöchiometrisch durch Sauerstoff-Fehlstellen, sind sie elektrisch gut störfstellenleitend und nun im IR reflektierend. Einen umfassenden Überblick über die Präparation und Anwendung leitfähiger und im sichtbaren Bereich transparenter Oxidschichten, darunter auch undotiertes und dotiertes SnO₂, liefern Chopra et. al. [Cho 83]. Die Anwendung solcher Schichten reicht von Kontakten in Flüssigkristallanzeigen über Solarzellen [Vis 93], optische Beschichtungen auf Gläsern bis zu wärmereflektierenden Filtern. Zinndioxid ist extrem beständig unter Umweltbedingungen und gegen chemisches Ätzen [Cho 83]. Die relativen Dielektrizitätszahlen liegen bei $\epsilon_{r, \text{statisch}} \approx 9$ und $\epsilon_{r, \infty} \approx 3,6$, wobei parallel und senkrecht zur c-Achse des anisotropen Materials leicht verschiedene Werte gemessen werden [Smi 82]. Der Brechungsindex n im sichtbaren Licht beträgt 1,8 bis 2,2 [Cho 83]. Einen guten Überblick über die Anwendung von Zinndioxid als Gas-Sensor bietet Kohl [Koh 89]. Jarzebski und Marton bieten eine Übersicht über Herstellung und Eigenschaften von SnO₂, auch von Einkristallen [Jar 76].

2.3.2 Einkristalle

Zonenschmelzen oder Ziehen aus der Schmelze, wie es z. B. für Silizium für die Halbleiterelektronik üblich ist, ist beim SnO₂ nicht möglich, da es ohne zu Schmelzen bei etwa 1650°C in SnO und O₂ dissoziiert [GME]. Die Rückreaktion wird zur Züchtung von Einkristallen angewandt, ebenso die thermische Oxidation von Zinn in Sauerstoffatmosphäre bei 1300°C bis 1350°C oder die Reaktion von SnCl₄, H₂ und O₂ bei etwa 1200°C [GME]. Für kommerzielle Sensoren werden Einkristalle nicht verwendet.

2.3.3 Sintermaterial und Dickschichtsensoren

Die einfachsten und sehr verbreiteten Zinndioxid-Sensoren, kommerzielle Taguchi-Sensoren [Tag 62], sind poröse submikrokristalline Keramiken, aus pulverförmigem Zinndioxid gesintert, mit Abmessungen im mm- bis cm-Maßstab. Diverse Zusatzstoffe wie Al₂O₃ als Binder müssen bei der Herstellung zugefügt werden [Yam 90].

Auch Dickschicht-Sensoren, bei deren Herstellung eine SnO₂-haltige Paste aufgebracht und eingebrannt wird, sind in Dicken von vielen µm gebräuchlich. Beim Screen-Printing z. B. strukturiert man die Schichten, indem man das Sensormaterial durch Masken aufträgt [Chu 92].

2.3.4 Dünnsfilmsensoren

Zur Herstellung dünner Filme im Bereich etlicher nm bis weniger µm sind vor allem Aufdampfen oder chemische bzw. physikalische Abscheidung aus der Gasphase geeignet, wobei es auch Kombinationen der beiden letzteren Methoden gibt. Weiterhin werden Verfahren angewandt wie "Sol-Gel", z. B. "Dip Coating" [Zan 94] oder "Spray Pyrolyse", wobei Lösungen von SnCl₂ und SnCl₄ in Ethanol durch eine Düse auf 200 - 500°C heiße Substrate gesprüht werden [Gor 94]. Diese Verfahren werden hier nicht beschrieben.

(a) Thermisches Aufdampfen von SnO_2 , oder von Zinn und Nachoxidieren

Beim Aufdampfen wird Energie in das zu verdampfende Material eingebracht, z. B. durch elektrischen Stromdurchgang bei Metallen oder durch Elektronen- oder Laserbestrahlung auch bei Nichtmetallen, und dadurch das gewünschte Material oder dessen Oberfläche stark erhitzt. Atome und Moleküle dampfen ab und kondensieren auf dem wenige Zentimeter entfernten Substrat. Auch das Elektronenstrahlverdampfen von SnO - oder SnO_2 -Pulver im Vakuum mit anschließender Nachoxidation wird berichtet [Yam 82, Mad 89, Mad 90]. Metallisches Zinn kann in sauerstoffhaltiger Atmosphäre reaktiv verdampft werden [Mur 81]. Aufgedampfte metallische Zinnfilme können auch durch eine Nachbehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen oxidiert werden. Dabei ändert sich allerdings die Mikrostruktur stark in Abhängigkeit von den gewählten Parametern [Dem 93, San 90], und es bleiben viele Sauerstoff-Fehlstellen zurück, da sich das thermodynamische Gleichgewicht in Abhängigkeit von p_{O_2} und T nur langsam einstellt. Das Sensorsignal driftet wegen Strukturumwandlungen und durch Volumendiffusion der nachzuweisenden Gase, und der kleine Volumenwiderstand schließt den Oberflächenwiderstand kurz, der das Sensorsignal geben soll.

(b) CVD

Bei den verschiedenen chemischen Abscheidungsverfahren aus der Gasphase (CVD, Chemical Vapor Deposition) wird die aufzubringende Substanz an der Substratoberfläche aus gasförmigen Verbindungen gebildet [Sbe 93]. Die Aktivierungsenergie kann auf vielfältige Weise eingebracht werden, z. B. durch thermische Verfahren, Laserbestrahlung, Ionenbeschuss oder Plasmaunterstützung (PECVD, Plasma Enhanced CVD). Die chemische Abscheidung erfolgt immer nahe am thermodynamischen Gleichgewicht.

(c) PVD: Magnetron-Sputtern

Mit Energien von einigen bis zu einigen zehn eV, also auch mehr als typische chemische Bindungsenergien, arbeitet man bei physikalischen Verfahren zur Gasphasenabscheidung (PVD, Physical Vapor Deposition). So lassen sich je nach den Parametern sowohl thermodynamisch stabile als auch metastabile Phasen weitab des Gleichgewichts abscheiden. Durch die Wahl der Substrattemperatur bei der Abscheidung variiert man die Energie der Oberflächenatome, die entweder sehr schnell abgeschreckt werden oder noch Energie zum Diffundieren haben.

PVD-Verfahren sind Dioden- und Magnetron-sputtern [Ros 89]. In einem Prozeßgas (Argon oder ein Gemisch aus Argon und einem Reaktivgas wie Sauerstoff) wird bei 0,1 bis 10 Pa durch Anlegen einer Gleichspannung (DC) oder Hochfrequenzspannung (HF) eine Entladung gezündet. Es bildet sich ein Plasma mit einem großen Anteil an Ionen und Elektronen. Durch die Hochspannung werden die Ionen auf das Target zu beschleunigt und stäuben Atome, Moleküle oder Cluster ab, die zum Teil auch geladen sind. Das Material schlägt sich auf dem Substrat nieder.

Mit Hochfrequenzfeldern können auch Isolatoren zerstäubt werden, da sich im schnellen Wechselfeld die Elektronen weiter bewegen und mehr Energie aufnehmen als die trägeren Ionen, so daß sich ein DC-Feld an der Targetoberfläche ausbildet. Gegenüber dem Diodensputtern werden beim Hochleistungs-Kathoden-Zerstäuben oder Magnetron-Sputtern durch das Feld eines Permanentmagneten die Elektronen in Targetnähe gehalten. Dies führt zu lokal erhöhter Ionisation, was die hohen Beschichtungsraten und damit die weite Verbreitung des

Verfahrens erklärt. Das Magnetron-Zerstäuben wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandt.

Chopra et. al. [Cho 83] und Jarzebski und Marton [Jar 76] zitieren viele Arbeiten, in denen über SnO_2 -Filme, reaktiv wie nichtreaktiv gesputtert, berichtet wird. Die Morphologie, z. B. die Kristallitgröße [Yam 90], bestimmt die Eignung als Sensormaterial [Rom 88]. Sie kann beim Sputtern durch die Wahl der Parameter wie Substrattemperatur, Sputtergasdruck und -Zusammensetzung oder Leistungsdichte stark beeinflusst werden [Soa 92]. Besonders nanokristalline Schichten sind von Interesse, da diese aufgrund ihres hohen Grenzflächenanteils eine besonders große Empfindlichkeit zeigen sollten.

Zu den PVD-Verfahren zählt auch die Laserablation [Zhe 93, Lar 93], wobei ein Laserpuls einen Plasmajet aus dem Oberflächenmaterial erzeugt, der sich mit hoher Geschwindigkeit vom Target zum Substrat bewegt. So lassen sich alle Materialien ohne Veränderung der Zusammensetzung übertragen. Beim Sputtern hingegen sind wegen der komplizierten Plasmaverhältnisse Stöchiometrieverschiebungen üblich.

Grenzflächen an Substraten

Im Gegensatz zu substratlosen Sinterkörpern und Dickschichtsensoren mit einem kleinen Prozentsatz substratbeeinflusster Bereiche spielen bei Dünnschichtsensoren die Unterlage und deren Grenzfläche zum SnO_2 eine wesentliche Rolle. Substrate für dünne Sensorschichten müssen elektrisch isolieren, wenn die Leitfähigkeit als Sensorgröße dient, und eine Oberflächenrauigkeit weit unterhalb der Schichtdicke aufweisen. Die Kristallstruktur und Morphologie der Sensorschichten kann durch das Substrat beeinflusst werden. Als Substrate üblich sind Keramiken, Silizium-Wafer und Gläser. Siliziumwafer werden eingesetzt, um Prozeßschritte aus der Mikroelektronik zur Kontaktierung verwenden zu können, und um vorstrukturierte Substrate mit Kontakten, Heizelementen und Temperatursensoren herzustellen [Sul 93, Dem 93]. In der vorliegenden Arbeit wurden Glassubstrate bevorzugt.

Grenzflächen an elektrischen Kontakten

In der Meßtechnik und zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften als Signal von Gas-Sensoren braucht man elektrische Kontakte, die die Meßergebnisse nicht verfälschen dürfen. So können sich an den Kontakten, also Halbleiter-Metall-Übergängen, Schottky-Barrieren ausbilden, und Edelmetalle üben katalytische Einflüsse aus.

Häufig werden bereits vor dem Aufbringen des Sensormaterials Interdigital-Elektroden strukturiert. Die ineinandergreifenden fingerartigen Kontakte haben den Vorteil, daß durch die Geometrie auch bei Materialien mit hohen spezifischen Widerständen kleine Widerstände resultieren, wie sie zur Mikroelektronik mit 5V Meßspannung kompatibel sind. Nachteilig ist, daß sie nur Zweipunkt-Meßanordnungen zulassen. Außerdem bilden sich Verarmungszonen an den Kontakten, die abhängig von der Gaszusammensetzung größere Widerstandsänderungen zeigen können als das Sensormaterial selbst [Wei 93].

3. Experimentelle Arbeiten

In diesem Kapitel werden die experimentellen Techniken erläutert, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandt wurden. In Kap. 3.1 wird über die Herstellung und Strukturbestimmung von SnO_2 -Sensoren einschließlich Kontakten berichtet. Die Präparationsparameter werden angegeben. In Kap. 3.2 folgt eine Beschreibung der XPS-Methode und der verwendeten XPS-Apparatur sowie der durchgeführten Verbesserungen am Meßaufbau und den Programmen zur Auswertung. Im abschließenden Kap. 3.3 werden die experimentellen Aufbauten und Programme zur temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessung an den Sensoren unter verschiedenen Gaszusammensetzungen behandelt.

3.1 Sensor-Herstellung und Strukturbestimmung

3.1.1 Magnetron-Sputtern

Wie schon in Kap. 2.3.4 erläutert, lassen sich mit PVD-Verfahren Dielektrika stöchiometrisch abscheiden. Gegenüber anderen Sputterverfahren liegt der Vorteil der Magnetron-Zerstäubung in der erhöhten Abscheiderate, die durch das Feld eines Permanentmagneten erzielt wird. Der prinzipielle Aufbau ist Abb. 3-1 zu entnehmen.

Je nach Art des verwendeten Targetmaterials und Sputtergases unterscheidet man reaktives von nicht-reaktivem Sputtern. Bei ersterem entsteht die gewünschte Verbindung erst durch Reaktionen mit zugegebenen Reaktivgasen in der Gasphase oder an der Oberfläche, z. B. Zinn als Target und Sauerstoff im Prozeßgas [z. B. Soa 92, Men 94], während bei letzterem das Target aus der gewünschten Verbindung besteht, z. B. SnO_2 [Eno 93]. Beim reaktiven

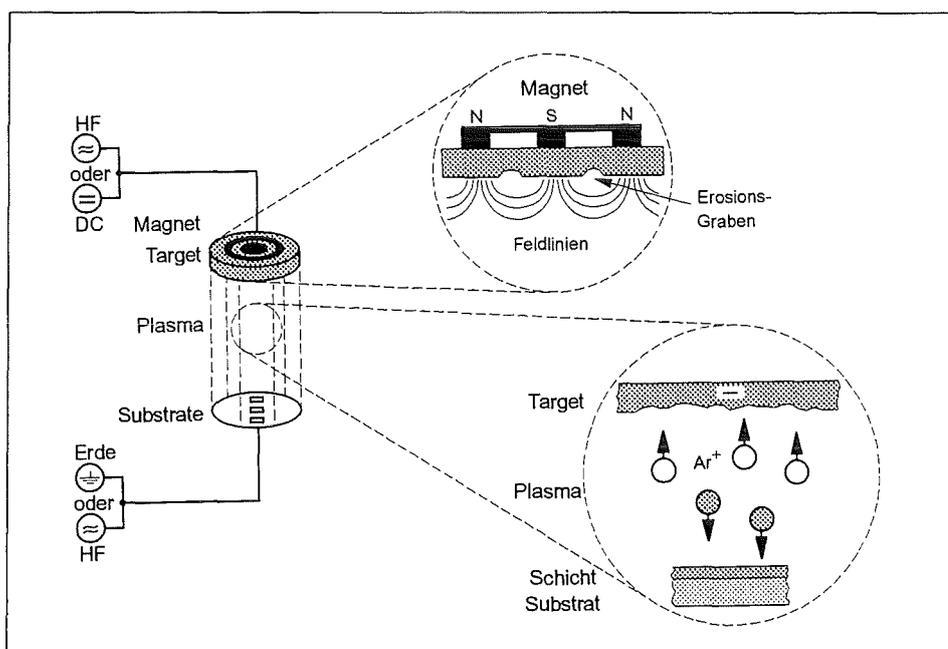


Abb. 3-1: Prinzipieller Aufbau beim Magnetron-Sputtern. Die Kathodenzerstäubung wurde in Kap. 2.3.4 erklärt. Der Permanentmagnet hält die Elektronen in der Nähe des Targets und erhöht, vor allem am kreisförmigen "Erosionsgraben", die Ar^+ -Ionenkonzentration, den Materialabtrag und somit die Abscheiderate

Sputtern ist die mögliche Vergiftung der Targetoberfläche, verbunden mit Hysterese-Effekten, problematisch. Außerdem müssen die Parameter wie Gasfluß und Sputterleistung genau eingestellt, idealerweise nachgeregelt werden, wobei die eigentlichen Plasmaparameter wie Ionendichte und Potentiale aber unbekannt sind.

Eine Variante ist als BIAS-Sputtern bekannt. Dabei beschleunigt eine geeignet angelegte Substratspannung Ar^+ -Ionen auf die aufwachsende Schicht zu, wo sie leicht gebundene Atome, die z. B. nicht in die Struktur des schon abgeschiedenen Kristallgitters passen, wieder ab-sputtern. Dadurch und durch die Erwärmung durch Ar^+ -Ionen kann eine kristallinere Schicht erreicht werden, wenn auch bei verringerter Beschichtungsrate.

Die in dieser Arbeit beschriebenen SnO_2 -Schichten wurden in einer Leybold Z550 Anlage durch Magnetron-Sputtern erzeugt. Verwendet wurden Targets (3 Zoll \approx 7,5cm Durchmesser) aus gesintertem SnO_2 (99,9% Reinheit, Leybold, vergl. Tab. 3-1), sowie mit Edelmetallen dotierte gesinterte Targets gleicher Geometrie (Firma Hi-Tech, Tab. 3-2). Über ein neu installiertes Gasmischsystem wurden als Prozeßgase Argon 6.0 der Firma Messer-Griesheim und Sauerstoff 4.8 von L'Air Liquide bei gleichen Massenflüssen (etwa 5 mln min^{-1} , Milli-Liter unter Normalbedingungen pro Minute) durch thermische Massendurchflußregler FC200C-FA und FC201C-FA der Firma Bronkhorst [Jou 93] eingeleitet, so daß sich 0.6Pa Gasdruck im Rezipienten einstellten. Vor der Beschichtung betrug der Restgasdruck $1 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Das Sputterplasma wurde mit Hochfrequenz (13,6MHz) einer Leistung von 300W pro 44 cm^2 Targetfläche betrieben, also $6,8 \text{ W cm}^{-2}$.

Von früheren Experimenten ist bekannt, daß SnO_2 -Schichten bei erhöhten Substrattemperaturen in größeren Kristalliten aufwachsen [Lei 92]. Nach unveröffentlichten Arbeiten von Leiste erhält man mit 300W HF-Leistung bei Ar/O_2 80%_{vol}:20%_{vol} bei 0,6Pa Gesamtdruck auf ungeheizten Substraten (etwa 150°C durch die Beschichtung) Kristallitgrößen um 10nm, aus der Halbwertsbreite von Röntgenbeugungsreflexen abgeschätzt. Erhöht man die Temperatur bei der Beschichtung, so nehmen die Kristallitgrößen stetig bis auf 60nm bei 700°C Substrattemperatur zu. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen, daß die SnO_2 -Schichten auf Quarzglas bei erhöhten Temperaturen in einer bevorzugten (110)-Orientierung aufwachsen, auf ungeheizten Substraten in (211)-Vorzugsrichtung [Lei 92]. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen an querschnittpräparierten Proben zeigen Stengelkristallite, deren Dicke etwa den mit Röntgenbeugungsmessungen erhaltenen Kristallitgrößen entspricht [Lei 92].

Element	Pb	Ca	Fe	Mg	Si	Al, Ti, Mn, Ag
Gehalt (ppm)	900	100	60	50	10	<10

Tab. 3-1: Nominelle Zusammensetzung des undotierten $3''$ - SnO_2 -Sputter-Targets [Ley 92]

Dotierstoff	Pt	Rh	Ag
Anteil (Gewichts-Prozent)	0,5%	0,5%	2,0%

Tab. 3-2: Edelmetalle in den drei dotierten SnO_2 -Targets: Gewichtsprozent des Dotierstoffs in Zindioxid der Reinheit 99,9%

Ähnliche Ergebnisse beim Sputtern von SnO_2 werden auch von anderen Autoren berichtet [Men 94, Soa 92]. Das stengelförmige Wachstum ist ein beim Plasma-Aufstäuben bekanntes und erklärtes Phänomen. Eine Art Phasendiagramm der Morphologie in Abhängigkeit von Sputtergasdruck und Leistung ist als Thornton-Diagramm bekannt [Tho 86, Hae 87]. Tait et. al. führten Modellrechnungen durch und betonen die Ungleichgewichts-Abscheidung auf ungeheizten Substraten [Tai 93]. Hino et. al. stellten beim HF-Sputtern von Molybdän in hohem Sputtergasdruck fest, daß das Material durch Impulsübertrag bei vielen Stößen mit dem Gas mit einer zur Oberfläche parallelen Geschwindigkeitskomponente auf dem Substrat auftrifft. Es bilden sich kleinere Kristallite, die durch Abschattung säulenförmig aufwachsen [Hin 93].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nanokristalline Filme hergestellt, da von diesen aufgrund des hohen Grenzflächenanteils [Gle 92, Gon 92] besonders hohe Empfindlichkeiten zu erwarten sind. Da solch nanokristalline Schichten unterhalb 200°C aufwachsen, konnte der drehbare, aber ungeheizte Probenhalter mit vier Positionen eingesetzt werden (Abb. 3-2). Er gestattet es, mehrere Substratchargen, auch von mehreren Targets, in Folge zu beschichten bzw. zuvor durch Plasmabehandlung zu reinigen. Die Substrate erreichen durch das Plasma-Ätzen und Beschichten eine Temperatur von höchstens 150°C [Lei 92].

3.1.2 SnO_2 -Abscheidung, Substrate

In Tabelle 3-3 sind die Bedingungen aufgeführt, unter denen die in dieser Arbeit erwähnten Sensor-Schichten hergestellt wurden. Die ersten Proben zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden in $0,6\text{Pa Ar/O}_2$ gesputtert, und zwar im Verhältnis $80:20\%_{\text{vol}}$. Acht verschiedene Dicken von 2nm bis 400nm , aus der jeweiligen Beschichtungszeit unter Annahme einer konstanten Rate von $0,7\text{nm s}^{-1}$ berechnet, wurden auf Quarzglas, AF45 und Tempax gesputtert. Durch Verwendung des vierfachen Probenhalters konnten jeweils drei Serien von Proben hergestellt werden, bei einer freigehaltenen Position zum Plasmaätzen und Targetereinigen. Die später hergestellten Schichten wurden mit Sputtergas im Verhältnis Ar/O_2 $50:50\%_{\text{vol}}$ hergestellt, um sicherzugehen, daß die Stöchiometrie erreicht wurde. Es wurden aber keine Unterschiede in der Struktur beobachtet.

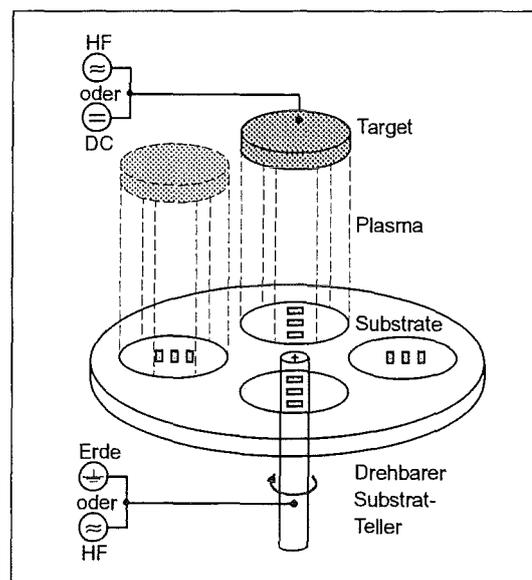


Abb. 3-2: Aufbau des Drehtellers zur gleichzeitigen Aufnahme von bis zu vier Probenchargen und Beschichtung von mehreren Targets

Untersuchung	Name der Schicht	Dotierung	Substrat	Beschichtungszeit (s)	Verhältnis Ar:O ₂ (% _{vol})	Sputtergas-Druck (Pa)
Elektr. Leitfähigkeit	S1Q-S8Q S1T-S8T S1A_-S8A_	jeweils undotiert	Quarz Tempax AF45	jeweils 600, 300, 140, 60, 30, 14, 6, 3	jeweils 80:20	jeweils 0,6
XPS	D2Q D1T D2T snr sn8 SU4Q2 95_4 A95	jeweils undotiert	Quarz Tempax AF45 Quarz Quarz Quarz Mikr. Mikr.	1 2 1 600 600 60 1400 600	80:20 80:20 80:20 80:20 80:20 50:50 50:50 50:50	jeweils 0,6
Mikrosonde	SUV3 SAV3 SPV3 SRV3	undotiert Ag Rh Pt	jeweils Quarz	jeweils 1800	jeweils 50:50	jeweils 0,6
Röntgenbeugung	95_4 95_5 95_6 95_A 95_D	jeweils undotiert	jeweils Mikr.	1400 600 300 600 600	jeweils 50:50	0,6 0,6 0,6 1,6 0,16
TEM	4B	undotiert	Mikr.	600	50:50	0,6
REM	S1A1	undotiert	AF45	600	80:20	0,6
Sputter-XPS	A94G T94G	–	AF45 Tempax	900 geätzt	50:50	0,4

Tab. 3-3: Herstellungs-Parameter der untersuchten SnO₂-Schichten. Alle Schichten wurden auf ungeheizte Substrate abgeschieden, nur bei "sn8" wurde das Substrat auf 800°C erhitzt. Die Beschichtungsrate betrug etwa 0,7nm pro Sekunde. "Mikr." bedeutet Mikroskopie-Deckgläschen

Eigenschaften der Glassubstrate

Die Substrate für Sensoren müssen verschiedenen Eigenschaften genügen. Zuerst müssen sie elektrisch gut isolieren, wenn die Leitfähigkeit als Sensorgröße dient. Die thermischen Längenausdehnungskoeffizienten sollen sich wenig von dem des Zinndioxids unterscheiden (Tab. 3-4), die Gefahr von Rissen bei zyklischer thermischer Beanspruchung ist somit kleiner. Einkristalline Siliziumwafer werden in der Halbleiterindustrie in großen Stückzahlen eingesetzt und kosten deshalb nur etwa 20 DM pro 4 Zoll-Wafer. Das Material ist spröde und nur mit speziellen Geräten zu schneiden, wie sie in der Halbleiterindustrie üblich sind. Als Substrate wurden deshalb Gläser bevorzugt: Quarzglasplättchen, aufwendig im Block gegossen, auf die gewünschte Geometrie gesägt und poliert, kosten pro Stück über 10 DM. Daneben wurden auch preiswertere Substrate aus AF45 und Tempax mit passenderen Ausdehnungskoeffizienten verwendet. Bei den einseitig gedünnten Tempaxplättchen ist bei der Lieferung nicht mehr zu erkennen, von welcher Seite sie heruntergedünnt wurden. Für bestimmte Analysen wurden auch Mikroskopie-Deckgläschen aus Borosilikatglas D 263 eingesetzt. Die Abmessungen und

wichtigsten Eigenschaften der Substrate sind in Tab. 3-4 zusammengefaßt, die Zusammensetzungen, soweit von den Herstellern angegeben, in Tab. 3-5. Die Atomprozent-Angaben sind aus den Herstellerdaten berechnet, im Fall der Tempax-Angaben wurden leider nur ungenaue Bereiche genannt. Deshalb ist zusätzlich Borosilikat angegeben, das sind Daten aus einer älteren Arbeit für ein nicht näher spezifiziertes Borosilikatglas ähnlicher Zusammensetzung wie Tempax [Wya 74]. Für die Verhältnisse von Silizium zu den Hauptkomponenten ergibt sich Si:Ba \approx 5:1 im AF45 und Si:B \approx 2:1 sowie Si:Na \approx 11:1 im Borosilikat.

Substratreinigung

Die Substrate wurden im Ultraschallbad 15min in Aceton gereinigt und direkt vor dem Einsetzen in die Beschichtungsanlage aus dem Aceton genommen und abgewischt. Die dünnen Deckgläschen wurden nur mit Aceton abgewischt. Um die Proben einfacher einsetzen und herausnehmen zu können, wurden sie serienweise auf größere Glasplatten gelegt und im Gesamten hantiert.

Auf Positionen ohne Target, mit HF-Spannung am Drehteller, wurden die Substrate in der Beschichtungsanlage durch Ionenbeschuß gereinigt, auch als "Plasma-Ätzen" bezeichnet. In Ar/O₂-Gemisch wurde bei 1000W pro etwa 2000cm² Drehtellerfläche 15min lang geätzt. Dies ist wichtig, um eine gute Schichthftung zu erzielen. Dabei werden Oberflächenadsorbate entfernt, die durch Handhabung in Luft oder im Vakuum der Beschichtungsanlage als Kohlenwasserstoffe (Pumpenöle) oder Wasser immer vorhanden sind und die Haftung stark verringern. Gegen eingelagertes Wasser in Glassubstraten kann bereits Ausheizen im Vakuum Abhilfe schaffen.

Bezeichnung	AF45 [Des 94]	Tempax [Sot 94]	Quarzglas 124 [Wes 94]	Deckgläser [Men 95, Des 94]
Hersteller	DESAG	Schott	Westdeutsche Quarzschmelze	Menzel, Rohglas: DESAG "D 263"
Geometrie (mm ³)	7*15*1,1	7*15*1	7*15*1	18*18*0,15
Dichte (g cm ⁻³) bei 20°C	2,72	2,2	2,2	2,51
Oberflächen- Qualität	beidseitig "feuerpoliert"	einseitig geschlif- fen und poliert	gesägt, beidseitig geschliffen, ein- seitig poliert	
Besonderheiten	alkalifrei	Borosilikatglas	reines SiO ₂	Borosilikatglas
elektr. Widerstand ρ (Ω cm) bei 50Hz	6*10 ¹³ / 250°C, 1,6*10 ⁹ / 500°C	1,3*10 ⁸ / 250°C [Wya 74]	10 ¹⁶ bei 20°C	1,6*10 ⁸ bei 250°C
Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}}$ (K ⁻¹) (SnO ₂ : 3,8*10 ⁻⁶ K ⁻¹)	4,5*10 ⁻⁶	3,3*10 ⁻⁶	0,58*10 ⁻⁶	7,2*10 ⁻⁶
Erweichungstemperatur (Glastemperatur) (°C)	883	820 [Wya 74]	1670	736

Tab. 3-4: Einige ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Glas-Substrate nach Herstellerangaben

AF45 [DES 94]			Tempax [Sot 94] Borosilikat [Wya 74]			Quarzglas 124 [Wes 494]	
Verbindung	Gewichts-Prozent	Atomprozent Element	Verbindung	Gewichts-Prozent	Atomprozent Element	Verunreinigungen im SiO ₂	ppm
SiO ₂	50,6	Si: 19,2	SiO ₂	70 - 87 80,5	Si: 20 - 28 25,5	Al	16
B ₂ O ₃	13,3	B: 8,7	B ₂ O ₃	7 - 15 12,9	B: 4,9 - 5,8 7,1	Zr, Ti, Na, Li	1,0 - 1,5
Al ₂ O ₃	11,7	Al: 5,2	Na ₂ O	1 - 8 3,8	Na: 0,8 - 3,5 2,3	K	0,7
BaO	23,9 (incl. 0,2% SrO)	Ba: 3,6 Sr < 0,1	K ₂ O	1 - 8 0,4	K: 0,5 - 2,3 0,16	Ca	0,4
Na ₂ O+K ₂ O	0,1	Na, K: < 0,1	Al ₂ O ₃	1 - 8 2,2	Al: 0,5 - 2,1 0,82	Fe	0,3
As ₂ O ₃	0,4	As: < 0,1	Andere	0 - 8		Mg, Mn, B, Cu, Cr	≤ 0,1
						OH	< 10
Sauerstoff		O: 63,1			O: 60 - 65 64,1	O:Si ≈ 2:1	

Tab. 3-5: Zusammensetzungen der verwendeten Glas-Substrate in Gewichts-Prozent der Oxide bzw. Atom-Prozent der Elemente

Durch den Ionenbeschuss beim Plasma-Reinigen treten auch unerwünschte Änderungen der Oberfläche auf, z. B. bevorzugtes Absputtern verschieden schwerer Elemente aufgrund unterschiedlicher Impulsüberträge, oder Aufrauung und Defekteinbau durch Strahlenschäden. Auch werden Elemente angereichert, die leichtflüchtige Oxide bilden, wie TiO. Durch Elektronen- oder Ionenbeschuss desorbieren aus Isolatoren die elektronegativeren Partner, so daß sich bei Oxiden ein Sauerstoff-Defizit einstellt. Dieser Effekt ist geringer, wenn man anstelle reinen Argons ein Ar/O₂-Gemisch verwendet.

3.1.3 Präparation der Kontakte

Die elektrischen Kontakte wurden in einem speziellen sechsfachen Substrathalter durch lasergeschnittene Edelstahlmasken hindurch aufgebracht. Einlagige Goldkontakte lösen sich schon bei mehrmaligem Aufheizen auf 450°C ab. Daher wurde eine TiN-Schicht als Haftvermittler eingesetzt (Abb. 3-3a). Diese erhöht die mögliche Anwendungstemperatur bis über 600°C, wie eine lichtmikroskopische Aufnahme nach 600°C an synthetischer Luft belegt, die die glatte Oberfläche zeigt (Abb. 3-3b). Auch die ohmschen U(I)- und die R(T)-Kurven sind konstant. Eine aus Ti, O und N bestehende Zwischenschicht bedingt die gute Haftung, möglicherweise als Verbindung TiO_xN_y, und durch TiN, welches als Sauerstoff-Diffusionssperre wirkt. In 1min wurde etwa 50nm TiN in 0,4Pa Argon aufgebracht, darauf knapp 1µm Gold in 8min, und zwar bei 2,0Pa Argondruck, um Eigenspannungen zu vermeiden. Der Drehteller wurde verwendet, um die beiden Targets nacheinander im DC-Modus bei 500W bzw. 100W pro 44cm² in Argon der Reinheit 6.0 zu betreiben. So konnten ohne Bruch des Vakuums die Sensoren im Maskenhalter plasmagereinigt und danach die zweilagigen Kontakte aufgebracht

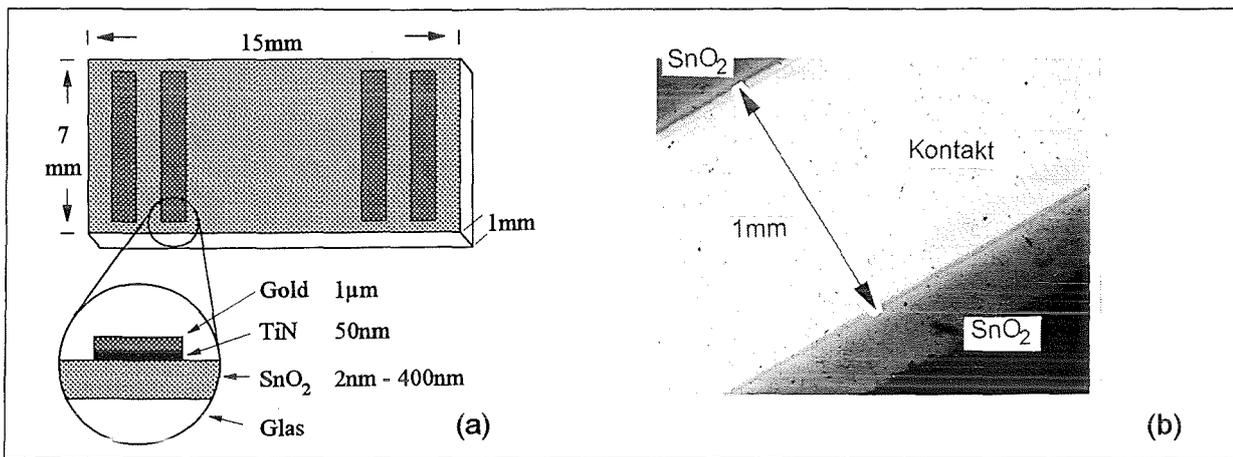


Abb. 3-3: Skizze eines kontaktierten Sensors (a), lichtmikroskopische Aufsicht auf einen Kontakt nach 600°C-Behandlung an feuchter synthetischer Luft (b)

werden. Die Proben von SnO₂ auf TiN zur Charakterisierung der SnO₂/Kontakt-Grenzfläche wurden mit den in Tab. 3-6 aufgeführten Parametern hergestellt.

Ein weiterer Vorteil der flachen Substrate mit Kontakten auf dem Zinndioxid ist die Möglichkeit, Mehrlagenschichten - aus unterschiedlich dotiertem SnO₂ als Sensormaterial und SiO₂ zur Isolation - im zehntel mm-Maßstab zu strukturieren und verschiedene freigeätzter Bereiche zu kontaktieren [Lei 92].

3.1.4 Schichtdicken-Bestimmung

Die Schichtdicken wurden aus der jeweiligen Beschichtungsdauer unter Annahme einer konstanten Beschichtungsrate errechnet. Diese wurde an besonders dicken Proben mit Hilfe eines Profilmeßgeräts Perthometer S6P der Firma Perthen ermittelt. Dazu wurden 26*76*1 mm³ große Mikroskopie-Objektträgergläser mit Bruchstücken von Deckgläschen teilweise abgedeckt und 10 bis 44 min lang beschichtet. Die Höhen der so entstandenen Stufen konnten mit einer Diamantspitze abgetastet werden; dies ergab für SnO₂ 0,3 bis 0,5 μm pro 10min, also $0,7 \pm 0,2 \text{ nm s}^{-1}$ bei 0,6Pa und 300W (Tab. 3-7).

Analyse	Name	Substrat	Beschichtungszeiten (sec) TiN, SnO ₂	Dicken ca. (nm) TiN, SnO ₂
ARXPS	AF14	AF45	480, 1	400, 1
Sputter-AES Sputter-XPS	95_2	Silizium	300, 30	250, 10

Tab. 3-6: Herstellungs-Parameter der untersuchten TiN/SnO₂-Schichten (undotiertes SnO₂) und abgeschätzte Schichtdicken. TiN wurde in 0,4Pa reinem Argon mit 500W Gleichspannung abgeschieden, SnO₂ in 0,6Pa Ar/O₂ 50:50%_{vol} mit 300W bzw. 150W HF-Leistung

Target	Sputtergas	Druck (Pa)	HF/DC-Leistung	Sputterzeit (sec)	Dicke (μm)	Rate (nm sec^{-1})
SnO ₂	Ar/O ₂ 50:50	0,6	300W HF	600	0,4 \pm 0,1	0,7 \pm 0,2
Gold	Argon	2,0	100W DC	480	0,85 \pm 0,1	1,8 \pm 0,2
TiN	Argon	0,4	500W HF	2640	2,1 \pm 0,1	0,8 \pm 0,1

Tab. 3-7: Gemessene Schichtdicken und daraus bestimmte Abscheideraten beim Magnetron-Sputtern. Die Werte für SnO₂ wurden an verschiedenen undotierten und dotierten Proben ermittelt, es zeigte sich aber keine systematische Dotierstoffabhängigkeit

3.1.5 Röntgenbeugung und Kristallitgrößen-Modellierung

Bei der Röntgenbeugung (XRD, X-Ray Diffractometry) wird die Bragg-Bedingung zur Untersuchung kristalliner Stoffe eingesetzt. Aufgrund der beobachteten Reflexe sind Aussagen über die Kristallstruktur und durch Vergleich mit bekannten Beugungs-Reflexen, z. B. in der ASTM-Kartei [ASTM] über die Art der untersuchten Substanz möglich. Bei dünnen Filmen ($<1\mu\text{m}$) wird zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Verringerung des Substrat-Untergrunds die Geometrie des streifenden Einfalls angewandt (Verringerung der effektiven Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, die im Bereich weniger μm liegt).

Aus der Linienbreite B (um die natürliche Linienbreite reduziert) wird gemäß $D = \frac{k\lambda}{B \cos \Theta}$ mit einer von der Elementarzelle abhängigen Geometriekonstanten k um 1 in erster Näherung die mittlere Kristallitgröße D berechnet [Hen 53]. Diese Linienbreite hängt aber auch von anderen Einflüssen ab, wie inneren Spannungen.

Genauere Ergebnisse liefert die Modellierung nach der Rietveld-Methode, wie sie Lutterotti, Scardi et. al. weiterentwickelten [Lut 92 und Referenzen darin]. Auch die Analyse von Multilayern und Gemischen mehrerer Phasen ist so möglich [Sca 93]. Hierbei werden nicht die einzelnen Reflexe separat betrachtet, sondern das gesamte Spektrum über einen großen Winkelbereich, mit vielen Reflexen auch höherer Ordnung, mit vielen Parametern unter Minimierung des Fehlerquadrats angepaßt. Neben Geräteparametern, die anhand von Kalibrationen bestimmt werden, sind dies die genauen Gitterabstände, mittlere Kristallitgrößen und Mikro-eigenstressungen, sowie Vorzugsorientierungen und Phasenzusammensetzungen [Lut 92]. Aufgrund der gleichzeitigen Anpassung des gesamten Spektrums müssen aber alle Phasen berücksichtigt werden, wie z. B. SnO oder Sn₂O₃ in SnO₂.

In dieser Arbeit wurden Röntgendiffraktogramme mit einem Gerät Seifert Iso-Debyeflex 2002 mit Goniometer MZ IV bei 0,05° Schrittweite und 20s Haltezeit aufgenommen. Zur Anregung diente Cu K α -Röntgenstrahlung ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), erzeugt mit Elektronen von 40kV und 20mA. Die Spektren wurden nach der beschriebenen Methode mit dem Programm *LS1 - Rietveld* [Sca 93, Lut 92], Version 8.5 vom September 1994, angepaßt.

3.1.6 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

Für die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) müssen Proben präpariert werden, die maximal 200nm dick sein dürfen. Nur dann sind sie für Elektronen von typischerweise 200keV weitgehend transparent. Die Hellfeldabbildung entspricht den Elektronen, die als Primärstrahl unabgelenkt die Probe durchlaufen. Durch die Beugung der Elektronen klärt man die Struktur kristalliner Bereiche auf. Verwendet man nur den Anteil an Elektronen für die Abbildung, die in einen bestimmten Raumwinkel gebeugt werden, so erhält man ein Dunkelfeldbild: Genau die Kristallite, die zur Beugung in die ausgewählte Richtung beitragen, erscheinen hell.

Eine gebräuchliche, aber aufwendige Technik ist die Querschnitts-Präparation für TEM. Um die beschichteten Substrate nicht nachträglich längs der Oberfläche schneiden zu müssen, wurden in dieser Arbeit neben den Glassubstraten im Format $7 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$ auch dünne Mikroskopie-Deckgläser aus Borosilikatglas D263, $18 \times 18 \times 0,15 \text{ mm}^3$ groß, verwendet. Die beschichteten wenige $100 \mu\text{m}$ dünnen Proben werden in $1,5 \times 7 \text{ mm}^2$ große Plättchen zerschnitten und anschließend in einem speziellen Halter, bestehend aus einem Kupferröhrchen mit 3mm Außendurchmesser und einer genau hineinpasseenden Edelstahlgabel, mit Araldit-Klebstoff eingebettet. Nach Aushärten während zwei Stunden bei 200°C wird das gesamte Röhrchen in etwa $250 \mu\text{m}$ dicke Scheibchen zersägt und diese mechanisch auf $100 \mu\text{m}$ heruntergeschliffen. Ebenfalls mechanisch wird auf jeder Seite eine Kugelkalotte eingeschliffen ("gedimpelt"), so daß die Mitte, wo sich die Probenstreifen befinden, nur noch etwa $10 \mu\text{m}$ dick ist. Dieser dünne Bereich wird in einem letzten Schritt durch Beschuß mit Argon-Ionen von beiden Seiten weitgedünnt (Dual Ion Mill 600 von Gatan, 4 keV Ar^+ -Ionen, $10 - 20^\circ$ Beschußwinkel relativ zur Probenoberfläche), bis ein Loch entsteht, an dessen Rand von Elektronen durchstrahlbare Probenbereiche stehenbleiben. Die Prozedur (in der Dissertation von Hilz [Hil 92] genauer beschrieben) ist sehr zeitaufwendig, und gerade bei den sehr spröden Gläsern und Oxiden zerbrechen viele Proben während der Bearbeitung, auch wenn für keramische Proben Halter und Röhrchen aus Al_2O_3 mit ähnlichen Eigenschaften zur Verfügung stehen.

Ein wesentlich einfacheres Verfahren ist es, TEM-durchstrahlbare Proben direkt auf geeignete Substrate aufzubringen. So können Kupfernetze beschichtet werden, die mit wenigen 10nm dicken Kohlenstoff- oder SiO_x -Beschichtungen erhältlich sind (z. B. Firma Mikrotechnik GmbH, München). Die Folien werden aber durch die hohen Temperaturen und den Ionenbeschuß beim Sputtern größtenteils zerstört. Zudem sieht man mit diesem Verfahren nur den Keimbildungsbereich, zumal auf einem fremden Substrat, und kann keine Aussagen über die Keimbildung und das weitere Aufwachsen auf den normalerweise verwendeten Glassubstraten machen. Das gleiche gilt für die Methode, kleine NaCl-Einkristalle zu beschichten, die SnO_2 -Schichten auf dem Natriumchlorid zu tempern und das Kochsalz danach in Wasser unter der Schicht wegzulösen [Zhe 95].

Geht man von dünnen SnO_2 -besputterten Mikroskopiedeckgläschen aus, so kann man einen weiteren Weg zur TEM-Präparation gehen: Das Glas wird von hinten mechanisch "gedimpelt" und ebenfalls nur von hinten, d. h. von der nicht beschichteten Seite her, "ionengedünnt". Allerdings kann die Schicht beim Aufkleben zum "Dimpeln" oder beim "Ionendünnen" abplatzen.

Ein in der Biologie schon lange bekanntes Verfahren, ultradünne Schnitte zu präparieren, die direkt im TEM untersucht werden können, ist die Ultra-Mikrotomie. Die zu untersuchenden Präparate, gefrorene oder eingebettete organische Stoffe, werden mit Glasmessern in

dünnste Scheibchen geschnitten. Bei den viel härteren und spröderen Gläsern oder Oxiden sind Diamant-Messer nötig. So wurden aus TiO_2 -beschichtetem Glas [Thi 94] und aus Hochtemperatur-Supraleiter-Kristallen [Nüc 95] 50 bis 100nm dicke Proben geschnitten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden von Herrn Dr. Nücker, INFP, Schnitte von gesputterten SnO_2 -Proben auf dünnen Gläsern hergestellt, auch wenn das Verfahren nicht optimiert wurde.

3.1.7 Mikrosonde

Bei der Mikrosonden-Analyse bestrahlt man die Probe mit Elektronen und wertet die charakteristische Röntgenstrahlung aus. Die Methode eignet sich zur Analyse der Elementzusammensetzung der obersten Mikrometer, bei lateralen Auflösungen ebenfalls im μm -Bereich. Mit einer Elektronenstrahl-Röntgenmikrosonde Camebax Mikrobeam der Firma Cameca wurden an je einer SnO_2 -Schicht der verschiedenen Dotierungen, gesputtert 30min in Ar/O_2 50:50 bei 0,6Pa auf Quarzglas, die Elementkonzentrationen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3-8 zusammengefaßt.

Da die Proben schlecht leitfähig waren, mußten sie zuerst mit Kohlenstoff bedampft werden. Kalibriert wurde mit ebenfalls bedampften Standards, und zwar SnO_2 für Sn und O, Metalle für Ag, Pt und Rh sowie "YAG" für Al. Die in Tab. 3-8 angegebenen Werte sind Atomprozent \pm Standardabweichung aus jeweils fünf Messungen an einzelnen Punkten. Eine leichte Unterstöchiometrie x (SnO_{2-x} gegenüber SnO_2) wurde gefunden. Im Vergleich zu den Targetzusammensetzungen gibt es leichte Anreicherungen von Pt und Rh sowie eine Abreicherung von Silber (Tab. 3-9). Dies ist nicht im Einklang mit dem bekannten Effekt, daß beim Sputtern wegen des Impulsübertrags die leichten Elemente in der Schicht angereichert werden [Hae 87]. Vielmehr liegt es an dem unedleren Charakter von Silber und Zinn, die leichter Oxide bilden als Platin oder Rhodium [GME]: Ag_2O ist wesentlich stabiler als PtO oder Rh_2O_3 . Die Oxide von Zinn und Silber werden bei der Abscheidung durch den Elektronen- oder Ionenbeschuß wieder abgesputtert.

Schicht		Element (Atomprozent)						Unterstöchiom. x
Dotierung	Name	O	Sn	Ag	Pt	Rh	Al	
undotiert	SUV3	$64,0 \pm 0,1$	$36,1 \pm 0,1$	–	–	–	–	0,23
Ag	SAV3	$65,6 \pm 0,1$	$33,3 \pm 0,1$	$0,80 \pm 0,02$	–	–	$0,38 \pm 0,01$	0,03
Pt	SRV3	$65,3 \pm 0,1$	$34,6 \pm 0,1$	–	$0,15 \pm 0,01$	–	–	0,11
Rh	SPV3	$65,4 \pm 0,1$	$34,3 \pm 0,1$	–	–	$0,35 \pm 0,01$	–	0,09

Tab. 3-8: Mikrosondenresultate undotierter und dotierter SnO_2 -Schichten (Mittelwert \pm Standardabweichung der fünf Einzelmessungen; gerundete Werte, die absolute Genauigkeit hängt auch von der Qualität der Standards ab). Aluminium wurde nur in der silberdotierten Schicht nachgewiesen. x gibt den Wert der Unterstöchiometrie SnO_{2-x} an unter der Annahme, daß kein Sauerstoff an die Edelmetalle gebunden ist

Element	Mikrosonde Gewichts-%	Sollwert Gewichtsprozent	Atomgewicht ca. (g mol ⁻¹)	Ordnungszahl
Ag	1,70 ± 0,04	2,0	107,9	47
Pt	0,54 ± 0,03	0,5	195,1	78
Rh	0,68 ± 0,02	0,5	102,9	45
Sn			118,7	50

Tab. 3-9: Gegenüberstellung der Mikrosondenresultate und der Sollwerte der Targetzusammensetzung

3.2 Elektronenspektroskopische Charakterisierung von Grenzflächen und Zinndioxid

Zur Charakterisierung der Zusammensetzung von Oberflächen gibt es verschiedene elektronenspektroskopische Verfahren. Nach Art der Anregung und Herkunft der Elektronen unterscheidet man XPS, UPS und AES. Gemeinsam ist diesen Methoden die extreme Oberflächen-Empfindlichkeit im Bereich weniger nm, da Elektronen geringer Energie im Festkörper im Mittel nur solch kleine Strecken ohne inelastische Streuung zurücklegen können.

3.2.1 Grundlagen der Messungen

XPS (x-ray induced photoelectron spectroscopy, Röntgenstrahlungs-angeregte Photoelektronen-Spektroskopie)

Bei XPS wird das zu untersuchende Material durch Röntgenquanten zur Emission von Photoelektronen angeregt (Abb. 3-4a) [Lev 76]. Aus der kinetischen Energie E_{kin} eines nachgewiesenen Photoelektrons läßt sich die Bindungsenergie $BE = h\nu - E_{\text{kin}} - \phi$ berechnen (Energieerhaltung), wenn die Anregungsenergie $h\nu$ der Röntgenstrahlung und die Austrittsarbeit ϕ der Elektronen aus der Probe gegen $\phi_{\text{Spektrometer}}$ bekannt sind, letztere durch Kalibrationsmessungen an bekannten Proben. Typischerweise verwendet man die charakteristische $K\alpha$ -Strahlung der Elemente Al mit $h\nu=1486,6\text{eV}$ für die Hauptlinie oder Mg mit $h\nu=1253,6\text{eV}$.

Bei dieser Arbeit wurde nur Al $K\alpha$ -Strahlung eingesetzt, was durch die höhere Energie eine erhöhte Informationstiefe bewirkt, wenn auch bei einer etwas größeren Halbwertsbreite der intensivsten Linien: Bei Al $K\alpha_{1,2}$ differieren die Literaturangaben zwischen 0,85eV und 1,0eV, bei Mg $K\alpha_{1,2}$ wird übereinstimmend 0,7eV angegeben [Spr 91 bzw. Aei 72]. Die Energien und Intensitäten der Satelliten, d. h. der schwächeren Nebenlinien (Tab. A-1 im Anhang), hängen auch vom Oxidations-Zustand der Anode ab [Läu 71, Kra 75]. Das $\alpha_{1,2}$ -Dublett liegt eng zusammen und wird oft als eine Linie angesehen, nach Läger beträgt die Differenz $\alpha_1-\alpha_2$ etwa 0,42eV und das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 2,1 [Läu 71]. Die stärksten Satellitenlinien sind $K\alpha_3$ und $K\alpha_4$ mit 9,8 bzw. 11,8 eV höherer Energie und 6,4% bzw. 3,2% Intensität im Vergleich zur

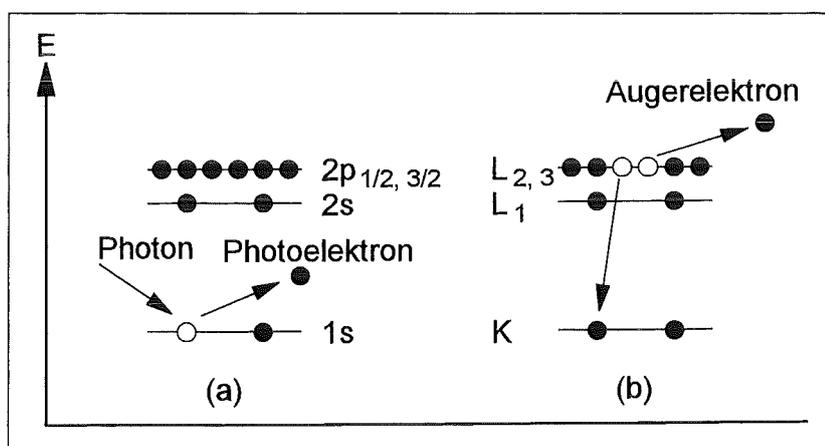


Abb. 3-4: Elektronenübergänge bei Röntgen-Photoeffekt XPS (a) und Augereffekt AES (b) [nach Wag 78]. Bei XPS und AES sind unterschiedliche Kennzeichnungen der Elektronenniveaus üblich, die im Text erklärt sind

Hauptlinie $K\alpha_{1,2}$. Um besonders hohe Auflösungen zu erzielen, verwendet man einen Monochromator, um aus dem Anregungsspektrum nur einen Bereich weniger zehntel eV zu verwenden. Zudem hält man so Bremsstrahlung und Satellitenlinien zurück, die sonst den Untergrund erhöhen und die Auswertung verkomplizieren.

Die grundlegende XPS-Theorie ist älter, aber erst 1967 beschrieb Siegbahn [Sie 67] praktische Messungen an vielen Elementen und Verbindungen dank genügend hoher Auflösung und ausreichendem Ultrahochvakuum. Siegbahn prägte auch das Synonym "ESCA" für XPS (Elektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse). Kommerzielle Geräte kamen Anfang der 70er Jahre auf den Markt, wie auch die in dieser Arbeit angewandte Anlage, die im folgenden vorgestellt wird. Die Stärke von XPS liegt in der Möglichkeit, außer auf Elementkonzentrationen (durch Auswertung der relativen Flächen unter den Meßkurven) auch recht einfach auf die einzelnen Bindungszustände zu schließen, letzteres aufgrund von Verschiebungen in der XPS-Bindungsenergie, den sogenannten "Chemical Shifts".

UPS (UV-angeregte Photoelektronen-Spektroskopie)

Mit XPS untersucht man im allgemeinen die fest gebundenen Elektronen der inneren Elektronenschalen ("Core-Levels", einige Hundert eV). Spektren von Valenz- und Leitungsband sind wichtig, um z. B. zwischen Metallen, Halbleitern und Isolatoren anhand der Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante zu unterscheiden, oder um Adsorptionsphänomene zu studieren. Im Bereich der Valenzelektronen liegen aber die Strukturen viel enger und sind deshalb schwieriger zu trennen, und die Wirkungsquerschnitte für Photoelektronen-Emission sind geringer. Für Valenzbandmessungen wird deshalb gewöhnlich mit UV-Licht ($h\nu = 21,2\text{eV}$ der HeI-Linie und $40,8\text{eV}$ der HeII-Linie) angeregt ("UPS"), die geringere Linienbreite und die höhere Intensität machen die zu XPS analoge Methode geeigneter. Die Eindringtiefe der anregenden Strahlung und die mittlere Austrittstiefe λ ("mean escape depth") der Elektronen sind bei UPS kleiner als bei XPS.

AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie)

Beim Auslösen von Photoelektronen bleiben in den Elektronenschalen "Löcher" zurück. Diese Löcher werden durch schwächer gebundene Elektronen aus äußeren Schalen aufgefüllt. Die verbleibende Energiedifferenz wird in Form charakteristischer Röntgenstrahlung frei, bei den leichten Elementen bis $Z \approx 30$ wird sie aber bevorzugt strahlungslos auf ein drittes schwach gebundenes Elektron übertragen (Abb. 3-4b). Der Prozeß heißt "Auger-Prozeß", für das emittierte Auger-Elektron ergibt sich die kinetische Energie z. B. bei beteiligten K-, L- und L-Elektronen ("KLL-Auger-Elektron") zu $E_{\text{kin}} = E_{\text{K}} - E_{\text{L}} - E_{\text{L}}$. Aufgrund der Unterniveaus der Elektronen-Schalen zeigen Auger-Spektren noch zusätzliche Feinstruktur.

In jedem XPS-Spektrum treten auch Auger-Elektronen auf. Üblicherweise regt man Augerspektren wegen der höheren Intensität mit Elektronen von z. B. 3keV Energie an. Da die Energie der Augerelektronen im Gegensatz zu Photoelektronen nicht von der Anregungsenergie abhängt, ist keine scharfe Energieverteilung der Primärelektronen nötig. Augerspektrometer arbeiten zumeist mit einfacheren Energieanalysatoren als XPS-Anlagen und werden eingesetzt, um in Kombination mit Ionensputterabtrag Tiefenprofile von Elementverteilungen zu ermitteln. Obwohl auch die Form der Augerspektren vom chemischen Bindungszustand abhängt, werden mit dem Verfahren selten Verbindungen analysiert, denn es treten

Matrixeffekte auf und die theoretische Behandlung des Drei-Elektronen-Übergangs ist schwierig (doppelt ionisierter Endzustand, deshalb kompliziertere Spin-Bahn-Wechselwirkungen als bei XPS). Eine aussichtsreiche, aber noch selten angewandte Methode ist das "finger-print"-Verfahren, wobei man viele Augerübergänge eines Elements mit den Spektren von Standards vergleicht.

3.2.2 XPS-Anlage

Bei der Anlage, mit der die meisten in der vorliegenden Arbeit beschriebenen XPS-Messungen durchgeführt wurden, handelt es sich um eine über 20 Jahre alte ES 200B der Firma AEI/Kratos (Abb. 3-5). Vor einigen Jahren wurde nach galvanischem Reinigen aller Vakuumteile das Diffusionspumpensystem durch eine Turbomolekularpumpe ersetzt und als Steuer- und Auswerterechner ein Commodore PC 4040 mit selbstentwickelter Software installiert [Mat 88b, Wal 88]. Beim Meßbetrieb wird ein Vakuum um $1 \cdot 10^{-8}$ mbar durch eine Flüssigstickstoff-Kühlfalle in Verbindung mit Titanverdampfer-Wendeln erreicht. Proben werden durch eine differentiell gepumpte Schleusenkammer gewechselt, die dabei mit Argon der Reinheit 5.7 geflutet und gespült wird. Dadurch verhindert man das Eindringen feuchter Laborluft, so daß nach höchstens einer halben Stunde wieder Meßvakuum erreicht wird. War das Belüften des Rezipienten wegen Reparaturen nötig, so wird anschließend die gesamte Vakuumanlage bei etwa 150°C über das Wochenende ausgeheizt. Das Vakuum wird vor allem durch eine große O-Ring-Dichtung am Analysator begrenzt, die eine gewisse Leckrate zeigt und zudem die Ausheiztemperatur begrenzt.

Die Probe ist immer fest mit dem Manipulatorstab verbunden. Dies ermöglicht es, mehrere Proben gleichzeitig einzuschleusen und auch bei variablem Winkel Θ zwischen Analysator und Probenoberflächen-Normalen zu messen. Durch Markierungen außerhalb des Vakuums

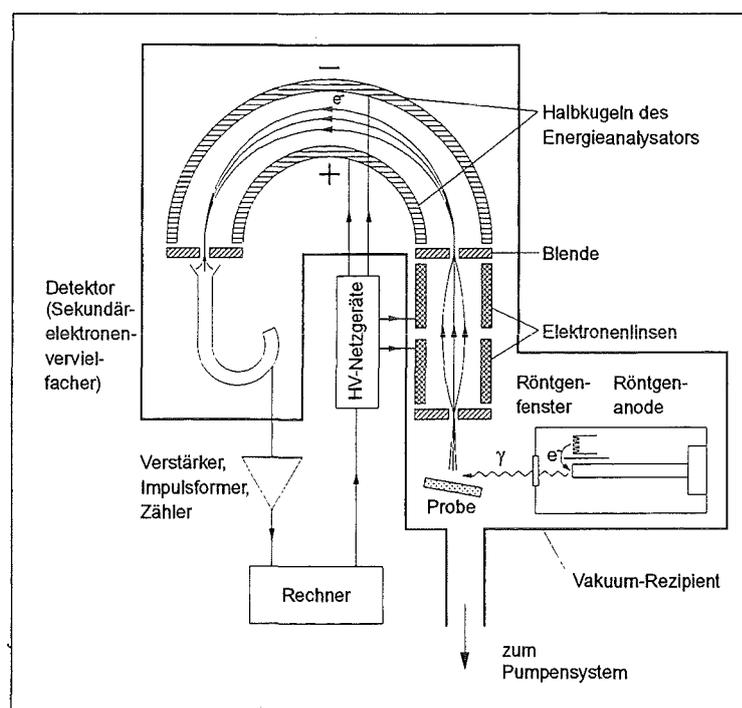


Abb. 3-5: XPS-Anlage mit hemisphärischem Elektronen-Analysator, der im wesentlichen aus zwei konzentrischen Halbkreisen besteht, und dem Linsensystem zum Fokussieren und Abbremsen der Elektronen

und Sichtkontrolle durch zwei Fenster läßt sich der Winkel auf etwa $\pm 2^\circ$ genau einstellen. Wegen der Größe der Eintrittsblende (Apertur von etwa 10°) und anderer geometrischer Einflüsse sind Meßwinkel von 10° bis 70° in 10° -Schritten sinnvoll, bei höheren Winkeln sinkt die Elektronenintensität zu weit ab. Der 90° -Winkel zwischen Röntgenquelle und Analysator-Einlaßblende ist fest vorgegeben; dadurch gelangen keine Röntgen-Quanten direkt in den Analysator, wo sie störende Photoelektronen auslösen könnten. Proben von maximal 10mm Breite können eingeschleust werden, üblich sind 7mm Breite, 15 - 20mm Länge und bis zu 2mm Dicke. Da der Probenhalter nur 6mm breit und die nächste Rezipienten-Wand hinreichend entfernt ist, trägt nur die Probenoberfläche zum XPS-Signal bei. Der Röntgenfleck auf der Probe ist knapp 10mm breit.

Die Röntgenröhre erzeugt Al $K\alpha$ -Strahlung durch Elektronen von 15kV und 12mA. Ein Röntgenfenster aus dünner Aluminium-Folie in Probennähe absorbiert die Bremsstrahlung weitgehend und verhindert, daß energiereiche Elektronen aus der Röntgenquelle in die Probe oder in den Analysator gelangen. Niederenergetische Sekundärelektronen, die in der Folie entstehen, halten zudem die Probenoberfläche elektrisch neutral.

XPS-Spektren werden aufgenommen, indem die erzeugten Photoelektronen nach ihrer Energie analysiert werden. Hierzu wird der hemisphärische elektrostatische Analysator (Abb. 3-5, die bei XPS bevorzugte Form) im FAT-Modus (Fixed Analyser Transmission) bei einer festen Spannung von 65V zwischen beiden Halbkugeln betrieben. Somit ist die Transmission im gesamten verwendeten Energiebereich (etwa 800 - 100eV Bindungsenergie, also etwa 700 - 1400eV kinetischer Energie) nahezu konstant. Man zeichnet ein Spektrum in der Form Intensität pro Energie auf, indem man die zu untersuchenden Elektronen abbremst, bis sie gerade noch die Durchlaßenergie ("passenergy") des Analysators haben.

3.2.3 Analyse von XPS-Spektren

Die erste Information aus einem über in einen weiten Energiebereich gemessenen Übersichtsspektrum ("Widescan", Abb. 3-6) besteht darin, Elemente (ab etwa $1\%_{\text{atom}}$) anhand der charakteristischen Bindungsenergien - durch Vergleich mit tabellierten Werten [Wag 78] - zu identifizieren und in gewissen Grenzen zu quantifizieren. Die Genauigkeit ist bestimmt durch die Streuung der Angaben für σ , den elementabhängigen Wirkungsquerschnitten für Photoelektronenemission (Tab. 3-10). Zudem sind gerätespezifische Transmissionsfaktoren in Betracht zu ziehen [Sea 84]. Eine weitere Unsicherheit liegt im Untergrund der inelastisch gestreuten Elektronen. Kalibrationsmessungen an definierten Proben, z. B. an sauberen Einkristall-Oberflächen, sind zumeist nötig. Matrixeffekte, wie z. B. bei Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), sind aber bei XPS nur schwach: Die σ -Werte sind nur wenig von der chemischen Umgebung abhängig.

Viele experimentelle und theoretische Wirkungsquerschnitte finden sich in der Literatur; eine Auswahl der Wirkungsquerschnitte σ für Elemente, die in dieser Arbeit untersucht wurden, ist in Tab. 3-10 gegeben. Evans et. al. geben experimentelle und theoretisch konsistent angepaßte Werte an [Eva 78]. Experimentelle Wirkungsquerschnitte von O, Si, B, Na und Ba in Glas liefern auch Sprenger et. al. [Spr 93]. Für die vorliegende Arbeit wurden die experimentellen Werte nach Briggs und Seah benutzt [Bri 90].

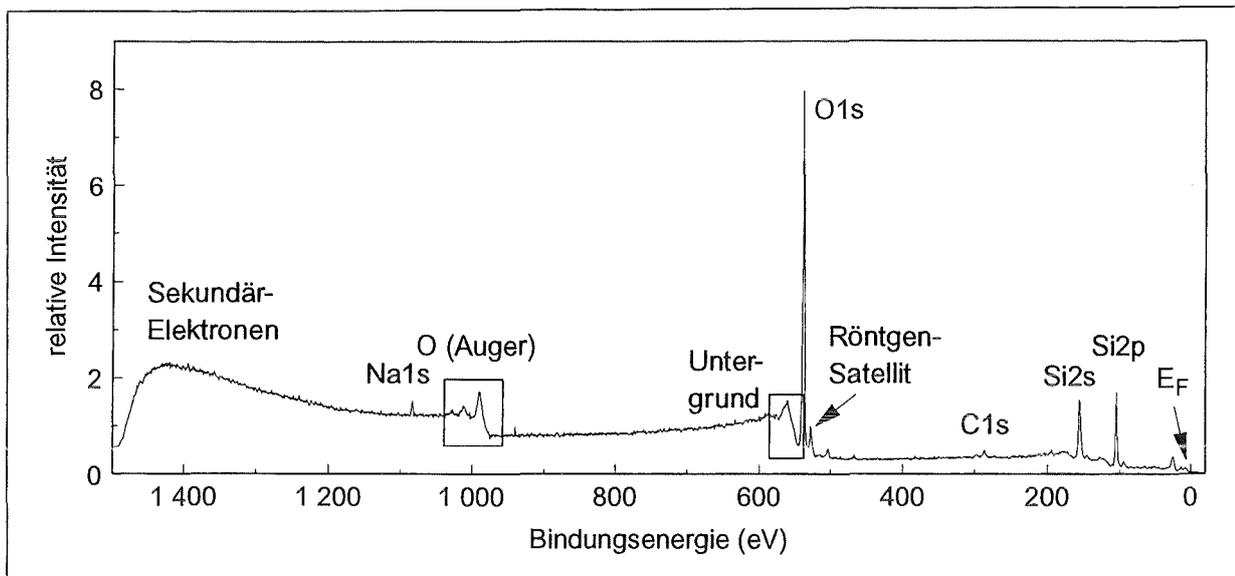


Abb. 3-6: Übersichtsspektrum am Beispiel von Tempax-Glas bei $\Theta=10^\circ$. Im linken Bereich sind auch Sekundärelektronen und röntgenangeregte Augerelektronen zu erkennen, sowie der ansteigende Untergrund durch inelastisch gestreute Elektronen. Das Spektrum wurde bei 1eV Schrittweite und $2 \cdot 0,3$ sec Haltezeit pro Schritt registriert. Bei XPS-Spektren ist es üblich, die Bindungsenergie nach rechts abnehmend darzustellen

Element XPS-Linie	Briggs und Seah [Bri 90]	Evans et. al. [Eva 78]	Sprenger et. al. [Spr 93]	B.E. ca (eV) [Wag 78]
B1s	0,13	0,118	0,165	191
C1s	0,25	0,225		287
N1s	0,42	0,384		402
O1s	0,66	0,624	0,66	531
F1s	1,0	1,0		686
Na1s	2,3		2,35	1072
Al2p _{3/2}	0,127	0,104		74
Si2p _{3/2}	0,180	0,153	0,137	102
Ti2p _{3/2}	1,2	1,14		458
Sn3d _{5/2}	4,3	3,76		486
Ba3d _{5/2}	7,9		7,6	780

Tab. 3-10: Wirkungsquerschnitte σ für die Fläche unter der XPS-Linie der in dieser Arbeit untersuchten XPS-Linien und ca-Werte der Bindungsenergien. Der Wirkungsquerschnitt der intensiveren Linie eines Dubletts wurde, wo nur die Summe angegeben war, mit den quantenmechanischen Faktoren 2:1, 3:2 usw. berechnet (wie im Text noch erklärt wird). In dieser Arbeit wurden die Daten von Briggs und Seah eingesetzt [Bri 90]

Die noch häufig zitierten σ -Werte aus der Arbeit von Scofield [Sco 76] aus dem Jahre 1976, nur theoretisch berechnet und nicht an Experimente angeglichen, stimmen dennoch recht gut mit experimentellen Werten überein. Bei diesen theoretischen Daten müssen noch die energieabhängige Analysatortransmission sowie die Abhängigkeit der Photoionisation vom Winkel zwischen Röntgenquelle und Analysator nach Reilman et. al. berücksichtigt werden [Rei 76]. Bei experimentellen Daten ist dies schon enthalten, allerdings dürfen nur Werte für Anlagen mit ähnlichen Charakteristika verwendet werden.

Die große Stärke von XPS liegt darin, daß auch die Core-Level-Elektronen durch die Elektronegativität des Bindungspartners beeinflusst werden. Je elektronegativer der Partner, desto höher ist die Bindungsenergie auch der inneren Elektronen, diese nimmt beispielsweise im System Ti - TiO - TiO₂ kontinuierlich zu. Die hieraus resultierende "Chemische Verschiebung" der Bindungsenergien um einige zehntel eV bis zu einigen eV ("Level-Shift") ermöglicht somit Schlüsse auf den Bindungszustand. In Tabellenwerken oder spezieller Literatur sind solche Bindungsenergien aufgeführt [Wag 78, Bri 90, z. B. Lin 77 für Zinn-Verbindungen]. Hierzu dienen Messungen mit kleinerer Schrittweite in einem begrenzten Energiebereich ("Nahscans", Abb. 3-7).

Die Kalibration der Energieachse, gerade bei einige eV aufgeladenen Glasoberflächen, erfolgte in dieser Arbeit auf den C1s-Peak immer vorhandener kohlenstoffhaltiger Kontaminationen. Die Bindungsenergie von Kohlenwasserstoffen C_xH_y ("Pumpenöle" aus der Vakuumanlage) beträgt etwa 284,6eV [Des 92], die von Graphit (beim Sputtern durch Ionenbeschuß aus Kohlenwasserstoffen entstanden [Hal 84]) etwa 285eV. Zudem wurde die Eichung der Energieskala gelegentlich mit den Linien Cu2p_{3/2}, Cu3p_{3/2} und Au4f_{7/2} an einem Kupferblech bzw. dem vergoldeten Probenhalter überprüft, die nach Anthony und Seah bei 932,67eV, 75,14eV bzw. 83,98eV liegen, jeweils mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ eV [Ant 84].

Nach Shirley wird ein Integral-Ansatz für den Untergrund durch inelastisch gestreute Photoelektronen verwendet (Abb. 3-8) [Shi 72]. Genauere Verfahren von Tougaard [Tou 90] setzen anstelle des konstanten Faktors experimentelle Streuquerschnitte ein, die mit EELS

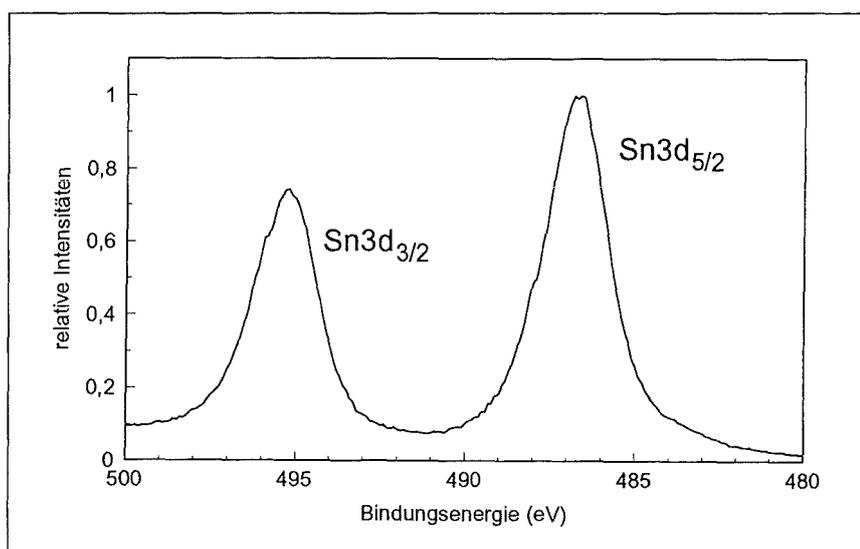


Abb. 3-7: Typisches Nahbereichsspektrum am Beispiel des Zinn-Dubletts 3d_{3/2}, 3d_{5/2} der SnO₂-Probe "d2q" bei $\Theta=10^\circ$. Das Spektrum wurde bei 0,1eV Schrittweite und 4*0,3 sec pro Schritt aufgenommen

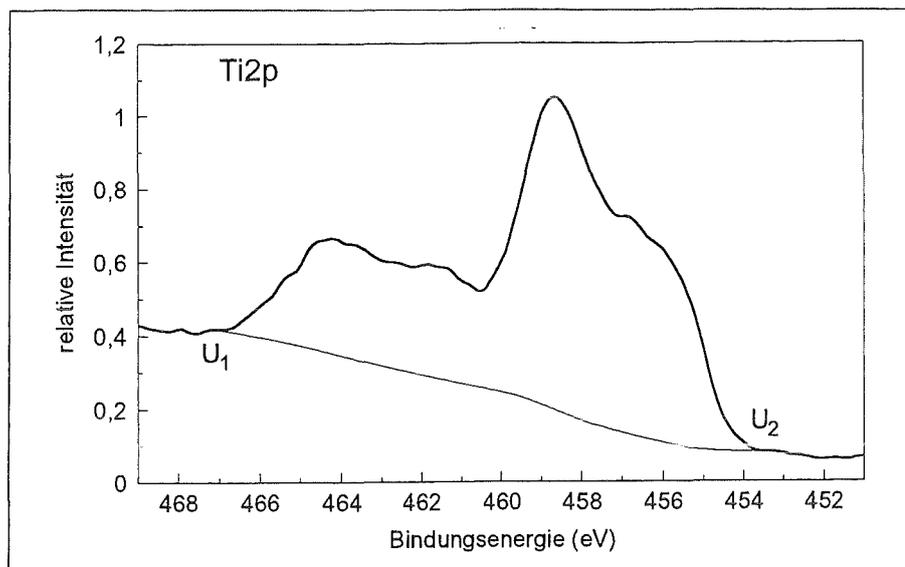


Abb. 3-8: XPS-Nahbereichsspektrum, das den Shirley-Untergrund verdeutlicht. Man geht davon aus, daß ein innerhalb der Probe emittiertes Photoelektron mit konstanter Wahrscheinlichkeit einen beliebigen Energiebetrag verlieren kann, also an einer Stelle im XPS-Spektrum auftritt, die einer höheren Bindungsenergie entspräche. Von niedrigen Bindungsenergien kommend wird die Intensität der XPS-Elektronen aufintegriert und der Untergrund proportional zu diesem Integral angenommen, unter Berücksichtigung eines stetigen Verlaufs an den beiden Punkten U_1 und U_2

(Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie) gewonnen wurden, bzw. einen daraus extrapolierten "universellen Streuquerschnitt". Ein kritischer Vergleich verschiedener Methoden und eine Weiterentwicklung der am besten geeigneten Tougaard-Methode finden sich bei Tokutaka et al. [Tok 92].

Elektronenzustände sind durch Hauptquantenzahl n , Bahndrehimpuls ℓ und Spin s festgelegt. Das magnetische Moment durch den Bahndrehimpuls ℓ des Elektrons wechselwirkt mit dem Spin $s = \pm 1/2$ und ergibt die Quantenzahl $j = \ell \pm 1/2$. Die Kopplung der Drehimpulse aller Elektronen eines Atom läßt sich für leichte Elemente nach der LS-Kopplung, für schwere Elemente nach der jj -Kopplung beschreiben. Da bei Photoionisationsprozessen aber der Endzustand nur einfach ionisiert ist, d. h. das Photoelektron den Atomkern mit den restlichen Elektronen sieht, kann bei den durch XPS erfaßten Elektronenzuständen für alle Elemente vereinfachend von der jj -Kopplung ausgegangen werden.

Bei der üblichen Notation von XPS-Photoelektronen wird das Niveau, aus dem das Elektron herausgelöst wurde, folgendermaßen angegeben: Die Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$; s, p, d, f für $\ell = 0, 1, 2, 3$; j als Index, z. B. $2p_{3/2}$. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung treten bei Elektronen aus Schalen mit $\ell > 0$ Doublets $j = \ell \pm 1/2$ auf, deren Intensitätsverhältnisse sich für $\ell = 1$ ($p_{3/2}:p_{1/2}$) zu 2:1 ergeben, für $\ell = 2$ ($d_{5/2}:d_{3/2}$) zu 3:2 usw. [Hak 83]. Die Elektronen mit höherer Quantenzahl j haben jeweils die geringere Bindungsenergie. Die Energieaufspaltung, wenige zehntel bis einige zehn eV, ist tabelliert und hängt nur wenig von der chemischen Umgebung ab; asymmetrische Linien können allerdings abweichende Aufspaltungen vortäuschen. Die Größe der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist für ein bestimmtes Elektronenniveau proportional zur vierten Potenz der Ordnungszahl (Z^4). Bei paramagnetischen Materialien tritt zusätzlich

Multiplettaufspaltung durch Spin-Spin-Wechselwirkung auf. Dies verkompliziert die Linienform und erschwert die Auswertung, da die Aufspaltungen auch vom chemischen Bindungszustand abhängen können.

Bei AES besteht die Notation aus einem Buchstaben K, L, M, N für $n = 1, 2, 3, 4$ und einer zusätzlichen ganzen Zahl als Index, beginnend für jedes n mit 1 für $\ell = 0, j = 1/2$ und aufsteigend mit ℓ und j . K_1 und $1s_{1/2}$ bzw. L_2 und $2p_{1/2}$ bezeichnen also jeweils das gleiche Elektronen-Niveau.

3.2.4 Heizbarer Probenhalter zur in situ-Widerstandsmessung

XPS als oberflächensensitive Meßmethode bietet sich zur Charakterisierung der Oberflächen dünner Sensorfilme an, und mit ARXPS-Messungen kann die Verteilung von Elementen und Verbindungen auch tiefenabhängig ermittelt werden. Zudem beeinflussen Adsorbate die elektrische Leitfähigkeit, und die Korrelation zwischen Adsorbaten und Leitfähigkeit ist wichtig für das Verständnis der sensorischen Wechselwirkung. Sensoren werden bei 300°C bis 400°C betrieben.

Aus diesem Grund wurde ein Probenhalter mit Stab konzipiert und von der Firma IGT (53804 Much) hergestellt (Abb. 3-9). Er ermöglicht gleichzeitig die Aufnahme von XPS-Spektren, auch winkelabhängig, und die Messung des Probenwiderstands in Vierstreifen-Anordnung. Zudem kann die Proben temperatur über eine Widerstandsheizung und ein Thermoelement bis auf 600°C geregelt werden. Dies ist wichtig, da auch im realen Einsatz solche Temperaturen nötig sind, damit Oberflächenreaktionen schnell stattfinden, und um die Grundleitfähigkeit zu erhöhen und meßbar zu machen. Die elektrischen Zuleitungen sind durch den Stab vakuumdicht nach außen geführt, wo sie am Griff durch Steckverbindungen angeschlossen werden. Ohne die Heizung erwärmt die Glühkathode der nahen Röntgenquelle die Probe auf diesem Halter bis auf etwa 170°C . Bei dem ebenfalls verwendeten nicht-heizbaren Probenhalter ist die Wärmeableitung besser, so daß dort Temperaturen unter 80°C auftreten [Gru 77, Gru 80, Bre 86].

3.2.5 in situ-Gaseinlaß

An der XPS-Anlage wurde die Möglichkeit geschaffen, die Probe in Meßposition, sogar während einer laufenden XPS-Messung, gezielt mit verschiedenen Gasgemischen zu behandeln (Abb. 3-10). Bei typischen Anwendungstemperaturen von z. B. 400°C kann nun der Einfluß

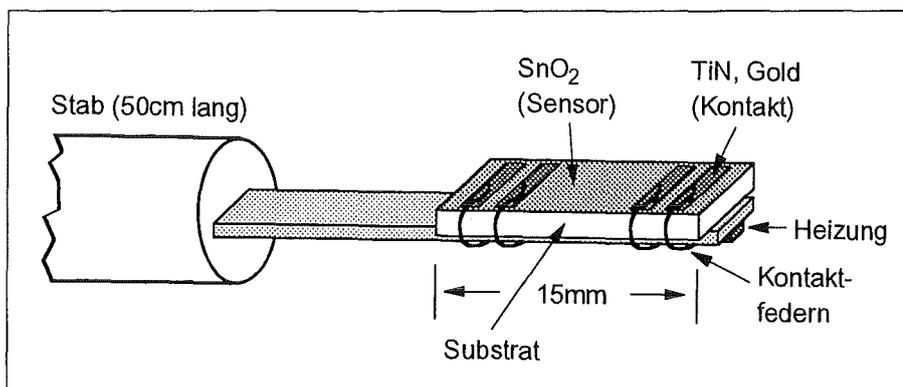


Abb. 3-9: Skizze des Vorderteils des heizbaren kontaktierenden Probenhalters. Die Probe (vergl. Abb. 3-3a) wird durch die Kontaktfedern angedrückt und festgehalten

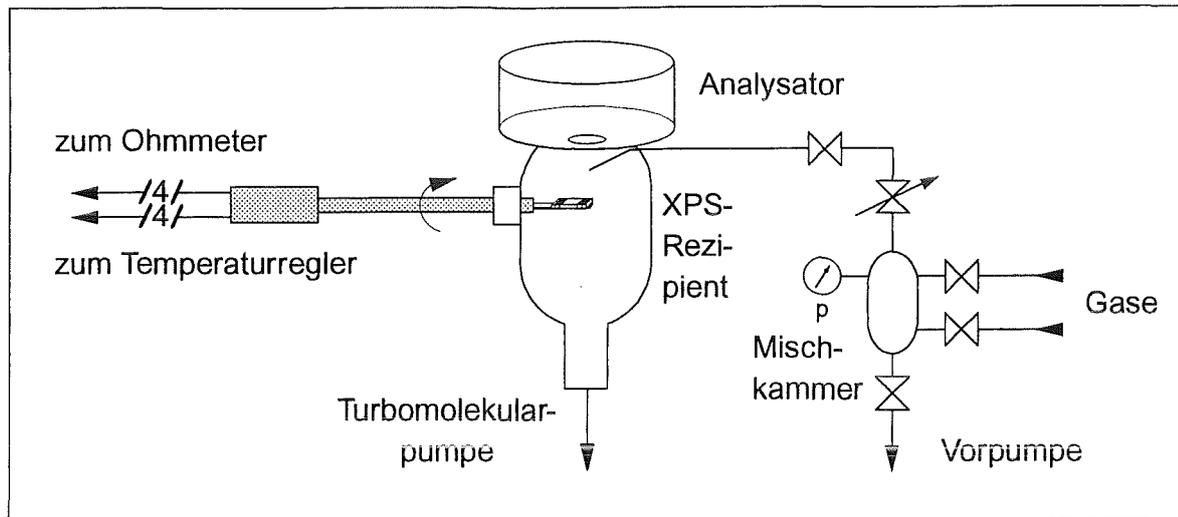


Abb. 3-10: Gaseinlaß zur in-situ-Probenbehandlung während XPS-Messungen

von Gasen sowohl auf das Sensorausgangssignal als auch auf die Oberflächenzusammensetzung ermittelt werden.

Der Gaseinlaß geschieht über ein dünnes Röhrchen, durch das in Probennähe Gas ausströmt. Ein Ganzmetall-Dosierventil dient zum Einstellen des gewünschten Flusses, der anhand der Anzeige einer Vakuum-Meßröhre Ionivac IE 511 mit Anzeigegerät IM 510 der Firma Leybold, etwa 20cm von der Meßposition entfernt in Richtung Turbomolekularpumpe, kontrolliert werden kann. Nachdem die Mischkammer mit einer Vorpumpe evakuiert wurde, läßt man über separate Ventile zwei Gase aus Druckflaschen im gewünschten Verhältnis ein, z. B. synthetische Luft und Argon/Wasserstoff, wobei die jeweilige Menge über ein mechanisches Vorvakuum-Meßgerät kontrolliert wird. Der Gasvorrat in der Mischkammer genügt für die Gasbeladung der Probe während mehrerer Stunden bei einem Gasfluß, der den Restgasdruck in der Meßkammer auf $1 \cdot 10^{-5}$ mbar ansteigen läßt. Eine Versuchsreihe mit einem Bronkhorst-Massendurchflußregler ergab einen etwa linearen Zusammenhang zwischen Vakuumanzeige und Gasfluß ($10,5 \cdot 10^{-5}$ mbar bei $0,05$ Milli-Litern unter Normalbedingungen pro Minute (mln min^{-1}), $1,5 \cdot 10^{-5}$ mbar auf 0 mln min^{-1} extrapoliert), so daß eine Vakuum-Anzeige von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar etwa einem Fluß von $0,045 \text{ mln min}^{-1}$ entspricht.

3.2.6 Sekundärelektronen-Meßaufbau

In einer röntgenbestrahlten Probe verlieren XPS-Elektronen durch inelastische Streuung Energie. Bei Sekundärprozessen werden niederenergetische Elektronen erzeugt und zum Teil emittiert. Zudem erzeugen die Photoelektronen Bremsstrahlung, die ihrerseits neue Elektronen auslöst. Aufgrund der geringen kinetischen Energie solcher Sekundär-Elektronen von wenigen eV ist deren mittlere freie Weglänge λ sehr klein, was eine sehr hohe Oberflächensensitivität bedeutet, z. B. für Adsorbate. In Abhängigkeit von der Adsorbatbedeckung ändert sich auch die Austrittsarbeit ("Workfunction") oder Transmissionswahrscheinlichkeit, was sich im Sekundärelektronenspektrum widerspiegelt [Gru 80].

An der XPS-Anlage wurden Änderungen vorgenommen, um sowohl Energiespektren als auch den Gesamtstrom von Sekundärelektronen aufzunehmen. An SnO_2 -Proben wurde allerdings nur der Sekundärelektronenstrom untersucht.

Um emittierte Sekundärelektronen geringer Energie analysieren zu können, müssen sie zuerst auf die Durchlaßenergie des Analysators beschleunigt werden. Hierzu wird der Probenhalter auf ein negatives elektrisches Potential gegenüber dem Rezipienten gelegt (Abb. 3-11a). Dazu wurden elektrisch isolierende Teflon-Dichtringe - anstelle der zwar mechanisch stabileren, aber elektrisch leitfähigen Viton-Dichtungen mit Graphiteinlage - eingebaut. Die Möglichkeit, die kinetische Energie der Photoelektronen durch die angelegte Beschleunigungs- oder Bremsspannung definiert zu verändern, kann auch dazu benutzt werden, die Energieskala zu kalibrieren und die Transmission in Abhängigkeit von der kinetischen Energie zu überprüfen. Abb. 3-12a zeigt ein Übersichtsspektrum mit geerdeter Probe und Abb. 3-12b eines mit -200V an der Probe, so daß die Sekundärelektronen nachgewiesen werden.

Die gegen den Rezipienten isolierte Probe gestattet es auch, den gesamten Sekundärelektronen-Strom mit einem Nanoamperemeter zu messen (Abb. 3-11b). Hierzu wird die Probe auf ein positives Potential von 30V gelegt, um zu verhindern, daß langsame Elektronen aus dem Röntgenfenster mitgemessen werden [Gru 82]. So kann man auch die Intensität der Photo- und Sekundär-Elektronen abschätzen, die die auf der Probe befindliche Adsorbatschicht nach außen durchqueren und Strahlenschäden verursachen können.

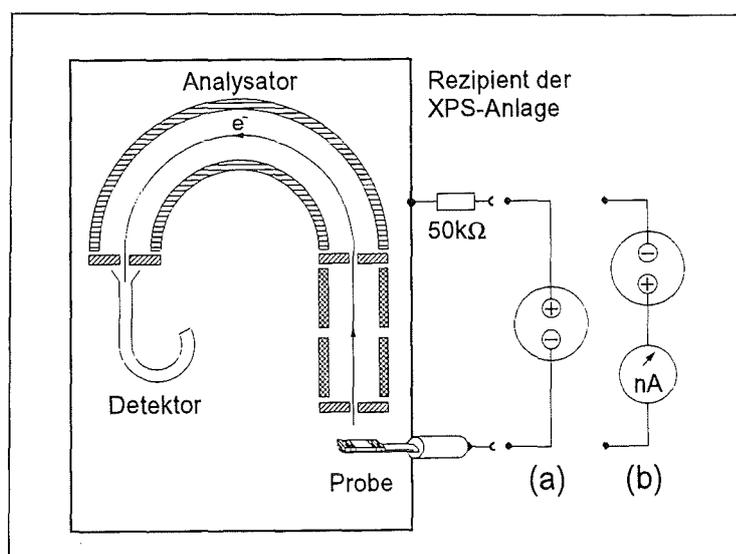


Abb. 3-11: Meßaufbau zur Bestimmung des Sekundärelektronen-Energiespektrums (a) und -Stroms (b)

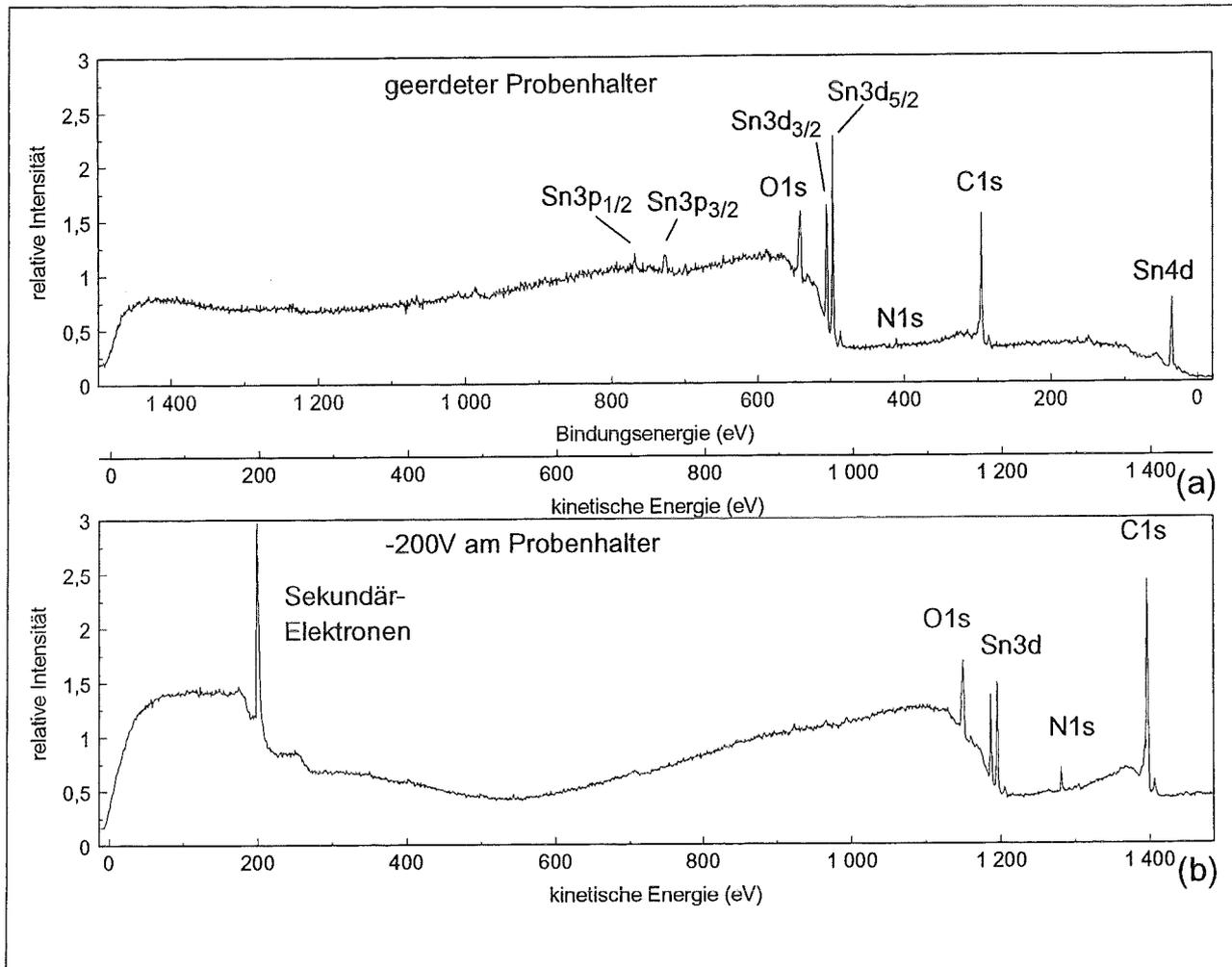


Abb. 3-12: Übersichtsspektren ohne (a) und mit (b) Potential am Probenhalter. In Spektrum (a) haben die Sekundärelektronen eine zu geringe kinetische Energie $E_{\text{kin}} = h\nu - BE$, um den Analysator durchlaufen zu können, siehe die zusätzliche Energieskala. In Spektrum (b) ist die kinetische Energie aller Elektronen um 200eV erhöht, und die Sekundärelektronen werden sichtbar

3.2.7 ARXPS-Grundlagen

Die Informationstiefe ist bei XPS-Messungen nicht durch die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung beschränkt. Vielmehr ist es die mittlere freie Weglänge λ der niederenergetischen Photoelektronen, die die Informationstiefe beschränkt: Nur der Bruchteil $1/e$ der XPS-Elektronen mit $E_{\text{kin}} < 1500\text{eV}$ durchläuft ohne Energieverlust eine Oberflächenschicht der Dicke $\lambda \approx 1 - 5\text{nm}$. Röntgenquanten der verwendeten Energien können einige μm in Festkörpern zurücklegen. Durch Variation des Winkels Θ zwischen XPS-Detektor und Probennormalen (ARXPS, angle resolved XPS, winkelaufgelöste XPS) läßt sich die effektive Austrittstiefe verändern, so daß die Probenzusammensetzung über verschiedene Tiefenbereiche gemittelt wird (Abb. 3-13). Wie einfach ersichtlich ist, beträgt die effektive Informationstiefe λ_{eff} gerade $z_{\text{eff}} = \lambda \cdot \cos(\Theta)$. ARXPS und Modellieren der experimentellen Winkelabhängigkeiten erlaubt somit - im Gegensatz zum Sputterabtrag - eine im wesentlichen zerstörungsfreie Tiefenanalyse der obersten 5 - 10nm einer Probe und ergibt aufgrund des vergrößerten Datensatzes durch die Messungen bei verschiedenen Winkeln eine bessere Statistik und Empfindlichkeit auch für geringe Anteile wie Grenzflächenverbindungen [Dar 87, Haz 86, Mar 93b].

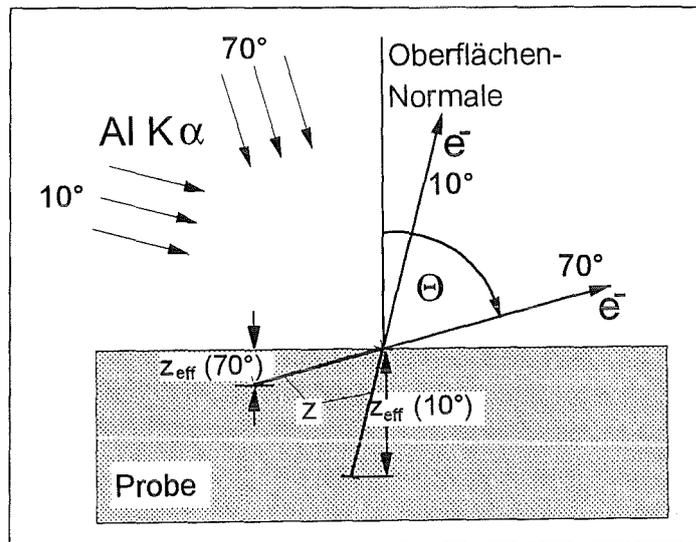


Abb. 3-13: ARXPS-Geometrie: Analysatoreingang und Röntgenquelle stehen unter 90° zueinander. Bei einem Winkel Θ von 10° zwischen Analysator und Oberflächennormale kommt die Information aus tieferen Bereichen als bei 70° . Der Analysator läßt Elektronen aus einem Öffnungswinkel von etwa $\pm 5^\circ$ ein. Es wird über die große Fläche des Röntgenflecks auf den Proben gemittelt. Um das Lambert-Beer'sche Gesetz $I(\Theta) \sim \exp(-z/(\lambda \cos\Theta))$ mit der mittleren freien Weglänge λ anwenden zu können, wird von im Mittel lateral homogenen Proben ausgegangen

Eine genauere Definition der Begriffe mittlere freie Weglänge, Abklinglänge und Austrittstiefe geben Tanuma et. al. [Tan 90]. Danach beschreibt die mittlere freie Weglänge den theoretisch berechneten Wert unter Berücksichtigung inelastischer und elastischer Streuprozesse, die Abklinglänge wird unter Vernachlässigung der elastischen Streuung errechnet. Die Austrittstiefe schließlich ist die winkelabhängige Informationstiefe, wie in Abb. 3-13 dargestellt.

3.2.8 Anpassen der XPS-Spektren, Peakflächen-Auswertung

Unter Verwendung einzelner Routinen eines Programms von Breitfeld und Darlinski [Bre 86], von Walk und Mathes weiterentwickelt [Wal 88, Mat 88b], wurde ein wesentlich leistungsfähigeres und komfortableres Programm *FIT.EXE* zum Anpassen von Modellkurven an gemessene XPS-Spektren erstellt. Wie für die vorhergehenden Versionen wurde als Programmiersprache Turbo-Basic von Borland verwendet. Diese Compiler-Programmiersprache kennt viele fortschrittliche Befehle und Unterprogrammdefinitionen. Das XPS-Steuer-Programm *ESCA* [Wal 88] legt die Meßkurven als *Meßname.ORG*-Dateien ab, die von *FIT.EXE* eingelesen werden. Nach Abzug der Röntgen-Satelliten $K\alpha_{3,4}$ sowie integriertem Untergrund nach Shirley [Shi 72] fittet man die Spektren mit bis zu 10 Kurven an, wobei nach Mathes [Mat 88b und Referenzen darin] Gauß-, Lorentz- oder gemischte Kurven möglich sind. Zudem können für jede einzelne Kurve Asymmetrieparameter nach Doniach und Šunjic [Don 70] eingegeben werden, da die XPS-Linien bei Metallen wegen Mehrelektroneneffekten asymmetrisch sind. Bei Spin-Bahn-Dubletts werden zudem für jede einzelne Kurve Nebenpeakabstand und relative Intensität abgefragt. Da schlecht leitfähige Proben sich durch die austretenden Photoelektronen elektrisch aufladen, verschiebt sich das gesamte Spektrum auf der Energieskala um einen Betrag ΔE , der angepaßt wird. Die Aufladung ist auch vom Meßwinkel Θ abhängig, da die Röntgenintensität an der Probe mit Θ variiert. Das Programm ist im Anhang genauer erklärt.

3.2.9 Modellierung von ARXPS-Daten

Winkelaufgelöste XPS-Messungen (ARXPS) bieten sich an, um zerstörungsfrei tiefenabhängige Informationen über die Elementzusammensetzungen und die chemischen Bindungen zu erhalten. Adsorbate bedecken freie Oberflächen auch in UHV schnell. Wird die Probe nicht in situ hergestellt oder gebrochen, so lagern sich schon an Luft Adsorbate an. Das Freisputtern der Oberfläche verändert deren Zusammensetzung.

Da die ARXPS-Daten über verschiedene Tiefenbereiche der Probe gemittelt sind, müssen sie modelliert werden, um die Tiefeninformation zurückzuerhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für den Kontaktaufbau und die Grenze zwischen Substrat und Zinndioxid ebene Schichtmodelle aufgestellt, da diese die experimentellen ARXPS-Winkelabhängigkeiten hinreichend gut beschreiben.

Die einfachste Annahme einer homogenen Probe P mit ebener Deckschicht D der Dicke d führt zu folgenden Intensitäten:

$$I_P = I_{P,0} * e^{-d \cos \Theta / \lambda} \quad \text{und} \quad I_D = I_{D,0} * (1 - e^{-d \cos \Theta / \lambda}),$$

wobei man normalerweise das Verhältnis I_P/I_D verwendet, um gerätespezifische Geometrie-Einflüsse auf die Winkelabhängigkeit herauszukürzen:

$$\frac{I_P}{I_D} = \frac{\rho_P}{\rho_D} * \frac{e^{-d \cos \Theta / \lambda}}{1 - e^{-d \cos \Theta / \lambda}} \quad [\text{Bri 90}].$$

Ausgehend von ähnlichen früheren Programmen [Mat 88b, Wal 88] erstellte B. Hornetz im Rahmen seiner Diplomarbeit ein neues Programm in Turbo-Pascal 6.0 von Borland zur Simulation von ARXPS-Spektren aus vorgegebenen Modell-Strukturen [Hor 94]. Dies bietet nun die Möglichkeit, außer flachen Schichten und Rauigkeiten im nm-Bereich auch separierte Kristallite vorzugeben. Das Programm wurde an oxidierten SiC-Einkristall-Oberflächen und an nanokristallinen TiC/SiC-Schichten angewandt [Hor 94]. Die notwendigen Eingabeparameter sind Materialdaten wie λ , C_x und ρ sowie die Eckpunkte der Schichten im Strukturmodell. In Tab. 3-11 sind die Daten derjenigen Verbindungen aufgeführt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit für Modellierungen benötigt wurden.

Bei stöchiometrischen Verbindungen mit bekannter Dichte ρ [Röm 89] ist die Konzentration C_x einer Atomart x zu berechnen gemäß

$$C_x = \frac{N_L * \rho}{A_M} * k_x$$

mit dem Molekülgewicht A_M und der Anzahl k_x der Atome x pro Molekül [Hor 94, Tan 90]. Die mittlere freie Weglänge λ wird nach Seah und Dench [Sea 79] mit folgender empirischen Formel abgeschätzt:

$$\lambda = a \left(\frac{K_1}{E_{\text{kin}}^2} + K_2 \sqrt{E_{\text{kin}}} \right),$$

wobei $a = \sqrt{A_M * 10^{21} / (\rho \text{ m } N_L)}$ die mittlere Monolagendicke bzw. Atomgröße in nm ist und m die Anzahl der Atome insgesamt pro Molekül. Für die Koeffizienten werden die Werte $K_1 =$

538 und $K_2 = 0,41 \cdot a^{1/2}$ für Elemente eingesetzt bzw. $K_1 = 2170$ und $K_2 = 0,72 \cdot a^{1/2}$ für anorganische Verbindungen [Sea 79]. Viele weitere Ansätze mit ähnlichen Ergebnissen, sowohl experimentell als auch theoretisch begründet, finden sich in der Literatur [Sar 93]. Cadman et. al. fanden experimentell Werte für λ zwischen 4,9 und 7,1 nm für Elektronen mit 1000 eV kinetischer Energie in Polymeren der Dichte 2,2 bis 0,9 g cm⁻³ sowie $\lambda = 3,1$ für Graphit [Cad 78]. Ansell et. al. ermittelten an SnO₂ 3,9 nm für Sn 3d-Elektronen, mit Mg K α angeregt [Ans 77].

Die Grundidee der Modellierung ist es, auf Elektronen-Austrittsbahnen die Menge an erzeugten Photoelektronen aufzuaddieren und den Anteil inelastisch gestreuter Elektronen abzuziehen. Der Winkel zwischen den parallelen Elektronenbahnen und der Normalen zur Modell-Oberfläche entspricht dem jeweiligen ARXPS-Winkel Θ . Die experimentellen Intensitäten $I(\Theta)$ werden mit den Wirkungsquerschnitten σ (Tab. 3-10) normiert, so daß die Ausgangsdaten des Modellprogramms direkt mit den experimentellen Werten vergleichbar sind. Alle Werte werden relativ zu der Intensität einer ausgewählten Komponente angegeben.

Bei ARXPS-Messungen wird zwangsläufig von der in Abb. 3-13 dargestellten Geometrie abgewichen. Dies liegt zum einen an nicht-rechtwinkligen Proben, zum anderen daran, daß die Drehachse nicht in der Probenoberfläche liegt, und an der großen Breite der Probe. Die Abweichungen führen zu einer veränderten Winkelabhängigkeit.

Abhilfe schaffen Eichmessungen an homogenen Proben mit einer großen Dicke im Vergleich zur mittleren Austrittstiefe λ , so daß aus dem darunterliegenden Material keine nennenswerte Photoelektronenintensität mehr beobachtet wird. Eine solche Schicht stellt ein mit Pumpenöl benetztes Blech dar: Der Ölfilm ist ideal glatt und dick genug; mögliche Adsorbate werden in der Flüssigkeit gelöst. Die an einem solchen Blech gleicher Form wie die Probe gemessenen $I_{0i}(\Theta)$ -Daten geben so direkt ein Abbild der geometriebedingten Winkelabhängigkeit wieder. Für das Modell-Programm werden die experimentell ermittelten Korrekturfaktoren $I_{0i}(\Theta)/\cos(\Theta)$ in einer *Name.IGE*-Datei vorgegeben und berücksichtigt.

	SnO ₂		SiO ₂		TiN		TiO ₂		C	OH
Dichte ρ (g cm ⁻³)	6,72		2,66		5,21		4,2		2,3	1,5
Element	Sn	O	Si	O	Ti	N	Ti	O	C	O
Atom-Masse A_A (g mol ⁻¹)	118,7	16,0	28,1	16,0	47,9	14,0	47,9	16,0	12,0	16,0
Molekülmasse A_M (g mol ⁻¹)	150,7		60,1		61,9		79,9		14,0	17,0
Konzentration C_x (10 ²² cm ⁻³)	2,76	5,51	2,67	5,33	5,07	5,07	3,17	6,33	4,3	5,31

Tab. 3-11: Dichte ρ und Massen A_A , A_M [Röm 89, Ans 67, LAN] sowie daraus berechnete Element-Konzentrationen C_x für die in den Strukturmodellen vorkommenden Verbindungen bzw. Grenzflächenphasen. Die Werte für "C", die Kohlenwasserstoff-Adsorbate, sind empirisch bestimmte Werte [Hor 94]. Für λ resultieren Werte zwischen 2 und 4 nm

3.3 Sensor-Testmessungen

Mit Vierstreifen-Widerstandsmessungen bei variierten Temperaturen und Gaszusammensetzungen wurde die Funktion der Sensorschichten getestet. Angefeuchtete synthetische Luft als Trägergas (125ml min^{-1}) umspült den Sensor in einem Quarzglasrohr innerhalb eines elektrischen Rohrofens (Abb. 3-14). Die Luft wird auf 50% relativer Luftfeuchtigkeit bei 20°C angefeuchtet, indem sie durch auf $11,3^\circ\text{C}$ temperiertes destilliertes Wasser geleitet wird. Die verwendeten Gase von Messer-Griesheim waren Argon der Reinheit 5.7, synthetische Luft (20,5% O_2 in N_2), Schweißargon (5% H_2 in Argon) und NO_2 (200ppm in synthetischer Luft). Die Probe befindet sich auf einem neu konstruierten Probenhalter aus Macor-Glaskeramik. Sie wird von einem in der Höhe verstellbaren Tisch an die federnden Edelstahlkontakte gedrückt. Die Verbindungsdrähte zwischen Probenhalter und elektrischer Durchführung bestehen aus Platin und sind in einer Mehrfachkapillare aus Keramik geführt. Ein Platin-Rhodium 10% / Platin-Thermoelement nimmt die Temperatur in Probennähe auf.

Um Gaszusammensetzung und Temperatur reproduzierbar einzustellen, wurde der Meßaufbau automatisiert. Nun gibt ein Personal Computer IBM PC AT die Meßbedingungen vor und registriert die Ist-Werte ebenso wie den Probenwiderstand. Der Computer gibt über eine serielle IEC-Schnittstelle und ein Laborregelgerät mit Temperaturregler 902P der Firma Eurotherm die Heiz- bzw. Abkühl-Rampen vor. Durch eine Karte zur Ein- und Ausgabe analoger Signale, die über eine Operationsverstärkerstufe zur Anpassung der Spannungsniveaus einen Bronkhorst-Regler FC200C-FA bzw. FC201C-FA ansteuert und den Istwert einliest, wird zeitweise ein Gemisch von Wasserstoff in Argon bzw. Stickstoffdioxid in synthetischer Luft hinzugegeben. Das Steuerprogramm *SENSNE14* in IBM-BASIC A3.30 liest über eine IEEE-Schnittstellenkarte und ein Multimeter 197A der Firma Keithley die Widerstandswerte als Sensorsignal ein. Im $200\text{M}\Omega$ -Bereich fließen so 400nA bei maximal 5V durch die Probe. Die Kontakte werden über einen Meßstellenumschalter Prema 2024 abwechselnd an das Multimeter angeschlossen, um auch Zweipunkt-Widerstände zu erfassen. Zweikontakt- $U(I)$ -Kennlinien wurden mit einer Konstantstromquelle 228A und einem Multimeter 199 aufgenommen, beide von Keithley. Die Steuerprogramme und die Programme zur Auswertung der Daten werden im Anhang erklärt.

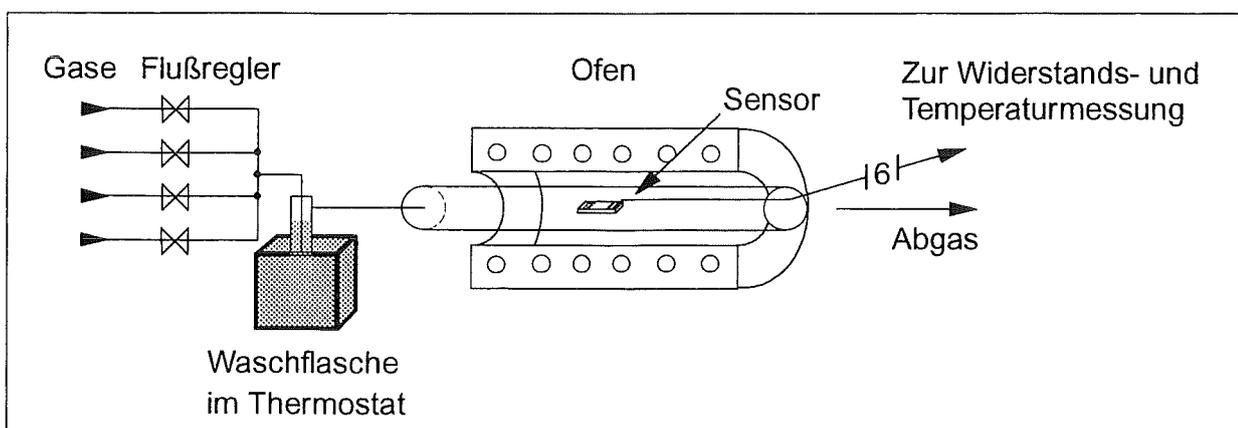


Abb. 3-14: Schema der Anlage zur Leitfähigkeitsmessung an Sensor-Schichten bei variablem Gaseinfluß und erhöhter Temperatur

4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten zusammengefaßt und diskutiert. In Kap. 4.1 sind es Aussagen über die Struktur, wie sie mit Röntgendiffraktometrie, Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie ermittelt wurden. Kap. 4.2 beschreibt die Ergebnisse von Untersuchungen mit winkelaufgelöster XPS sowie von Sputter-Tiefenprofilen mit AES und XPS. Mit diesen Verfahren wurden Grenzflächen zwischen Zinndioxid einerseits und Unterlagen, Kontakten und der Gasphase andererseits untersucht. Im abschließenden Kap. 4.3 sind die Ergebnisse der funktionellen Sensortestmessungen zusammengefaßt. Die elektrische Leitfähigkeit von Sensoren, die sich in Substrattyp, Sensorschichtdicke und Dotierstoffen unterschieden, wurde abhängig von Gaszusammensetzung und Luftfeuchtigkeit als Funktion der Temperatur aufgenommen.

4.1 Schichtaufbau

4.1.1 Röntgenbeugung

Verschiedene undotierte Zinndioxid-Schichten auf Mikroskopiedeckgläsern wurden mit Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (GID-XRD) untersucht. Die Mikroskopiedeckgläschen haben gegenüber den üblichen Glassubstraten den Vorteil, daß aufgrund ihrer größeren Fläche die XRD-Intensität größer und eventuelle Untergrundanteile durch den Probenträger kleiner sind. Es hatte sich bei XRD-Untersuchungen gezeigt, daß die gesputterten SnO_2 -Schichten mit Spannungen oder nicht vollständig stöchiometrisch aufgewachsen waren und deshalb die Röntgenreflexe verbreitert waren. Die XRD-Proben wurden zum Teil einer Temperung unterzogen, um eventuelle unterstöchiometrische Phasen zu beseitigen. Die Sensoren werden routinemäßig zu Beginn der Leitfähigkeitsmessungen für etwa zweieinhalb Stunden in strömender angefeuchteter (50% rel. Feuchtigkeit bei 20°C) synthetischer Luft auf 450°C erhitzt, um eine stabile Leitfähigkeit zu erhalten (Kap. 4.3).

Die Spektren sind in Abb. 4-1 dargestellt, die Ergebnisse der Modellierung in Tab. 4-1. Das benutzte Modellprogramm benutzt eine etwas andere Indizierung als allgemein üblich; bei Einheitszellen mit gleichen Gitterparametern a und b können der erste und zweite Index vertauscht werden.

Die dickeren Schichten zeigen wegen der größeren Anzahl an Kristalliten höhere Reflexe, die wegen leichter Kristallitvergrößerung auch schmaler sind (Abb. 4-1a). Ebenso besteht die bei höherem Prozeßgasdruck abgeschiedene Schicht aus größeren Kristalliten (Abb. 4-1b). Durch die Glühbehandlung nimmt die Reflexintensität zu und die Breite etwas ab (Abb. 4-1c), was weniger auf eine geringe Kristallitvergrößerung zurückzuführen ist als auf das Ausheilen von Spannungszuständen, denn für ein weiteres Wachstum der Kristallite ist die Temperatur von 450°C nicht ausreichend. Der Vergleich mit Literaturdaten bekannter Zinnoxid-Phasen ergab, daß es sich bei Verbreiterungen in den Peakschultern, die durch die Glühbehandlung zurückgehen, um Reflexe von gestörtem oder defektreichem SnO_2 handeln muß.

Ein modelliertes SnO_2 -Spektrum ohne Vorzugsorientierung zeigt Abb. 4-1d. Abb. 4-1e stellt ein gemessenes zusammen mit dem daran angefitzten Spektrum dar. Da der Untergrund hauptsächlich durch das Glassubstrat verursacht war, wurde das Beugungsspektrum eines

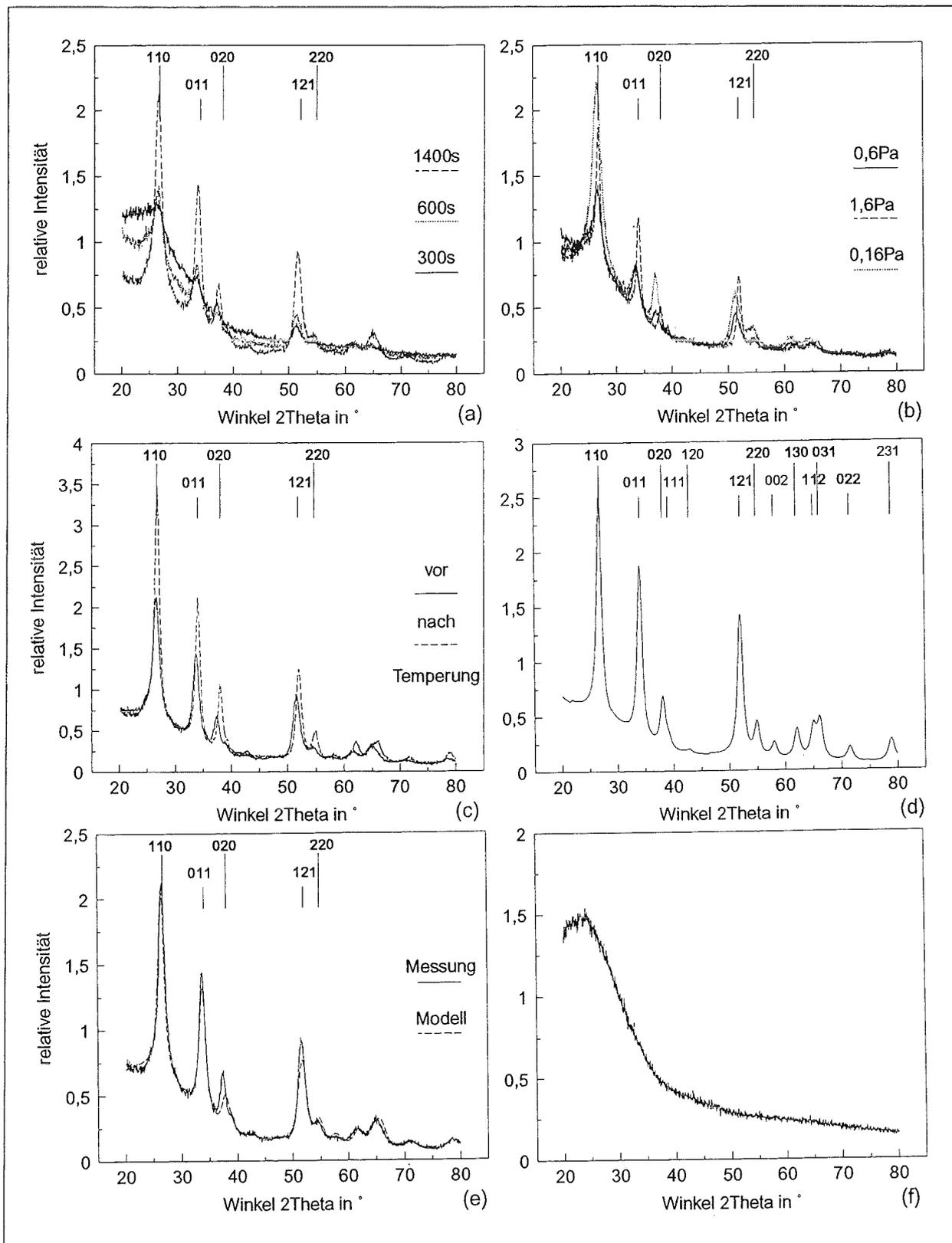


Abb. 4-1: XRD-Aufnahmen unter streifendem Einfall (2°) von Zinndioxidfilmen auf Glas: Abhängigkeit von Schichtdicke (Abscheidezeiten in Sekunden) (a), Sputtergasdruck (b), Glühbehandlung (c). Modellspektrum von unorientiertem Zinndioxid (d), Messung mit daran angepaßtem Modellspektrum (e), Spektrum des Glassubstrats (f)

unbeschichteten Substrats (Abb. 4-1f) zur Anpassung des Untergrunds in den anderen Spektren verwendet.

Name	95_4		95_5		95_6		95_A	95_D
Gasdruck (Pa)	0,6		0,6		0,6		1,6	0,16
Sputterzeit (s)	1400		600		300		600	600
vor / nach Temperung	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	vor
Kristallitgröße (nm)	33	40	31	30	22	25	37	28

Tab. 4-1: Durch Modellierung von Röntgendiffraktogrammen (streifender Einfall bei 2°) erhaltene mittlere Kristallitgrößen verschieden hergestellter und getemperter Zinndioxidschichten. Gerade bei den dünnen Schichten mit großem Untergrundanteil beträgt die systematische Unsicherheit 20%

4.1.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

An mit einem Ultramikrotom geschnittenen Proben wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurde Zinndioxid auf dünne Mikroskopie-Deckgläschen aufgestäubt. Kleine Bruchstücke dieser beschichteten Gläschen wurden mit Zweikomponenten-Klebstoff Pattex Stabilit von Henkell auf Messingstäbe ($4 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$) hochkant aufgeklebt, so daß oben eine flache Kante von etwa 1 bis 2mm Länge stehen blieb, die möglichst einige Zehntel Millimeter hoch frei von Klebstoff sein sollte. Der Probenträger wurde dann in das Ultramikrotom MT 6000-XL der Firma RMC eingespannt. Beim Schneiden befindet sich oberhalb des Diamantmessers Diatome 45° ein Wasserfilm, auf dem die abgeschnittene Probe schwimmt. Von dort kann sie mit einem Elektronenmikroskopie-Netzchen von 3mm Durchmesser aufgefangen werden.

Bei der Verwendung unbeschichteter Goldnetze fielen die sehr kleinen Bruchstücke der Probe durch die Netzchen und hafteten nicht an den Gitterstegen. Da die SnO_2 -Schicht besser als die Glasrückseite mit dem Klebstoff benetzbar ist, waren die Proben bei der Präparation teilweise zu hoch eingeklebt worden. Mitgeschnittener Klebstoff lagerte sich z. T. als dünne Folienstücke am Netz an, auf denen einige Proben-Partikel hafteten und somit zur Untersuchung zur Verfügung standen. Die Aufnahmen (Abb. 4-2) waren allerdings nicht schärfer einzustellen, wohl wegen der rauhen Struktur der Folienstücke.

Die TEM-Bilder wurden mit einem Gerät Jeol 200 FX mit 200keV Beschleunigungsspannung aufgenommen. In der Hellfeldaufnahme bei 40.000 facher Vergrößerung (Abb. 4-2a, d) erscheinen die Zinndioxidbereiche wegen der hohen Ordnungszahl der Zinnatome und deshalb großen Wechselwirkung mit den Elektronen dunkler als das Glas. Die Beugungsringe mit Durchmessern von etwa 15, 19, 21,8, 28,3, 32, 35,7 und 49mm (Abb. 4-2b) zeigen, daß kristallines SnO_2 vorhanden ist. Das Dunkelfeldbild (Abb. 4-2c, e) schließlich zeigt kleine Zinndioxidkristallite in der Größenordnung von wenigen zehn Nanometern.

Mit Kohlenstoff bzw. Siliziumoxid beschichtete Netze wurden ebenfalls verwendet, da diese Filme sehr eben sind und im TEM keine störende Struktur zeigen. Die Schnitte hafteten daran aber nicht.

Geeigneter als die sehr harten und spröden Deckgläschen aus Borosilikatglas wäre ein weiches Substrat, das beim Schneiden nicht in kleine Splitter zerfällt, z. B. Weichglas. Mikroskopiedeckgläser und ähnlich dünne Flachgläser sind nach Auskunft mehrerer Laborhandels-

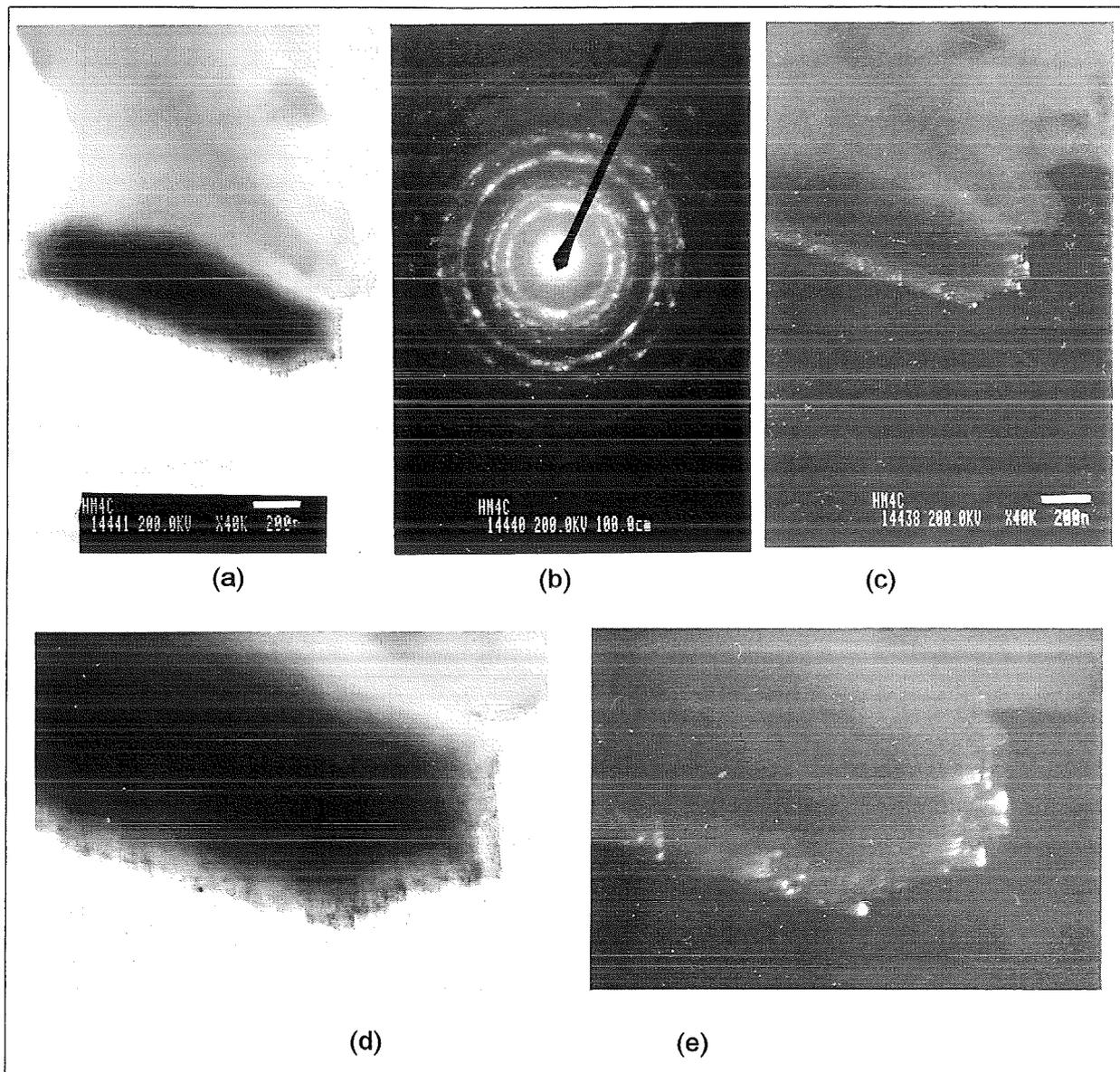


Abb. 4-2: TEM-Aufnahmen der mit einem Mikrotom geschnittenen SnO_2 -Probe "4B": Hellfeld (oben ist Glas mit Klebstoffresten von der Präparation, darunter das dunklere SnO_2 und an dessen dünnen unteren Rand Kristallite) (a), Beugung (b), Dunkelfeld (c) im dritten Beugungsring, links unten, von Bild (b). Die Vergrößerungen (d), (e) von (a), (b) zeigen im Hell- und im Dunkelfeld etwa den gleichen Ausschnitt

firmen nicht aus Weichglas erhältlich. Deshalb wurde für einen weiteren Versuch handelsübliches Fensterglas (Float Glass) von 2mm Stärke einseitig auf etwa 0,5mm heruntergeschliffen und die ungeschliffene Seite beschichtet. Diese Probe ließ sich wesentlich besser schneiden, allerdings waren in den auf den Netzchen haftenden Proben keine Zinndioxidbereiche zu finden. Ob dies an Eigenspannungen liegt, die die Schicht beim Schneiden abplatzen ließen, ist offen. Solche Fragen müßten durch weitere Versuche geklärt werden. Die Ultramikrotom-Methode erwies sich aber als grundsätzlich zur Herstellung von Mikroskopie-Präparaten von SnO_2 -Filmen auf Glas geeignet.

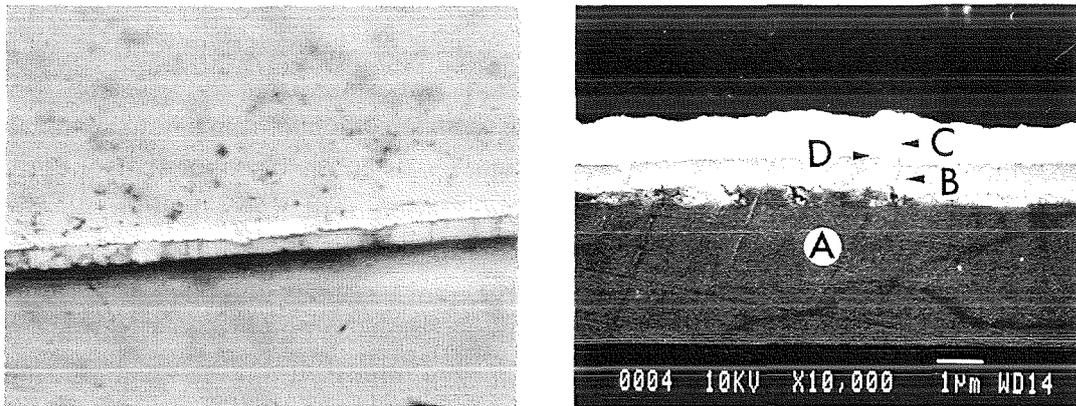
Auch die TEM-Aufnahmen zeigen, ähnlich wie die Modellierung der XRD-Spektren, Zinndioxidkristallite der Größe k um 20 bis 40nm.

4.1.3 Raster-Elektronen-Mikroskopie

Um den Aufbau der Kontakte zu untersuchen, wurde ein kontaktierter Sensor eingebettet, senkrecht zur Oberfläche geschliffenen und poliert. Abb. 4-3a zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts, Abb. 4-3b ein Rasterelektronenbild, mit einem Gerät JSM 840 aufgenommen. Wegen der geringen Auflösung und weil sich das System schlecht präparieren läßt (Gold ist sehr weich, Glas und Oxid sind spröde und hart), konnte aber die TiN-Zwischenschicht nicht abgebildet werden. Mit energiedispersiver Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung (EDX) wurden jedoch in einem Meßfleck von etwa 1µm Durchmesser die in Tab. 4-2 zusammengefaßten Elemente nachgewiesen. Gold ist z. T. auf die Bedampfung des Querschnitts zur Ladungsableitung zurückzuführen. Abb. 4-3c zeigt als Beispiel ein EDX-Spektrum an Punkt (B).

Messung an Punkt	Nachgewiesene Elemente	Zuordnung aufgrund EDX
(A)	Si, O, Al, Ba	Glas
(B)	Sn, O, Si, Au, Al	Zinndioxid
(C)	Au	Gold
(D)	Au, Sn, O, Ti	TiN zwischen Glas und SnO ₂

Tab. 4-2: Mit EDX an den Punkten (A) bis (D) der Probe "S1A1" (Abb. 4-3b) nachgewiesene Elemente



(a)

(b)

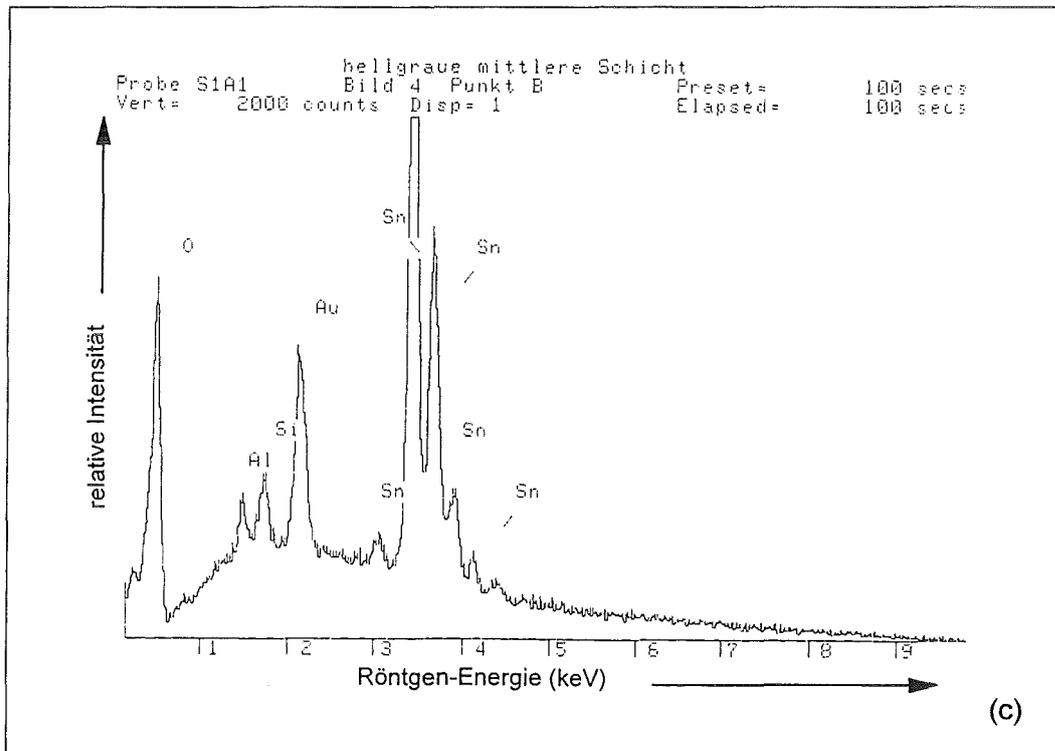


Abb. 4-3: Lichtmikroskopisches Bild des Querschnitts durch die Sensor-Probe "S1A1" (AF45-Substrat, 400nm SnO₂, 50nm TiN, 1μm Gold) (a). REM-Bild der gleichen Probe mit eingetragenen EDX-Meßpunkten: Die helle obere Schicht (C) ist Gold, darunter (B) SnO₂, (A) das Glassubstrat. Die nur etwa 50nm dicke TiN-Schicht ist in diesem Bild nicht sichtbar, aber im Bereich (D) wurde mit EDX TiN nachgewiesen. EDX-Spektrum am Punkt (B) (c)

4.2 Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zum Grenzflächenaufbau

Der tiefenabhängige chemische und morphologische Aufbau der Grenzflächen zwischen Zinndioxid einerseits und Luft bzw. Hochvakuum (HV), Substraten sowie metallischen Kontaktflächen andererseits (Abb. 4-4) wurde mit XPS und AES untersucht. Winkelaufgelöste XPS hat den Vorteil, daß praktisch keine Strahlenschäden auftreten, im Gegensatz zu AES-Messungen durch Elektronen oder Tiefenprofilspütern durch Ionen. Adsorbate und ungeordnete oder amorphe Bereiche werden durch XPS vernachlässigbar zerstört, und es können Zusammensetzung und chemische Bindungszustände identifiziert werden, die mit anderen Methoden (AES, TEM, REM) nicht zugänglich sind, aber die sensorische Wirkung bedingen. Bei der ARXPS-Messung wird über große Flächen gemittelt, da der Meßfleck unserer Anlage fast 10mm im Durchmesser beträgt.

Im einzelnen werden die Grenzschichten zum Gas, zu den Substraten und zu den Kontakten besprochen. Zunächst werden aber die einzelnen XPS-Komponenten den chemischen Verbindungen zugeordnet.

4.2.1 Zuordnung der XPS-Komponenten von Zinndioxid-Proben

Da die mittlere Austrittstiefe von XPS-Photoelektronen immerhin einige nm beträgt, beinhalten ARXPS-Aufnahmen auch Informationen über das "Volumen"- SnO_2 . Die nanokristallinen SnO_2 -Filme haben einen großen Korngrenzenanteil. Aufgrund deren gestörten Aufbaus finden gerade hier und an äußeren Grenzflächen Wechselwirkungen und die Eindiffusion von Gasen wie Wasserstoff statt [Gon 92, Gle 92].

Das XPS-Übersichtsspektrum der etwa $1\mu\text{m}$ dicken bei 0,6Pa gesputterten SnO_2 -Schicht "A95" zeigt Abb. 4-5, es wurden die Elemente Zinn, Sauerstoff und Kohlenstoff nachgewiesen. Die Bindungsenergien und Nebenpeakparameter für diese Elemente, wie sie beim Anpassen der XPS-Nahbereichsspektren resultierten, sind in Tabelle 4-3 zusammengefaßt. Tabelle 4-4 enthält eine Übersicht über die Anteile der einzelnen Komponenten in verschiedenen Zinndioxidfilmen.

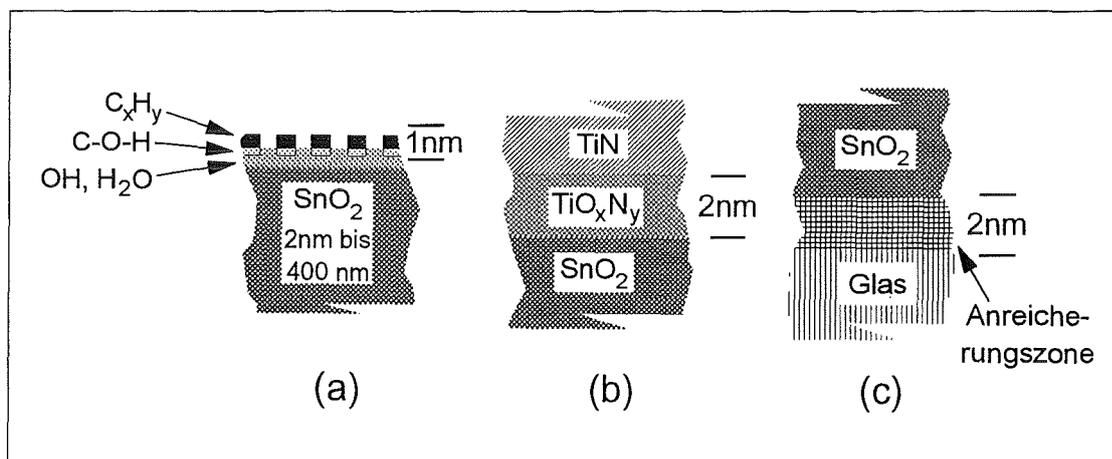


Abb. 4-4: Übersicht über die Grenzflächen eines Sensors: Oberfläche (a), Kontakte (b), Substrate (c)

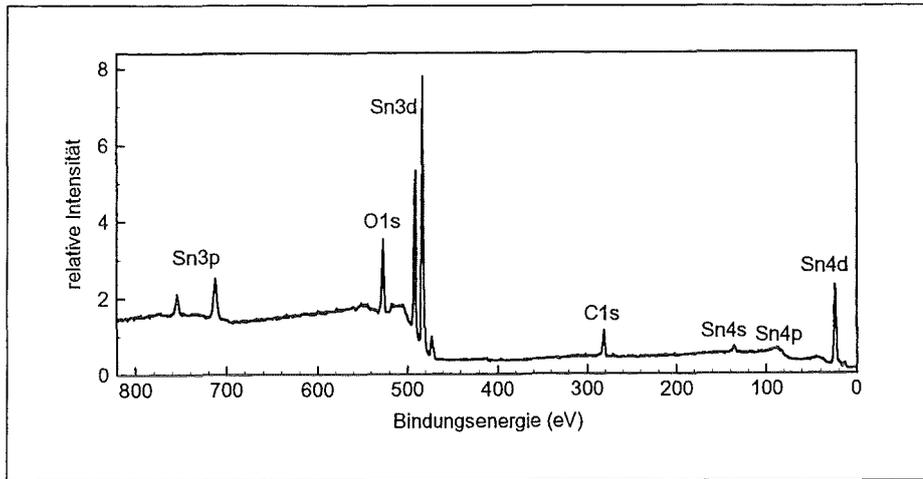


Abb. 4-5: Übersichtsspektrum der gesputterten SnO_2 -Probe "A95" bei 10°

(a) Zinn: Sn3d-Linien

Das Sn3d-Dublett verschiebt sich mit höherer Oxidationsstufe zu höheren XPS-Bindungsenergien. Um die XPS-Bindungsenergien bestimmten Verbindungen zuordnen zu können, wurde durch Elektronenstrahlverdampfen eine metallische Zinnschicht ("snmet") auf Silizium aufgebracht und untersucht (Gruppe Prof. Hasse, Uni KA). Nach etwa einer halben Stunde in einem Behälter mit Luft und Trocknungsmittel wurden winkelabhängige XPS-Spektren aufgenommen (Abb. 4-6a), die eine starke Komponente Sn-2 und vor allem bei kleinen Meßwinkeln, also tiefenempfindlich, auch metallisches Zinn Sn-1 zeigen. Sn-2 kann man Zinnmonoxid, Zinndioxid und Zinnhydroxid, genauer Zinnoxid-Hydrat zuordnen, die alle etwa die gleiche Verschiebung der Zinn-Bindungsenergie aufweisen. In gesputterten Zinnoxid-Schichten wurde nur die Komponente Sn-2 gefunden, kein metallisches Zinn Sn-1 (Abb. 4-6b).

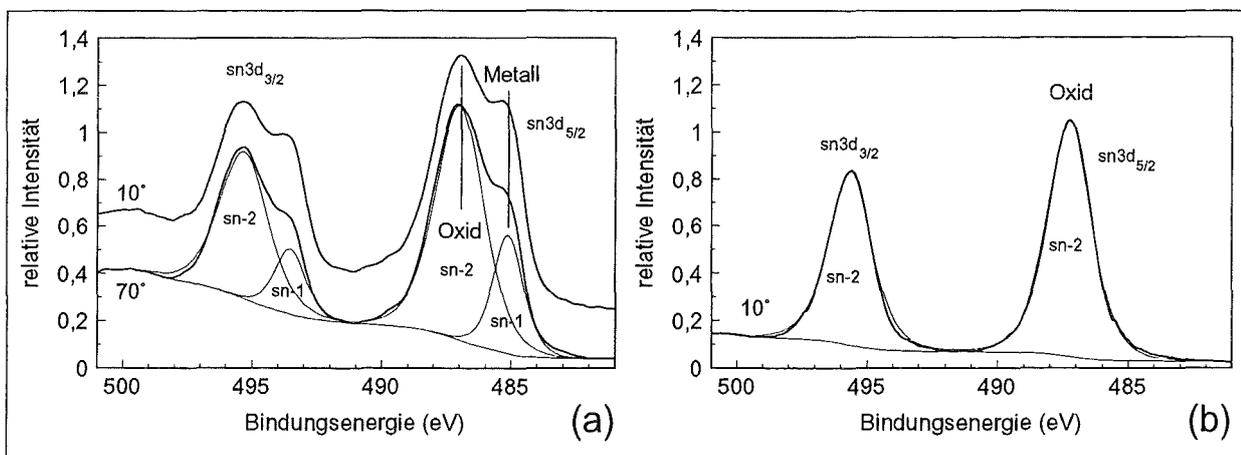


Abb. 4-6: XPS-Sn3d-Nahbereichsspektren der an Luft oxidierten Probe "snmet" von elektronenstrahlgedampften Zinn bei 10° und 70° (a) und der gesputterten SnO_2 -Schicht "sn8" bei 10° (b)

Element, XPS-Linie	Bezeichnung	Bindungsenergie (eV)	Halbwertsbreite (eV)	Verbindung
Sn3d	Sn-1	485,2	1,4	metallisches Zinn
	Sn-2	487,0	1,8 - 2,2	SnO ₂ , SnO
O1s	O-1	531,2	1,6	SnO ₂ , SnO
	O-2	532,0	1,5	Oxidhydrat, Hydroxid
	O-3	532,9	1,5	adsorb. O ₂ , chemisorbiertes
	O-4	533,7	1,6	H ₂ O, C-O-Verbindungen
	O-5	534,5	1,8	physisorbiertes H ₂ O
C1s	C-1	284,4	1,5	Graphit
	C-2	285,15	1,6	C _x H _y
	C-3	286,3	1,7	C-O, C-OH
	C-4	287,6	1,7	C=O
	C-5	288,7	1,8	COOH
	C-6	289,2	2,1	

Tab. 4-3: In der vorliegenden Arbeit ermittelte XPS-Bindungsenergien und Halbwertsbreiten (FWHM: Ganze Breite bei halber maximaler Höhe) zum Anpassen der XPS-Spektren von Zinndioxidproben, bezogen auf graphitisches C1s bei 284,4eV, vgl. auch die Literaturdaten im Anhang und das XPS-Kohlenstoffspektrum in Abb. 4-9. Der Nebenpeakabstand zwischen Sn3d_{5/2} und Sn3d_{3/2} betrug 8,4eV, die relative Nebenpeakhöhe 0,6

(b) Sauerstoff: O1s-Linie

Die O1s-Linie kann in vier bis fünf Komponenten separiert werden. Die Komponente O-1 (SnO₂) mit der kleinsten XPS-Bindungsenergie hat in allen gesputterten Proben die größte Intensität, nicht jedoch in "snmet".

Die Komponente mit nächsthöherer XPS-Bindungsenergie ist O-2, ein näher zu spezifizierendes Zinnoxidhydrat oder Hydroxid. O-3 und O-4 sind OH-Gruppen oder chemisorbiertem Wasser zuzuordnen, aber auch der Sauerstoff in Bindungen zu Kohlenstoff wie C-O, C-OH oder C=O, die über Wasserstoffbrücken chemisorbiert sein können, weist ähnliche O1s-XPS-Bindungsenergien auf. O-5, das in einigen Spektren auftritt, gehört zu physisorbiertem Wasser oder Satelliten. Die Probe "snmet" enthält besonders hohe Anteile der Komponenten O-2 bis O-4 (Abb. 4-7a), ist also nicht repräsentativ, denn die Oxidation von Zinn an Luft ergibt auch andere Zinn-Oxide und -Hydroxide als SnO₂.

Die O1s-Komponenten O-2 bis O-5 mit Bindungsenergien oberhalb der von SnO₂ können wir bei ungeordneten nanokristallinen Filmen mit verschiedenen orientierten Kristalliten nicht eindeutig bestimmten Hydroxid- und H₂O-Phasen zuordnen. "Exzitonen" können die kinetische Energie von Photoelektronen verringern, d. h. zur Intensität im höheren Bindungsenergiebereich beitragen ("Satelliten") und somit falsche Elementverhältnisse vortäuschen. Es handelt sich um Effekte der bei der Photoionisation entstehenden Endzustände durch Elektron-Loch-Wechselwirkung. Vor allem bei den Oxiden der ersten 3d-Übergangsmetalle, in denen die

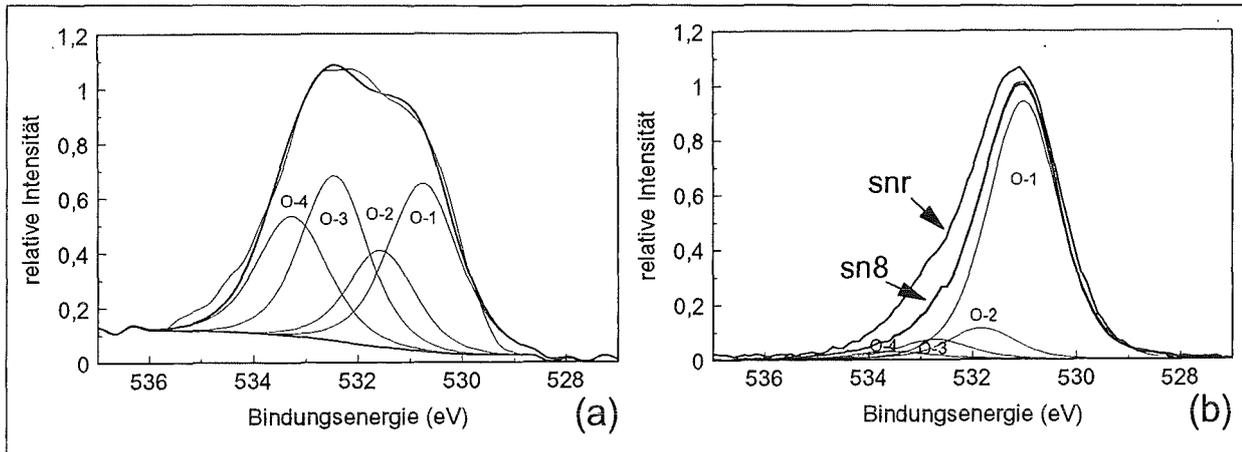


Abb. 4-7: XPS-Nahscans von O1s der anoxidierten Zinnschicht "snmet" bei 10° (a) und der SnO₂-Sputterschichten "snr" sowie auch angepaßt "sn8" bei 20° (b)

3d-Niveaus aufgefüllt werden und zunehmend abschirmend wirken, treten scharfe Satelliten auf, deren Intensität in der Hauptlinie fehlt [Boe 84]. Mathes fand z. B. für das ARXPS-Intensitätsverhältnis von Titan zu Sauerstoff in TiO₂ statt 1:2 nur 1:1,6 [Mat 88b]. Aber auch bei anderen Metalloxiden sind breite Exzitonen-Satelliten ein möglicher Grund für Fehler bei quantitativen Analysen.

Zwei gesputterte Zindioxidproben wurden nach der Herstellung durch Magnetronspütern direkt unter Vorvakuum gebracht, um den Kontakt mit Laborluft und Luftfeuchtigkeit zu minimieren. Der Einbau in die XPS-Anlage erfolgte in einer argongefüllten Handschuhbox. Die Spektren zeigen dann im wesentlichen die Zindioxid-Komponente O-1 und vor allem bei 60° (oberflächensensitiv) einen kleinen Anteil sauerstoffhaltiger Adsorbate O-2 bis O-4. Die nanokristalline, auf ungeheiztes Substrat abgeschiedene Probe "snr" enthält mehr Hydroxid-Anteile O-2 und Adsorbate O-3 bis O-5 als die groberkristalline Probe "sn8", die auf ein auf 800°C geheiztes Substrat gesputtert wurde (Abb. 4-7b).

Ein Tiefenprofil mit einer anderen XPS-Anlage (Kap. 4.2.3) zeigt, daß bis auf O-1 alle anderen Sauerstoff-Komponenten schon durch kurzen Argonionenbeschuß (1keV, 15s, 3µA cm⁻²)

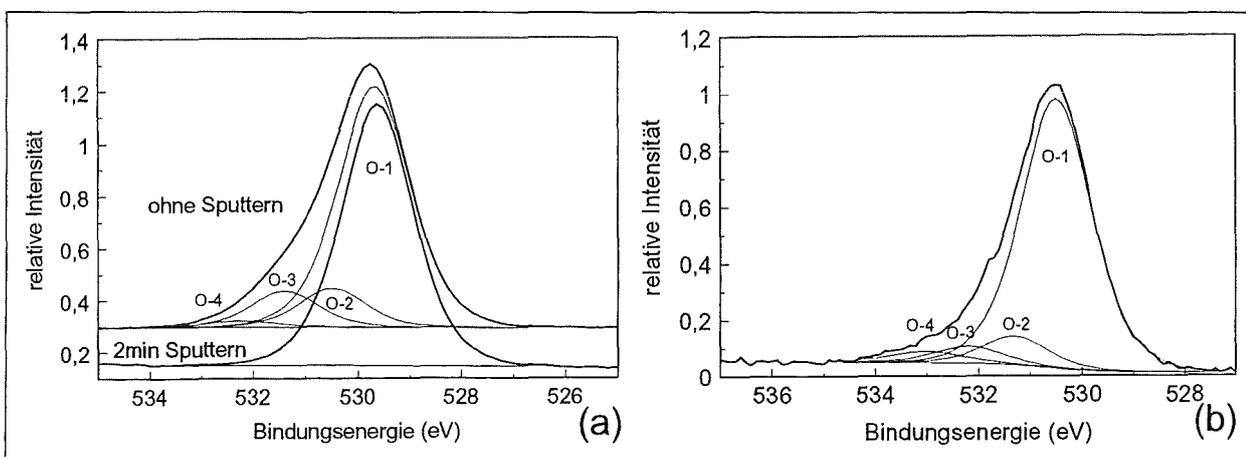


Abb. 4-8: XPS-Nahscans von O1s der Probe "sensor3" vor und nach Abtrag der Oberfläche bei 45° (zur Verdeutlichung vertikal verschoben) (a) und Probe "95_4", Messung "95_5", nach Erhitzen auf 400°C im HV, bei 30° Meßwinkel (b)

entfernt oder zerstört werden (Abb. 4-8a). Nach Erhitzen von SnO_2 -Proben im HV auf 400°C hingegen bleiben die adsorbierten sauerstoffhaltigen Gruppen bzw. Wasser weitgehend erhalten, wie aus Abb. 4-8b hervorgeht, vergl. Tab. 4-4 und Abb. 4-24.

(c) Kohlenstoff: C1s-Linie

Auf unseren Proben war, wie stets auf gesputterten Schichten, neben der Kohlenwasserstoff-Komponente C-2 (C_xH_y , Pumpenöle aus dem Restgas des Vakuumsystems) auch eine graphitähnliche Verbindung C-1 vorhanden. Diese entsteht während der Plasmaabscheidung aus Pumpenölen durch elektronen- und ioneninduzierte Strahlenschäden, da Graphit die strahlen-resistentere Verbindung ist. Darüber hinaus wurden die Komponenten C-3 bis C-6 nachgewiesen, die sauerstoffhaltige Verbindungen repräsentieren (Abb. 4-9, Tab. 4-3 und 4-4). Die Menge der Komponenten C-1 bis C-6 in Tab. 4-4 entspricht 1 bis 2nm dicken Adsorbatschichten, wenn man diese als flache Deckschichten modelliert.

Um den Einfluß von Gasen auf die Adsorbate auf SnO_2 auch in-situ in der XPS-Anlage untersuchen zu können, wurden Experimente mit der Gaszufuhr durchgeführt (Abb. 4-23 und 4-24 in Kap. 4.2.4). Es zeigte sich, daß die Oberflächen schon durch die Herstellung und die Handhabung an Luft mit Graphit und Kohlenwasserstoffen bedeckt sind. In der XPS-Anlage kamen durch die Adsorption und evtl. Polymerisation von Pumpenölen aus dem Restgas zusätzliche C_xH_y -Verbindungen hinzu. Auch bezüglich OH haben wir keine reine SnO_2 -Oberfläche wegen des partiell amphoteren Charakters von SnO_2 - wie Nb_2O_5 [Gru 80]. Aber auch im realen Einsatz liegen keine reinen Oberflächen vor. Die Restgaszusammensetzung in der XPS-Anlage ist nicht bekannt, das Hochvakuum enthält gewöhnlich mehr Kohlenwasserstoffe als Sauerstoff, so daß die Bedingungen im Gegensatz zur oxidierenden Luft reduzierend sind, auch wegen der Photodesorption von Sauerstoff durch Röntgenstrahlung. Daher sind C_xH_y und Graphit stabil und oxidieren nicht zu den flüchtigen Verbindungen CO oder CO_2 .

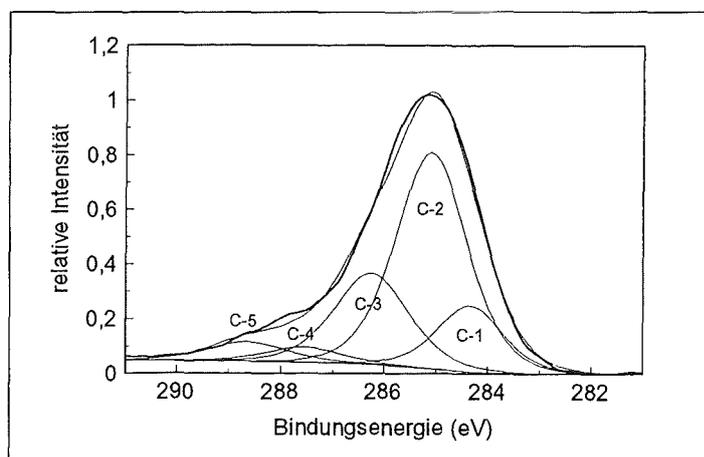


Abb. 4-9: XPS-Nahscan von C1s der Probe "snmet" bei 70°

Messung	Anteil der Komponenten (Sn-2 = 1)				ARXPS- winkel Θ	Meßbedingungen	Herstellung/ Probe
	O-1 + O-2	O-3 - O-5	C-1 + C-2	C-3 - C-6			
snr	2,07	0,39	1,33	0,30	20°	RT	RT gesputtert
sn8	2,31	0,20	0,81	0,14	20°	RT	800°C gesp.
snmet	1,22	1,35	8,97	4,80	10°	RT	an Luft ox. Sn
A95	2,13	0,17	1,67	0,42	10°	RT	RT gesputtert
sensor3	2,36	0,35	0,11	<0,1	45°	Oberfläche	"95_2"
	2,46	<0,1	<0,1	<0,1		2min Abtrag (0,5nm)	dünn auf TiN
su4j	2,66	1,15	2,14	0,38	30°	400°C, Luft	"SU4Q2" auf ungeheiz- tes Substrat gesputtert
su4k	2,46	0,61	2,89	1,26	30°	400°C, Luft	
su4l	3,31	1,29	2,08	0,36	30°	400°C, Luft/H ₂	
su4n	2,54	0,79	3,56	1,52	30°	400°C, Luft/H ₂	
95_3	2,28	0,34	1,34	0,64	30°	frisch eingeschleust	"95_4" auf ungeheiz- tes Substrat gesputtert
95_5	2,22	0,32	1,62	0,67	30°	nach 400°C im HV	
95_16	2,14	0,37	2,39	1,12	30°	nach 1Tag an "10 ⁻⁵ mbar" Luft mit Rönt- gen, 170°C	
95_22	2,17	0,48	2,66	1,22	30°	nach zusätzlich 1Tag an "10 ⁻⁵ mbar" Luft ohne Röntgen, 170°C	
95_23	2,22	0,40	2,64	1,11	30°	zusätzl. ½ Stunde bei 500°C im HV	

Tab. 4-4: XPS-Intensitäten der O1s- und C1s-Komponenten verschiedener SnO₂-Proben (relative Peakflächen, normiert mit σ , bezogen auf Sn-2). Die Herstellungsparameter der untersuchten Schichten wurden schon in Tab. 3-3, Kap. 3.1.2, zusammengefaßt. Die Messungen an den Proben "SU4Q2" und "95_4" werden in Kap. 4.2.4 genauer erläutert (Abb. 4-23 bzw. 4-24)

Diskussion der sauerstoffhaltigen Adsorbate

Wie bereits in Kap. 2.1.4 diskutiert, fanden viel Autoren OH-Gruppen und Wasser auf Oxid-Oberflächen auch nach deren Erhitzen bis über 400°C in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Geordnete Dipol-Schichten sind in der Elektrochemie seit langem bekannt. Für das ebenfalls amphotere Zinndioxid sind ähnliche Oberflächenbedeckungen wie auf den in Kap. 2.1.4 diskutierten Oxiden zu erwarten.

Die unterschiedlich große Menge an Komponenten O-3 bis O-5 in den Proben "snr" und "sn8" (Abb. 4-7b) ist ein Hinweis darauf, daß an den Grenzflächen, die bei der nanokristallinen Probe "snr" einen höheren Anteil haben, OH und H₂O bevorzugt adsorbiert werden. Das Verhältnis von O-1+O-2 zu Sn-2, mit den Wirkungsquerschnitten $\sigma = 0,66$ für O1s bzw. 4,3 für Sn3d_{5/2} [Bri 90] ergibt etwa Sn:O = 1:2,1 für "snr" und 1:2,3 für "sn8", im Vergleich zum theoretischen Wert 1:2 für SnO₂. Für die Stöchiometrie des an Luft oxidierten Zinnfilms "snmet"

ergibt sich aus dem gleichen Verhältnis nur etwa 1:1,2. Unter den gegebenen Oxidationsbedingungen handelt es sich bei der Oxidschicht auf Probe "snmet" (Abb. 4-7a) um ein Gemisch aus verschiedenen Sn-O-H-Verbindungen (" $\text{SnO}_x(\text{OH})_y$ "), so daß für eine Stöchiometriebestimmung alle Sauerstoffkomponenten relevant sind. Dann ergibt sich Sn-2 : (O-1 bis O-5) zu 1:2,6. Hydroxide und Adsorbate O-3 bis O-5 enthalten pro Zinnatom mehr als zwei Sauerstoffatome, weshalb für die Gesamtstöchiometrie der Proben "sn8" und "snr" auch O-3 bis O-5 in Betracht gezogen werden muß.

Ein neuer Aspekt bei den vorliegenden Untersuchungen ist, daß selbst nach Erhitzen von SnO_2 -Proben auf 400°C und im HV die adsorbierten sauerstoffhaltigen Gruppen bzw. Wasser weitgehend erhalten bleiben und die Schichten auch im HV sensorisch aktiv sind. Die Sensorwirkung realer SnO_2 -Oberflächen zwischen 250°C und 400°C ist daher immer mit Anlagerung oder Reaktionen in dieser Oberflächenbedeckung als erstem Schritt verbunden, bevor als nächster Schritt Ladungsaustausch mit dem Zinndioxid stattfindet.

Typisch für amphotere Oxide ist eine sehr stabile OH-OH₂-Schicht, die selbst im UHV bei höheren Temperaturen - abhängig vom Oxid - nicht abdampft. Während die Bindung Metall-H₂O durch Hybridisierung von tief gelegenen "Core Levels" geschieht, ist das Wasser an Oxide bzw. Hydroxide wie SnO_2 bzw. " $\text{SnO}(\text{OH})_2$ " durch Dipolwechselwirkung und H-Brücken gebunden. Aus der Größe eines Wassermoleküls kann man die Dicke einer OH-OH₂-Schicht abschätzen. Im Wassermolekül beträgt der Abstand zwischen den beiden H-Atomen, die mit dem O-Atom einen Winkel von 105° einschließen, etwa 0,152nm [Röm 89]. Der Abstand O...H, der hier relevant ist, beträgt 0,176nm [GRI], also ergibt sich etwa 0,2nm für eine Monolage H₂O, zusätzlich zu der Sn-OH-Schicht. Eine zweite Lage führt dann zu 0,35nm H₂O.

Modelle realer SnO_2 -Oberflächen

Um die Tiefenverteilung der einzelnen Komponenten zu ermitteln, wurden an der etwa 400nm dicken SnO_2 -Schicht "A95" bei Winkeln von 10° bis 70° ARXPS-Spektren aufgenommen. Die gemessenen und die modellierten Intensitäten $I_{\text{exp}}(\Theta)$ bzw. $I_{\text{mod}}(\Theta)$ sind in Abb. 4-10a, die zugehörige Modellstruktur in Abb. 4-10b abgebildet. Die Komponenten wurden zusammengefaßt in Graphit/Pumpenöle C-1 und C-2, C-O-Verbindungen C-3 bis C-6, Zinndioxid-Sauerstoff O-1 + O-2, Adsorbat-Sauerstoff O-3 bis O-5 sowie Zinndioxid-Zinn Sn-2. Die einzelnen Komponenten, z. B. O-3, O-4 und O-5, sind über die Meßfläche gemittelt homogen verteilt, so daß zwischen ihren Winkelabhängigkeiten keine Unterschiede festzustellen waren.

Die winkelabhängigen Intensitäten fallen für Sauerstoff O-1 + O-2 und Zinn Sn-2 des SnO_2 mit steigendem Θ am stärksten ab. Den nächstschwächeren Abfall beobachtet man für Sauerstoff O-3 bis O-5 und Kohlenstoff C-3 bis C-6 in C-O-Adsorbaten. Die Intensitäten für die nicht oxidierten Kohlenwasserstoffe C-1 + C-2 nehmen mit steigendem Meßwinkel am wenigsten ab, was auf eine in der Gesamtheit raue Oberfläche hindeutet, auf der C-1 und C-2 oben aufliegen. Jedoch wurde an der Probe Sn_8, etwa 70nm SnO_2 auf Quarzglas, mit AFM eine recht glatte Oberfläche festgestellt, mit mittleren Rauigkeiten von 0,15nm [Ulm 93]. Zur Rauigkeit trugen vor allem etwa 0,4nm tiefe, 100nm breite "Löcher" bei. Allerdings ist unklar, ob bei der AFM-Untersuchung an Luft die SnO_2 -Oberfläche oder die darauf angelagerten, evtl. leicht verschiebbaren, Graphit- und Kohlenwasserstoffpartikel die Rauigkeit bestimmen.

Das Modell in Abb. 4-10 beschreibt ebenes dickes SnO_2 und Hydroxide (Sn-2, O-1, O-2), darauf eine etwa 0,4nm dicke Schicht aus O-H- und C-O-H-Verbindungen (C-3 bis C-6, O-3 bis O-5). Diese ist zu etwa 50% mit Clustern aus Kohlenwasserstoffen (C-1, C-2) bedeckt, die etwa 2nm hoch sind, also im Mittel etwa 1nm. Die Abweichungen zwischen experimentellen und modellierten $I(\Theta)$ sind auf die in ihrer Gesamtheit raue Probenoberfläche zurückzuführen, evtl. auch auf Schwankungen in der Röntgenintensität.

Die Messungen "su4j" bis "su4n" (Tab. 4-4) bei 400°C wurden bei einem konstanten Winkel von 30° auf dem heizbaren Probenhalter aufgenommen. Das beschriebene Modell für "A95" (Abb. 4-10) konnte mit kleinen Änderungen für diese Proben übernommen werden. Die Modelle beinhalten C_xH_y -Cluster, die 60 bis 70% der Oberfläche bedecken (siehe auch Abb. 4-25 in Kap. 4.2.4). Das heißt, auch beim Aufheizen auf 400°C bei 10^{-5} mbar bleiben Sauerstoff- und Kohlenwasserstoff-Adsorbate auf der Oberfläche oder in oberflächennahen Korngrenzen erhalten. Die Einflüsse dieser Adsorbate auf die sensorische Wechselwirkung des Zinndioxid mit reduzierenden und oxidierenden Gasen werden in Kap. 4.2.4 diskutiert.

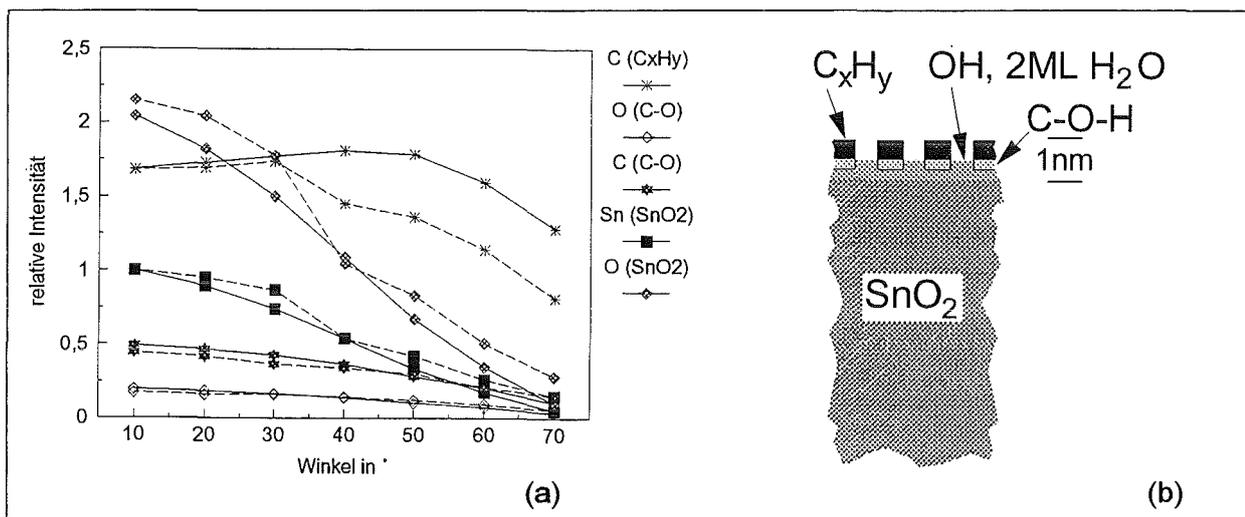


Abb. 4-10: XPS-Intensitäten $I_{\text{exp}}(\Theta)$ (gestrichelt) und $I_{\text{mod}}(\Theta)$ (durchgezogen) (a) sowie die entsprechende Modellstruktur (b) der gesputterten SnO_2 -Schicht "A95". Die XPS-Spektren wurden in mehrere Komponenten separiert, aber der Klarheit halber die Summen $\text{C}1s_{\text{Graphit/Pumpenöle}}$, $\text{C}1s_{\text{C-O}}$, $\text{O}1s_{\text{Zinnoxide}}$, $\text{O}1s_{\text{O-H, C-O}}$ und $\text{Sn}3d_{5/2}$ Zinnoxide aufgetragen (auf Zinn im SnO_2 bei 10° normiert) und in einer räumlich gemittelten Struktur modelliert

4.2.2 Zinndioxid / Glassubstrate

Bei Sensortestmessungen stellte es sich heraus, daß die elektrische Leitfähigkeit der Sensoren stark vom verwendeten Substrat abhängt. Dieser Einfluß, der bei hohen Temperaturen dominiert, nimmt mit abnehmender SnO_2 -Schichtdicke zu, wie später noch diskutiert wird. Hierfür ist die Grenzfläche zwischen Glas und Zinndioxid entscheidend. Um die Frage nach der tiefenabhängigen Zusammensetzung dieser Zone zu klären, wurden Untersuchungen an unbehandelten, plasmagereinigten sowie SnO_2 -beschichteten Substraten durchgeführt. Als Substrate wurden Quarzglas (reines SiO_2), Tempax (ein Borosilikatglas) und AF45 (ein alkali-freies Glas) verwendet, die aufgrund ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften ausgewählt wurden, siehe Kap. 3.1.2.

Alle Substrate wurden zuerst 15min lang im Aceton-Ultraschallbad gereinigt. Zur Plasmareinigung wurden die Substrate in der Sputteranlage während 15min mit Argonionen beschossen ("plasmageätzt"). Die eingekoppelte HF-Leistung von 1000W und die Substrathalterfläche von 2000cm^2 ergibt unter Annahme einer homogenen Ionenstromverteilung $0,5\text{W cm}^{-2}$. Bei einem typischen Potential von 500V an den Substraten entspricht dies 1mA cm^{-2} , wobei die auftreffenden Argon-Ionen bei Stoßprozessen im Plasma Teile ihrer Energie verlieren und nur mit einigen zehn eV auf das Substrat auftreffen.

Auf einige der gereinigten und plasmageätzten Substrate wurde zusätzlich ein ultradünner Zinndioxid-Film (etwa 1nm SnO_2) aufgebracht.

Schon die XPS-Übersichtsspektren bei einem Meßwinkel von 10° zeigen eine Anreicherung von Barium in Oberflächennähe von plasmagereinigtem wie auch SnO_2 -beschichtetem Tempax-Glas (Abb. 4-11). Die verwendeten Fitparameter für die in den Substraten gefundenen Elemente faßt Tab. 4-5 zusammen. Beim Anpassen der Linien wurde kein Hinweis auf eine Sn-SiO₂-Bindung gefunden, in Übereinstimmung mit Chen et. al. [Che 93] an "float glass". Im System Sn-Si-O sind im wesentlichen nur die Verbindungen Sn_2SiO_4 und SnSiO_3 bekannt [GME].

Die Literaturdaten für Silizium in Gläsern werden im Anhang aufgeführt.

Element, XPS-Linie	Bezeichnung	Bindungsenergie (eV)	Halbwertsbreite (eV)	Nebenpeakabstand (eV)	relat. Nebenpeakhöhe	Verbindung
Si2p	Si-1	102,8	1,6	0,6	0,6	SiO_2
	Si-2	103,85	1,6			
Ba3d _{5/2}	Ba-1	781,3	2,3	15,45	0,69	BaO
B1s	B-1	193,4	2,0			B_2O_3
Na1s	Na-1	1072,0	3,0			Na_2O

Tab. 4-5: In der vorliegenden Arbeit ermittelte Parameter zum Anpassen der XPS-Spektren der Elemente Si, Ba, Na und B, bezogen auf graphitisches C1s bei 284,4eV, vgl. auch die Literaturdaten im Anhang

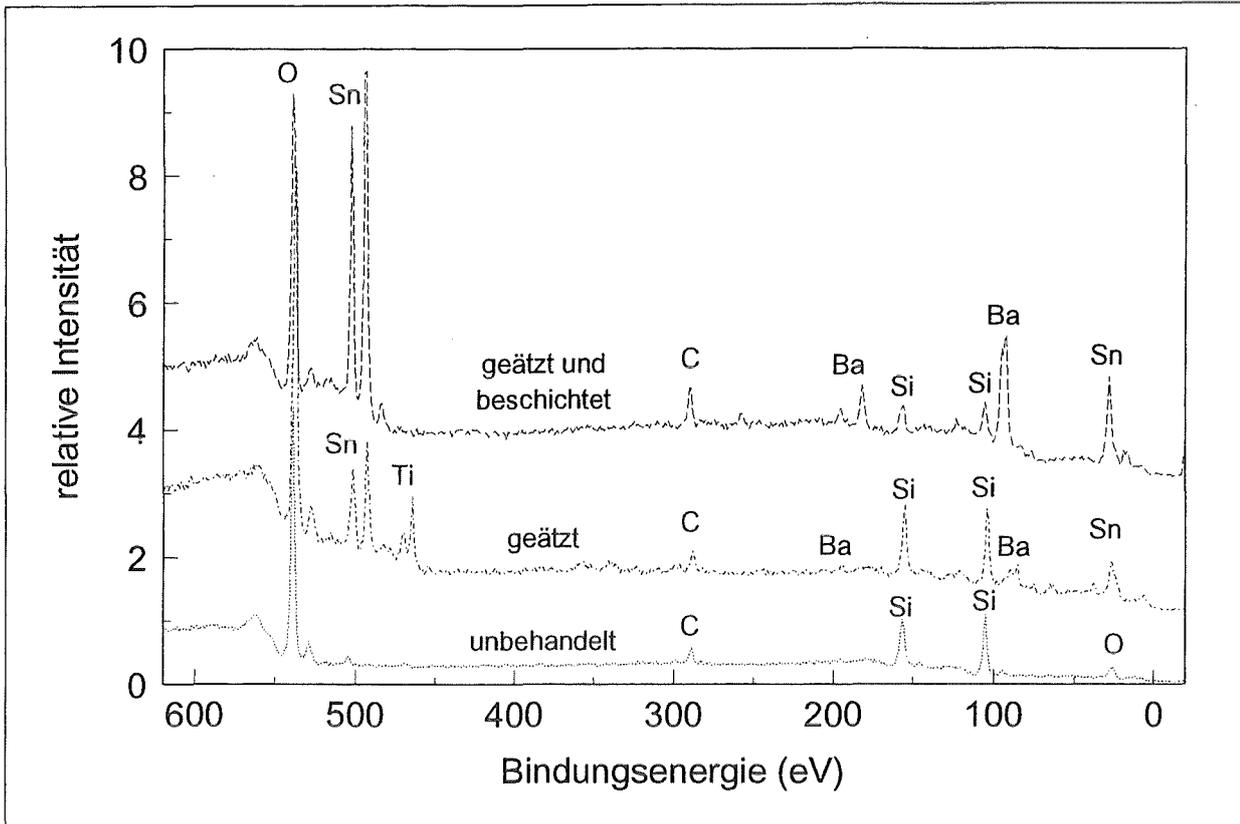


Abb. 4-11: XPS-Übersichtsspektren eines unbehandelten, eines plasmageätzten und eines mit SnO₂ beschichteten Substrats am Beispiel von Tempax, der Übersichtlichkeit wegen verschoben dargestellt. Zinn und Titan wurden beim Plasmaätzen von der Rezipientenwand zurückgesputtert

Detailliertere Analysen der $I_{exp}(\Theta)$ -Daten für die beschichteten Substrate (Abb. 4-12) mittels des Oberflächen-Modellier-Programms ergeben gute Strukturfits (Abb. 4-13; Dicken und Zusammensetzungen der Anreicherungs-Schicht in Tab. 4-6, daraus ergeben sich die in Tabelle 4-7 aufgeführten Elementkonzentrationen). Eine Adsorbatschicht aus Wasser und z.T. oxidierten Kohlenwasserstoffen ist immer vorhanden.

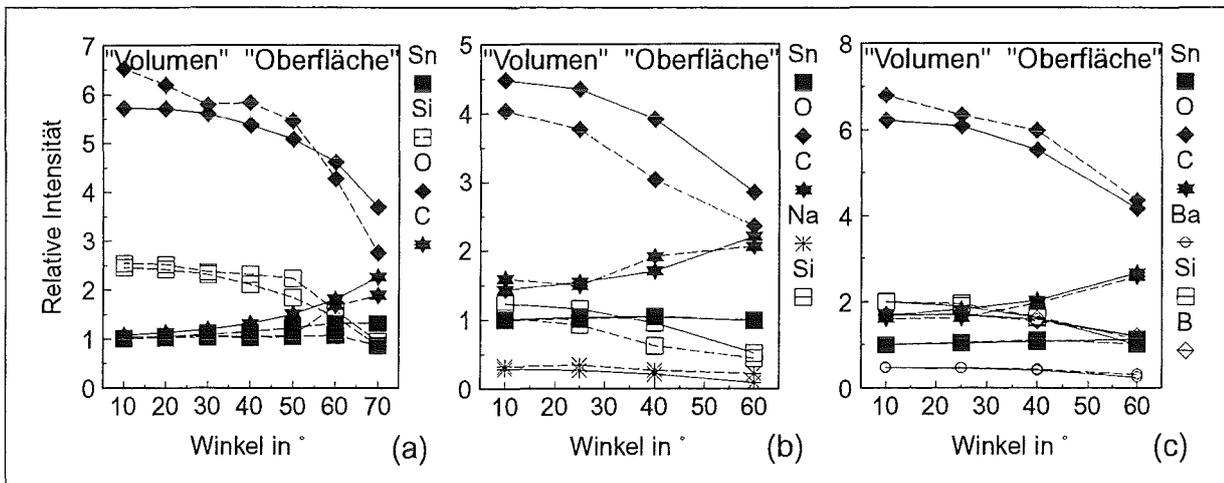


Abb. 4-12: Experimentelle (gestrichelte Linien) und modellierte (durchgezogene Linien) Intensitäten $I_{exp}(\Theta)$ bzw. $I_{mod}(\Theta)$ für die drei mit SnO₂ beschichteten Glassubstrate Quarzglas (a), Tempax (b), AF45 (c)

Zuerst wurden unbehandelte Substrate untersucht. Eine beobachtete Streuung der Oberflächenzusammensetzung zwischen einzelnen unbehandelten Substraten ist möglicherweise durch einen Auslaugungsprozeß der Glasoberflächen an feuchter Laborluft über die viele Monate betragende Lagerzeit zu begründen. Ein anderer Grund mag sein, daß die Tempax-Substrate aus dickeren Platten durch einseitiges Abschleifen und Polieren hergestellt wurden und bei den gelieferten Proben nicht mehr feststellbar ist, welches die polierte Seite ist. Die plasmagereinigten Gläser zeigen bereits eine starke Anreicherung der Elemente Natrium bzw. Barium und Bor. Das Glas unterhalb der Anreicherungszone wurde homogen mit denjenigen Verhältnissen modelliert, die bei den unbeschichteten und unbehandelten Substraten gefunden worden waren. Die Genauigkeit der Prozedur läßt es nicht zu, eine eventuelle Abreicherung der Elemente Ba, B und Na in einem dünnen Bereich unterhalb der Anreicherungszone festzustellen oder auszuschließen. Die plasmageätzten und SnO₂-beschichteten Gläser zeigen eine Anreicherung der gleichen Elemente wie die unbeschichteten plasmageätzten Substrate. Die Adsorbate sind in Abb. 4-13 ähnlich wie in Abb. 4-10 (dicke SnO₂-Schicht) skizziert.

Art der Probe	Name der Meßreihe	Adsorbate		SnO ₂ , Sn- "Hydroxid"	Anreicherungs- zone Si, O, Ba, B, Na	Substrat Si, O, Ba, B, Na
		C _x H _y , C-O-H	OH, chemi- sorb. H ₂ O			
Quarzglas	q2307	0,9nm	jeweils etwa 0,3nm			2,3 4,6, 0, 0, 0
SnO ₂ auf Quarzglas	d2qn	0,5nm		0,95nm		2,3 4,6, 0, 0, 0
Tempax	t2107	0,7nm				1,7 4,6, 0, 0, 0,12
SnO ₂ auf Tempax	d1t	0,75nm		1,4nm	1,8nm 1,0 4,6, 0, 0 2,0	1,7 4,6, 0, 0, 0,12
AF45	a88n	0,7nm				1,7 4,6 0,12, 0,3, 0
SnO ₂ auf AF45	d2tn	0,65nm		0,85nm	2,25nm 1,5 4,6 1,0 2,5, 0	1,7 4,6 0,12 0,3, 0

Tab. 4-6: Dicke und Konzentrationen der Modellschichten der SnO₂-Schichten auf verschiedenen Gläsern in Abb. 4-12 und 4-13. Die angegebenen Adsorbatdicken resultieren unter Annahme flacher homogener CH- und C-O-H-Schichten

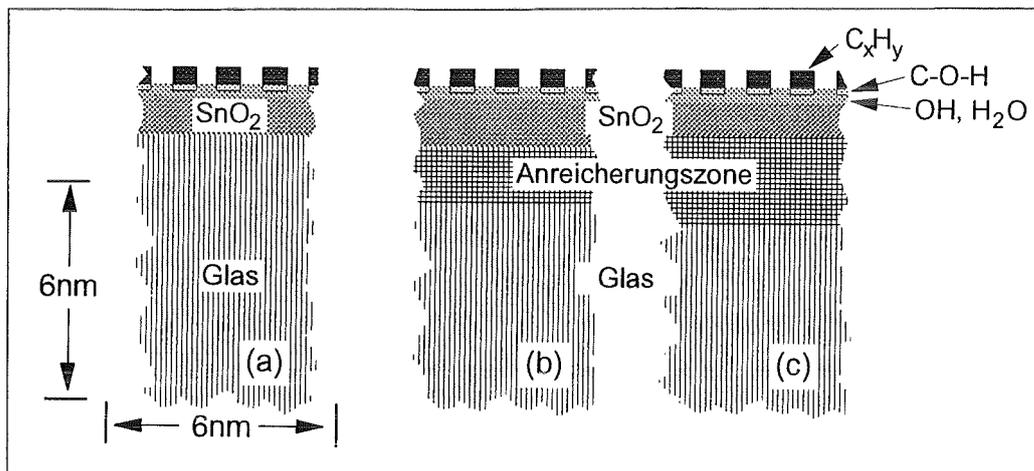


Abb. 4-13: Modelle des Oberflächenaufbaus der drei mit SnO_2 beschichteten Glasarten Quarzglas (a), Tempax (b), AF45 (c), Erklärungen im Text

	Quarz		Tempax		AF45	
	unbe- handelt	plasma- geätzt und be- schichtet	unbe- handelt	plasma- geätzt und be- schichtet	unbe- handelt	plasma- geätzt und be- schichtet
Dicke		-		1,8nm		2,25nm
Si	33,3		26,5	13,2	25,3	15,6
O	66,7		71,7	60,5	68,5	47,9
Ba					1,8	10,4
B					4,5	26,0
Na			1,9	26,3		

Tab. 4-7: Werte für Dicken der Anreicherungsschichten und deren Zusammensetzungen in Atom-Prozent der jeweils aufgeführten Elemente, wie sie mit ARXPS bestimmt wurden, sowie die an unbeschichteten Substraten ermittelten Elementkonzentrationen

XPS mit kleinem Meßfleck

Um sicherzustellen, daß die Oberflächen von der Herstellung und Lagerung her identisch waren, wurden AF45- und Tempax-Substrate (Proben "A94G" bzw. "T94G") teilweise mit Ar/O_2 -Plasma während 15min behandelt und senkrecht dazu teilweise mit Gold zur Ladungsableitung besputtert, die anderen Bereiche waren jeweils mit Deckgläschen abgedeckt. Eine Phi 5600ci Anlage [Sil 95] mit einem Winkel von 45° zwischen Analysator und Probennormale und 90° zwischen einfallender Röntgenstrahlung und Analysator wurde eingesetzt. Die Analysefläche betrug nur 0,8mm im Durchmesser, so daß einzelne Probenbereiche, einerseits geätzt und andererseits während der Plasmabehandlung abgedeckt, analysiert werden konnten. Angeregt wurde mit monochromatisierter $\text{Al } K\alpha_{1,2}$ -Strahlung. Die Probenbereiche wurden sowohl ohne Sputtern als auch nach Abtragen der Adsorbatschicht (15s unter den gleichen Bedingungen wie in Kap. 4.2.3 erläutert, also etwa 0,06nm für Ti; Adsorbate desorbieren aber unter

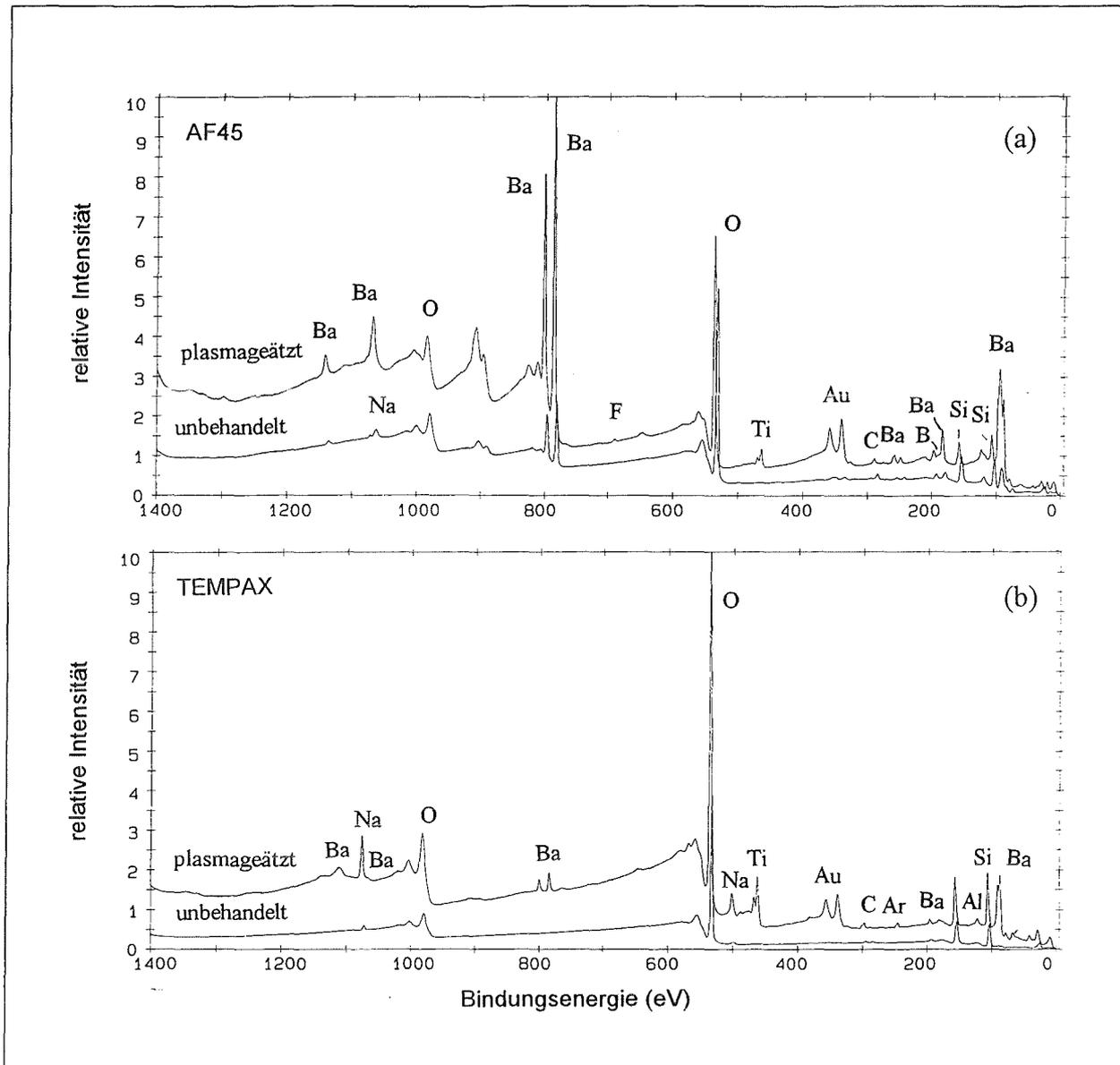


Abb. 4-14: XPS-Übersichtsspektren von unbehandelten und plasmageätzten Substratbereichen von AF45 (a) und Tempax (b), aufgenommen nach kurzem zusätzlichem Sputter-Reinigen der Probenoberfläche

Argonbeschuß viel leichter) analysiert. So kann ein etwaiger Effekt des Freisputterns auf die Probenzusammensetzung direkt untersucht werden.

Die Übersichts-Spektren wurden mit einer Schrittweite von 0,4eV, Durchlaßenergie von 187,85eV, Haltezeit 20ms/Schritt aufgenommen, alle Peaks dieses Übersichtsspektrums identifiziert und die jeweils intensivsten bzw. ungestörten Linien ausgewertet. Aufgrund der immerhin bis zum Faktor 100 verschiedenen Wirkungsquerschnitte unterscheiden sich die Nachweisgrenzen für die verschiedenen Elemente, je nach Überlagerung mit intensiveren Linien auch innerhalb der verschiedenen Proben. Um zu verhindern, daß sich die Probe durch austretende Photoelektronen elektrisch auflud, wurde mit niederenergetischen Elektronen von etwa 0,8µA Targetstrom bei 0,03eV neutralisiert, so daß sich die Spektren durch Aufladung um maximal 5eV verschoben. Die Übersichtsspektren ungeätzter wie geätzter Proben, jeweils nach kurzem Sputter-Reinigen der Oberfläche, zeigt Abb. 4-14. Deutlich ist zu erkennen, daß

in den plasmabehandelten Proben die anderen Glasbestandteile gegenüber dem SiO_2 angereichert sind. Außer den Glaskomponenten wurden in den Übersichtsspektren (Abb. 4-14) noch die Elemente Ti, Au, F und Ar nachgewiesen. Titan und Gold stammen von Rückspattereffekten von der Rezipientenwand während des Plasmaätzens, Gold eventuell auch von Diffusion unter die Abdeckung der Probe. Die Herkunft des Fluor ist ungeklärt, eventuell von Reinigungsprozessen mit Flußsäure bei der Herstellung der Substrate. Argon wird während des Plasma-Reinigungs in die Schicht eingebaut, aber auch beim Sputterabtrag zur Tiefenprofilanalyse.

In Tab. 4-8 sind die ermittelten Konzentrationen der Glasbestandteile in unbehandelten wie plasmageätzten Substraten zusammengefaßt. Die Angaben in Atomprozent beziehen sich auf die jeweils angegebenen zur Analyse ausgewählten Linien. Es handelt sich um die Flächen unter der Meßkurve nach Abzug eines integrierten Untergrunds. Bei Dubletts wird nur die angegebene Linie ausgewertet; fehlt die einzelne Bezeichnung, so wurde die Summe beider Linien zur Berechnung herangezogen. Satelliten sind bei der monochromatischen $\text{Al K}\alpha$ -Strahlung ebensowenig vorhanden wie Bremsstrahlung. Dies macht sich auch an einem viel kleineren Untergrund bemerkbar. Die verschiedenen Empfindlichkeitsfaktoren wurden vom Programm vorgegeben und eingerechnet. Nicht berücksichtigt wurde die verschieden starke Abschwächung von Photoelektronen unterschiedlicher kinetischer Energie durch die Wasser- und Kohlenwasserstoff-Adsorbatschicht.

Ein Teil des gemessenen Sauerstoffs auf den nicht zur Analyse freigesputterten Oberflächen ist in der Adsorbatschicht enthalten. Die XPS-Informationstiefe beträgt einige Nanometer; über diesen Bereich sind die Meßwerte jeweils integriert. Bei eventuell vorhandenem Bor ist die B1s -Linie mit $\text{Ba4p}_{1/2}$ überlagert, $\text{Ca2p}_{1/2}$ und $\text{2p}_{3/2}$ mit $\text{Au4d}_{3/2}$. Die Genauigkeit der "semi-quantitativen" Analyse liegt bei 10% bis 20% [Sil 95], allerdings sind relative Messungen wesentlich genauer.

Substrat Element/ XPS-Linie	Tempax				AF45				E_{kin} ca. (eV) [Wag 78]
	ungeätzt		geätzt		ungeätzt		geätzt		
	Oberfl.	gesp.	Oberfl.	gesp.	Oberfl.	gesp.	Oberfl.	gesp.	
O1s	67,7	67,4	69,7	68,8	72,5	69,2	74,5	72,3	956
Si2p	27,9	30,0	23,5	22,6	21,1	22,8	16,2	16,2	1384
Ba3d _{5/2}			0,4	0,4	1,2	2,6	9,2	11,5	707
Al2p	1,1	1,0			4,2	4,9			1413
Al2s			4,2	3,0					1368
Na1s	3,3	1,5	2,3	5,2	1,1	0,5			415

Tab. 4-8: Element-Konzentrationen in Prozent der jeweils aufgeführten Atome für AF45 und Tempax, unbehandelt und plasma-geätzt (15min bei 1mA cm^{-2} , einige zehn eV, in der Sputteranlage), vor und nach Freisputtern (15s bei $3\mu\text{A cm}^{-2}$, 1keV, in der PHI-XPS-Anlage, d. h. 0,06nm Abtrag für Titan) der Oberfläche

Wie die Ergebnisse in Tab. 4-8 und zusammengefaßt in Tab. 4-9 zeigen, verändert der Argonbeschuß während der Analyse ($3\mu\text{A cm}^{-2} * 15\text{s} = 45\mu\text{A s cm}^{-2}$, 1keV) die Zusammensetzung der Glasoberfläche, wobei das Plasmareinigen in der Beschichtungsanlage gemäß der größeren Argonionen-Dosis ($1\text{mA cm}^{-2} * 15\text{min} = 9*10^5\mu\text{A s cm}^{-2}$, wenige zehn eV) die Zusammensetzung bereits viel stärker verändert hat. Sauerstoff als elektronegativstes Element wird nicht bevorzugt desorbiert, sondern im Gegenteil in dem sauerstoffhaltigen Plasma angereichert. Auch die Glaskomponenten werden im Vergleich mit den Soll-Zusammensetzungen (Tab. 3-5) erheblich angereichert, sowohl beim Plasmaätzen als auch beim Freisputtern zur Analyse.

XPS-Intensitätsverhältnisse	Rohglas nach Herstellerangaben (Tab. 3-5)	ARXPS		Sputter-XPS			
		unbehandelt	plasma-geätzt und beschichtet	unbehandelt		plasmageätzt	
				Oberfläche	gesputtert	Oberfläche	gesputtert
TEMPAX							
Al2p / Si1s	4,2%			4,0%	3,4%		
Al2s / Si1s	4,2%					17,8%	13,1%
Na1s / Si1s	12,1%	7,2%	199%	11,8%	5,1%	9,7%	23,1%
O1s / Si1s	2,5	2,7	4,6	2,4	2,2	3,0	3,0
AF45							
Ba3d _{5/2} / Si1s	18,5%	7,1%	66,7%	5,6%	11,4%	56,9%	70,7%
Al2p / Si1s	27,3%			19,9%	21,3%		
Na1s / Si1s	< 0,2%			5,1%	2,4%		
B1s / Si1s	45,4%	17,8%	167%				
O1s / Si1s	3,3	2,7	3,1	3,4	3,0	4,6	4,5

Tab. 4-9: Glaszusammensetzungen: Sollwerte, ARXPS-Ergebnisse, Sputter-XPS-Werte. Die Genauigkeit der Messungen hängt von den verwendeten Werten für die Wirkungsquerschnitte σ ab. Die unbehandelten Gläser können oberflächlich durch die Aufbewahrung an Laborluft an bestimmten Elementen abgereichert sein

Diskussion der Anreicherung

Um die Segregation der Glasbestandteile durch Diffusion während des Sputterns zu verstehen, muß zunächst der Aufbau und die für die Grenzflächenbildung wichtigen Eigenschaften von Gläsern erklärt werden.

Aufbau von Gläsern

Gläser weisen eine Nahordnung, nicht aber eine langreichweitige Fernordnung auf [Fri 75]. Dies spiegelt sich einerseits in schmalen XPS-Linien wider, andererseits im Fehlen scharfen Röntgenbeugungslinien. Man stellt Gläser durch Abschrecken von Schmelzen her. Es handelt sich also um unterkühlte Flüssigkeiten mit Atomen auf "eingefrorenen" Positionen. Gläser sind

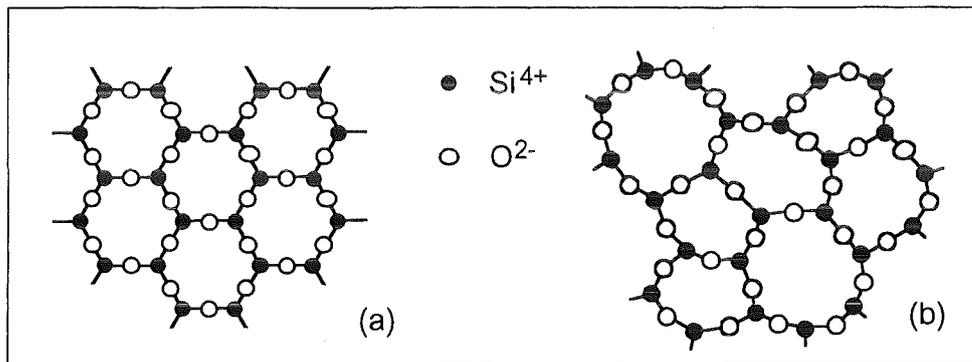


Abb. 4-15: Schematische zweidimensionale SiO₂-Strukturen: Kristalliner Quarz (a) und Quarzglas (b). Der dreidimensionale Aufbau beinhaltet pro Siliziumatom Bindungen zu vier Sauerstoffatomen, nicht nur drei wie hier planar skizziert. Das gängigste Modell des Aufbaus von Gläsern, das statistische Netzwerk-Modell von Zachariasen, besagt, daß die kurzreichweitige Ordnung wie beim Quarzkristall durch SiO_{4/2}-Tetraeder (aus einem Silizium- und vier je zur Hälfte gezählten verbindenden Sauerstoff-Atomen) bestimmt werden, die im Quarzglas aber unregelmäßig angeordnet sind [nach Wya 74]

metastabil; die Kristallisation ist bei Raumtemperatur kinetisch gehemmt, da die Aktivierungsenergie viel größer als die thermische Energie kT ist. Die Eigenschaften von Gläsern variieren auch bei gleicher Zusammensetzung stark mit der Abkühlgeschwindigkeit oder nachträglichem thermischen Ausheilen, d. h. mit dem Grad der Unordnung.

Technische Gläser sind meist Silikatgläser, d. h. Mischungen aus SiO₂ mit unterschiedlichen Beimengungen anderer Verbindungen, je nach Anwendung. Während kristalliner Quarz ein Gitter aus regelmäßig angeordneten Silizium- und Sauerstoff-Atomen aufweist (Abb. 4-15a), ist die Struktur bei Quarzglas (Abb. 4-15b) ungeordneter [Wya 74]. Oxide von Elementen wie Na, B oder Ba ändern optische wie mechanische Eigenschaften, aber auch die Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse und Lösungen. Sie verringern die Glastemperatur gegenüber dem Wert von etwa 1670°C für Quarzglas erheblich; dies ist die Temperatur, bei der das Glas unter seinem Eigengewicht zu fließen beginnt, also eine Viskosität um 10^7 N s m⁻² aufweist. Diese Temperaturniedrigung hilft Energie zu sparen und senkt nicht zuletzt den Preis.

Bei technischen Gläsern ist das Netzwerk durch eingelagerte Zwischen-Ionen wie Na⁺, K⁺, Ca²⁺ oder Ba²⁺ zum Teil aufgeweicht (Abb. 4-16a). In sogenannten "Intermediate oxide" Gläsern werden die "Netzwerkbildner", Silizium oder auch Bor, durch "Netzwerkmodifizierer" wie Al oder Mg ersetzt (Abb. 4-16b). Die Kationen, z. B. Na⁺, sitzen statistisch verteilt im Netzwerk zwischen den Sauerstoff-Tetraedern. Je eingebauter Na₂O-Formeleinheit wird eine Sauerstoff-Brücke aufgebrochen, was zu einer teilweisen Aufweichung des Netzwerks führt: $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si-O}^-\text{Na}^+ \mid \text{Na}^+\text{O}^-\text{Si}\equiv$. Beim Einbau von Erdalkalioxiden wird das Netzwerk weniger geschwächt: $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{CaO} \rightarrow \equiv\text{Si-O}^-\text{Ca}^{2+}\text{O}^-\text{Si}\equiv$. Man spricht aber auch in diesem Fall von zwei nicht-Brücken-Sauerstoffatomen. Nur in der Anordnung $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ wird der Sauerstoff als "Brücke" bezeichnet.

Zur Produktion von Gläsern für Fenster und architektonische Verkleidungen wird häufig das "float glass"-Verfahren eingesetzt. Hierbei gießt man unter Schutzgas-Atmosphäre die Glasschmelze auf flüssigem Zinn aus. Damit erhält man quadratmetergroße atomar flache

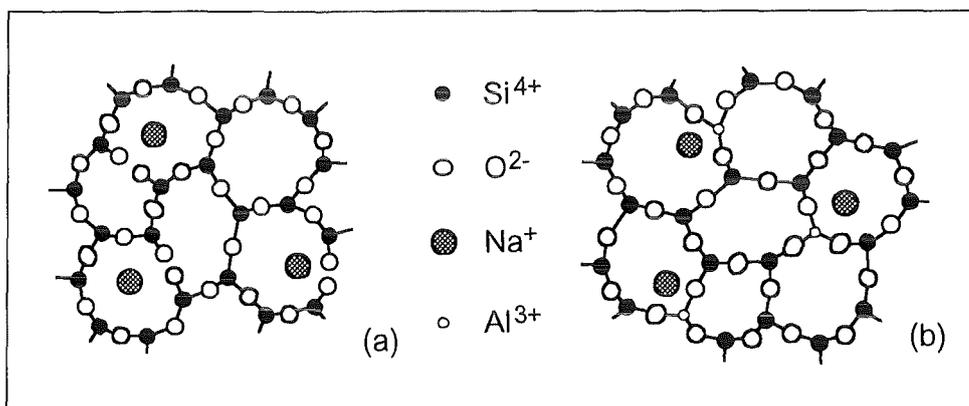


Abb. 4-16: Schematische zweidimensionale SiO₂-Strukturen: Fensterglas mit großen Metall-Kationen, wodurch das Netzwerk aufgebrochen wird (a) und "intermediate oxide glass": Ein kleines Kation, hier Aluminium, kann Tetraedergruppen bilden und Silizium im Gitter ersetzen. Zusätzlich eingelagerte Ionen wie Na⁺ wahren die Ladungsneutralität (b). Der dreidimensionale Aufbau beinhaltet vier Bindungen zu Sauerstoffatomen pro Silizium, nicht nur drei wie hier planar skizziert [nach Wya 74]

Glasflächen im kontinuierlichen Prozeß. Problematisch ist die mögliche Eindiffusion von Zinn in das Glas während des mehrere Minuten dauernden Kontakts [Col 77, Luo 90, Ste 75], was die Eigenschaften des Glases drastisch verändern kann. Für bestimmte Anwendungen hat das entstehende chemisch stabile SnO₂ aber Vorteile.

Diffusion in Gläsern

Ionen wie Na⁺ wandern durch ein Konzentrationsgefälle $\frac{\partial c}{\partial x}$ oder durch äußere wie innere elektrische Felder innerhalb des stabilen Glasnetzwerks aus SiO₂ [Fri 75]. Die Temperaturabhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten D und der elektrischen Leitfähigkeit σ lassen sich in gleichartigen Formeln darstellen:

$$D = D_0 * \exp(-Q_D/RT) \quad \text{bzw.} \quad \sigma = \sigma_0 * \exp(-Q_\sigma/RT) \quad [\text{Fri 75}].$$

In beiden Gleichungen hat man eine Aktivierungs-Energie Q und einen Frequenz-Faktor D_0 bzw. σ_0 , die in erster Näherung temperaturunabhängig sind. Q_D und Q_σ sind etwa gleich groß, da der Ladungstransport in Gläsern durch Ionenbewegungen erfolgt [Fri 75].

Für Natrium liegen viele Literaturangaben für Diffusionskoeffizienten vor [Fri 75] (Tab. 4-10), über die Diffusion von Barium in Gläsern nur wenige [Thi 94, Fri 94]. Zweiwertige Erdalkalitionen wie das Barium haben viel kleinere Diffusionskonstanten. Werte stammen von Wang Chengyu und Zhou Xuelu für Ba²⁺ in Glas [Che 87], wobei für die Berechnung von D_0 und Q aus wenigen Werten bei eng beieinanderliegenden Temperaturen die Extrapolation auf tiefere Temperaturen unsicher ist. Eine geeignet gepolte Gleichspannung erhöht die Diffusionsgeschwindigkeit der Ba²⁺-Ionen um drei Größenordnungen ("electrical field assisted diffusion", im allgemeinen als "Elektromigration" bezeichnet) [Che 86]. Evstrop'ev und Khar'yuzov untersuchten den Zusammenhang zwischen Diffusion und elektrischer Leitfähigkeit in BaO-SiO₂-Gläsern mit hohem Bariumgehalt [Evs 69]. Demnach beträgt bei 600°C und 30 bis 50%_{mol} BaO die Leitfähigkeit σ , die nur durch bewegte Barium-Ionen bewirkt wird, etwa 10⁻⁸ bis 10⁻⁷ Ω⁻¹ cm⁻¹ [Evs 69].

Diffusion		Bedingungen	D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Q_D (kcal mol^{-1})	Q_D (kJ mol^{-1})	Q_D (eV)	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) bei 150°C ca.	Literatur
von	in								
H ₂	SiO ₂		$6 \cdot 10^{-4}$	≈11	46	0,48		$1,26 \cdot 10^{-9}$	[Fri 75]
Na ⁺	SiO ₂		0,4 - 3	≈25	105	1,1		$1,1 \cdot 10^{-13}$	
Na ⁺	Na ₂ 5%/ SiO ₂	300 - 500°C	$8,7 \cdot 10^{-3}$	26,2	110	1,14		$2,3 \cdot 10^{-16}$	
Na ⁺	Mehrkomp.- Glas		≈ $1 \cdot 10^{-3}$	15 - 20	60 - 85	0,65 - 0,87		$1 \cdot 10^{-12}$	
Ba ²⁺	BaO/ SiO ₂	600, 610, 620, 640°C	$4,50 \cdot 10^6$					$1,30 \cdot 10^{-15}$ bei 600°C	[Che 87]
		150V, 1mm dickes Glas						$1,7 \cdot 10^{-12}$ bei 600°C	[Che 86]

Tab. 4-10: Frequenzfaktoren D_0 und Aktivierungsenergien Q_D für die Diffusion in Gläsern; Diffusionskonstante D bei 150°C, einer Temperatur, wie sie beim Plasmareinigen wahrscheinlich auftritt

Der Beschuß von Glasoberflächen mit Ionen und Elektronen hat - neben dem bevorzugten Absputtern einzelner Elemente wie Sauerstoff - Aufladung und somit Elektromigration zur Folge. So wurde mit Experimenten an Natrium-bedeckten 0,5 bis 1µm dicken SiO₂-Schichten auf Silizium gezeigt, daß z. B. durch Beschuß mit Ar⁺-Ionen mit Energien von wenigen eV bis zu einigen keV das Natrium beweglich wird [McC 73, Kus 74] und durch das Oxid zur Grenze zwischen SiO₂ und Si wandert. Mit 2keV Ar⁺-Ionen der Dosis $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ wurden 1% der Oberflächen-Natriumatome mobilisiert. Bei anderen Ionen traten je nach deren Elektronenniveaus ähnliche Mobilisierungseffekte auf. Für die Mobilisierung des Natriums ist die Neutralisation der Projektil-Ionen an der Probenoberfläche durch resonante oder Auger-Prozesse an günstig gelegenen Elektronenzuständen verantwortlich. Der Bindungsbruch durch Abgabe von Elektronen des Sauerstoff gemäß $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+ + \text{Ar}^+ \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Ar}$ läßt in der ersten Monolage frei bewegliche Na⁺-Ionen und an der Oberfläche eingefangene positive "Löcher", d. h. positive Aufladung, entstehen. Da keine freien Elektronen im SiO₂ vorliegen, wird die Aufladung nicht neutralisiert. Die Na⁺-Ionen werden durch das Feld abgestoßen und diffundieren. Bei 400V pro 0,5µm Oxiddicke gibt dies Felder bis zum elektrischen Durchbruch bei $8 \cdot 10^6 \text{ V cm}^{-1}$. Ein kleiner Teil des Natriums wird auch innerhalb des SiO₂ an durch den Argonbeschuß erzeugten Defekten eingefangen ("getrappt") [McC 73, Kus 74]. Der beschriebene Effekt ist ein Beispiel für die hohe Ionen-Mobilität durch elektrische Felder ("Elektromigration").

Diffusion durch Plasmaätzen und Beschichten

Beim Plasmaätzen oder Sputterbeschichten wechselwirken Ionen und Elektronen mit dem Festkörper. Im Falle vom Plasmaätzen in Ar/O₂-Atmosphäre (50%:50%) reichern sich Glasbestandteile an der Oberfläche durch Diffusion an. Die Elektronen im Plasma haben überwiegend weniger als 10eV Energie, so daß der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Sekundärelektronen kleiner als 1 ist. Dies hat eine negative Oberflächenladung zur Folge, was zur feldinduzierten Diffusion ("Elektromigration") von Ionen wie K⁺, Na⁺ oder Ba²⁺ zur Oberfläche führt. Beim Ausschalten des Plasmas wird die Elektroneutralität z. B. durch schnell eindif-

fundierende H^+ -Ionen gewahrt, die im Sputterplasma aufgrund von Pumpenölen vorhanden sind, oder aber durch Elektronen.

Bekanntlich desorbiert beim Elektronen- und Ionenbeschuß von Dielektrika das elektronegativere Element. Im vorliegenden Fall, bei der Behandlung mit einem Ar/O_2 -Gemisch anstelle eines reinen Argon-Plasmas, nimmt im Gegenteil der Sauerstoffgehalt der Oberfläche durch implantierte O-Ionen zu. Sauerstoff-Fehlstellen und Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen beeinflussen schon in viel kleineren Mengen als die XPS-Genauigkeit von wenigen Prozent die elektrische Leitfähigkeit stark.

Über Probleme mit der Diffusion von Glasbestandteilen bei der Herstellung von SnO_2 -Schichten berichten auch andere Autoren, allerdings ist dort die hohe Abscheidetemperatur der Grund. So ergibt die Herstellung durch chemische Spray-Deposition auf natriumhaltiges $450^\circ C$ bzw. $575^\circ C$ heißes Glas eine nennenswerte Diffusion, wie mit Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) nachgewiesen wurde [Orb 87]. Auch Chopra berichtet über die Diffusion von Alkalimetall-Ionen, z. B. beeinflußt diffundiertes Natrium aus Glas mit 10 - 15%_{Gew.} Na_2O die sensorischen Eigenschaften von SnO_2 -Schichten, weshalb ein anderes Oxid als Diffusionsbarriere nötig ist [Cho 83]. Auch Geiger et. al. stellten bei der Untersuchung von SnO_2 auf Al_2O_3 mit SIMS fest, daß sich beim Einstellen der Volumendefektkonzentrationen bei 1000K in 600Pa O_2 für 1h signifikante Aluminium-Mengen im SnO_2 anreichern, was sie auf die Diffusion entlang Korngrenzen zurückführen [Gei 91].

4.2.3 Zinndioxid / Kontakt

Die elektrischen Kontakte zur Leitfähigkeitsmessung an dünnen Sensorschichten wurden aufgesputtert wie in Kap. 3.1.3 erläutert. Sie zeigen stabiles mechanisches Verhalten und gleichbleibende ohmsche $U(I)$ -Charakteristiken bis zu $\pm 100\text{V}$ (Abb. 4-17), auch nach mehrmaligem thermischen Zyklieren zwischen Raumtemperatur und 600°C . Solch hohe Spannungen sind in der Anwendung unüblich. So kann Elektromigration die beobachteten kleinen Unterschiede der Kennlinien bei vertauschter Polarität erklären. Abb. 4-17 zeigt auch deutlich den Einfluß von Wasserstoff bei 350°C auf den Sensorwiderstand, der ohne H_2 etwa $80\text{M}\Omega$, mit 1000ppm H_2 in der angefeuchteten synthetischen Luft aber nur etwa $5\text{M}\Omega$ beträgt.

Die Temperatur von 600°C , bis zu der die Kontakte erprobt wurden, geht über den normalerweise für Gas-Sensoren verwendeten Bereich von 300°C bis 400°C weit hinaus und bietet so genügend Sicherheit auch im Hinblick auf den Langzeit-Einsatz. Darüber hinaus sind Messungen bei hohen Temperaturen nötig, um Aufschluß über intrinsische Zinndioxid-Leitfähigkeiten mit ihrer hohen Aktivierungsenergie ($\frac{1}{2} \cdot E_{\text{gap}} \approx 1,8\text{eV}$) zu erzielen, oder über die in Kap. 4.3.1 beschriebene Parallel-Leitfähigkeit der Grenzfläche Substrat/Zinndioxid mit $E_a \approx 1\text{eV}$.

Die Übergangswiderstände zwischen Sensor und Kontakt betragen etwa 20Ω ($3,2\text{mV}$ Spannungsabfall je Kontakt bei einem Meßstrom von $0,18\text{mA}$). Der Kontaktwiderstand liegt also mindestens fünf Größenordnungen unter dem Widerstand der SnO_2 -Filme. Bei Berücksichtigung der benutzten geometrischen Anordnung (Kontaktfläche $0,1 \cdot 0,7\text{cm}^2$) bedeutet dies einen spezifischen Kontaktwiderstand von $1\Omega\text{cm}^2$.

Um die Lage und Art der Grenzfläche an den Kontakten zu ermitteln, wurde die tiefenabhängige Zusammensetzung von dünnen SnO_2 -Filmen (etwa 1nm) auf TiN, auf Glas oder Silizium-Einkristallplättchen ($10 \cdot 10 \cdot 0,5\text{mm}^3$) als Substrat, untersucht. Dazu wurden sowohl ARXPS-Messungen durchgeführt und modelliert als auch Sputter-Tiefenprofile mit AES und XPS aufgenommen, wie weiter unten berichtet. Der Sputterabtrag verändert bekanntermaßen die

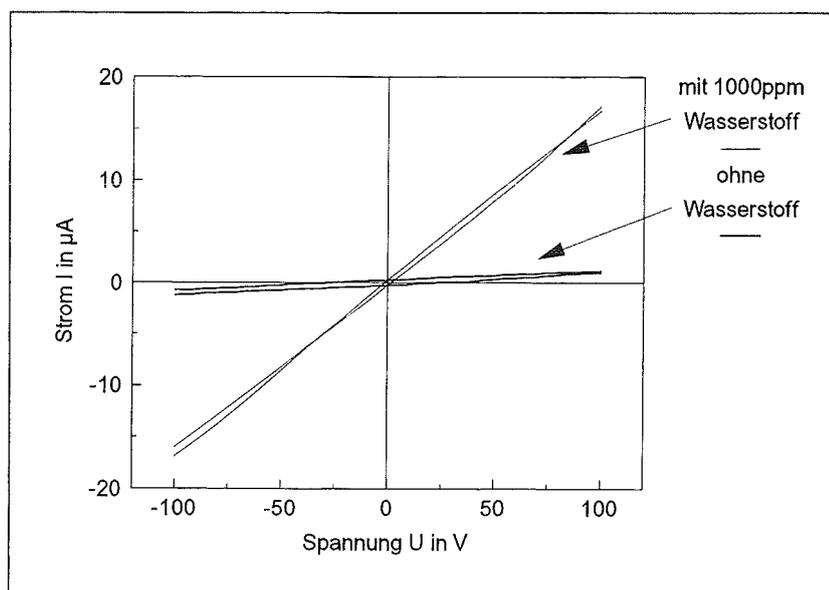


Abb. 4-17: $U(I)$ -Kennlinie des SnO_2 -Sensors "SnO₂-6", an zwei benachbarten Kontakten gemessen, mit und ohne Wasserstoff in der synthetischen Luft, bei 350°C

Probenzusammensetzung, aber zum Vergleich mit den ARXPS-Modellen sind die direkten Ergebnisse dennoch geeignet.

ARXPS

Nach Abzug des Shirley-Untergrunds durch inelastisch gestreute Elektronen (siehe Kap. 3.2.3) wurden die gemessenen Spektren mit einer minimalen Anzahl von Gauß-Kurven angefitet. Die Flächen unter diesen Kurven dienen als Maß für die Konzentrationen der einzelnen Komponenten. Bei der O1s-Linie war es nicht möglich, die Einzellinien bestimmten Oxiden zuzuordnen, da Sauerstoff immer stark elektronegativer ist und sich deshalb die chemischen Verschiebungen für die vorliegenden Oxide stark ähneln. Um die Probenstruktur aus diesen experimentellen ARXPS-Daten zu gewinnen, wurde das schon in Kap. 3.2.9 besprochene Oberflächen-Modellierungsprogramm angewandt. Da Modelle mit rauen Oberflächen keine weitere Verbesserung ergaben, wurden ebene SnO_2 -Schichten vorgegeben. Auf allen Proben befanden sich 0,5 bis 0,8 nm Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Adsorbate, die mit einer ähnlichen Struktur modelliert wurden, wie auf der in Kap. 4.2.1 diskutierten SnO_2 -Schicht.

XPS-Übersichtsspektren der Probe "AF14" (Abb. 4-18) zeigen Linien der Elemente Ti, N, Sn, O und C sowie Au vom Probenhalter. Die kleine Stickstoff-Menge ist konsistent mit der starken Abschattung von TiN durch TiO_xN_y , TiO_{2-x} , SnO_2 und Adsorbate, die sich immerhin auf rund 3 nm summieren, wie auch AES-Tiefenprofile zeigten. Ein Teil der Titan-Oxide könnte schon während der Aufbewahrung der TiN-Schichten an Luft für mehrere Tage (Halbritter et al. fanden für ähnliche Proben, an Luft aufbewahrt, mit ARXPS 0,7 nm Ti_2O_3 und TiO_2 sowie 1 nm $\text{TiO}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ [Hal 91]) und beim Plasma-Ätzen (5 min in einer Ar/O_2 -Atmosphäre) vor der SnO_2 -Abscheidung gebildet worden sein [Hal 88, Hal 91]. Um diese Oxidation als Grund für die TiO_xN_y -Schicht auszuschließen, wurde die später untersuchte Probe "95_2" (Sputter-Tiefenprofile mit AES und XPS) in einem Vakuumschritt als TiN- SnO_2 -Doppellagen hergestellt, durch zwei gleichzeitig eingebaute Targets und den drehbaren Substrat-Teller. Nur die Gaszusammensetzung wurde dabei geändert: Titanitrid wurde in reinem Argon aufgestäubt,

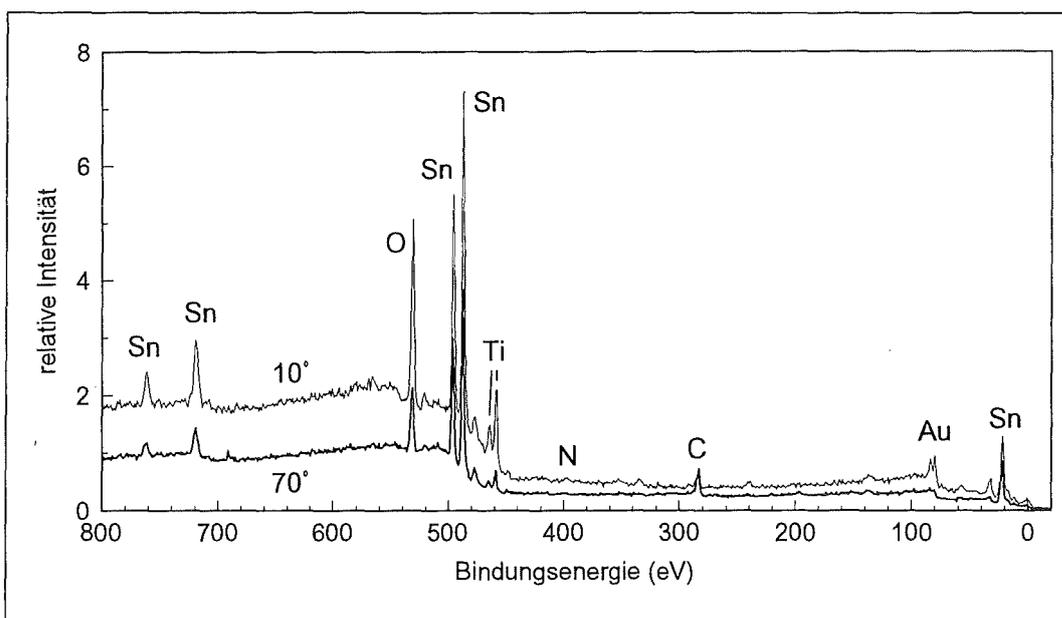


Abb. 4-18: Übersichtsspektren der SnO_2/TiN -Probe "AF14" bei 10° und 70° zwischen Analysator und Probennormalen

Zinndioxid in Argon/Sauerstoff-Gemisch, siehe Kap. 3.1.3. Auch in dieser Probe ist eine Zwischenschicht aus Ti, O und N vorhanden, die also nicht durch die Oxidation von TiN an Luft entstanden sein kann.

Tab. 4-11 zeigt die zum Anpassen der Kurven in dieser Arbeit verwendeten Parameter, Tab. 4-12 Literaturwerte für Bindungsenergien im System Ti-N-O. Neben den als Volumenmaterial stabilen Verbindungen TiO_2 und TiN wird auch oft über Titanoxinitrid als Grenzflächenverbindung berichtet, z. B. bei XPS-Untersuchungen an verschiedenen Proben [Dar 87, Mil 94]. Diese Verbindung zeigt im Titan eine XPS-Bindungsenergie zwischen den Werten für TiN und TiO_2 und ist anhand der ARXPS-Tiefeninformation identifizierbar. Ähnlich existiert ein mit XPS nachgewiesenes SiO_xN_y an der Grenze von SiO_2 und Si_3N_4 [Sao 94] oder in ionenimplantiertem Quarzglas [Car 90].

Wegen des starken Untergrunds durch intrinsische Plasmonen-Satelliten ist die $\text{Ti}2p_{3/2}$ -Linie schwer anzupassen [Hal 91]. Beim Anpassen der Titan- und Zinn-Linien ergaben sich keine Hinweise auf eine Verbindung der Form $\text{Ti}_x\text{Sn}_y\text{O}_z$.

Die experimentellen Daten $I_{\text{exp}}(\Theta)$ sind in Abb. 4-19a dargestellt, ebenso wie die Werte $I_{\text{mod}}(\Theta)$, die aus der in Abb. 4-19b dargestellten Struktur durch Modellieren hervorgehen. Das Modell besteht aus über die Probenfläche gemittelten 0,8nm Kohlenwasserstoff-Adsorbaten, 0,3nm O-H, 1,6nm SnO_2 und einer etwa 2nm dicken $\text{TiO}_2 / \text{Ti}(\text{O}_x)\text{N}_y$ -Schicht auf TiN.

Element, XPS-Linie	Bezeichnung	Bindungsenergie (eV)	Halbwertsbreite (eV)	Nebenpeakabstand (eV)	relat. Nebenpeakhöhe	Verbindung
$\text{Ti}2p_{3/2}$	Ti-1	455,9	1,6	6,0	0,35	TiN
	Ti-2	458,3	1,6			TiO_2
N1s	N-1	398	2,0			TiN, TiN_xO_y
O1s	O-1	530,3	1,6			TiO_2
	O-2	531,4	1,6			TiN_xO_y
	O-3	532,6	1,6			Adsorbate, Alkohole,
	O-4	533,5	2,0			H_2O

Tab. 4-11: In der vorliegenden Arbeit verwendete Parameter zum Anpassen der XPS-Spektren der Elemente Titan, Stickstoff und Sauerstoff, bezogen auf graphitisches C1s bei 284,4eV

Element, XPS-Linie	Bindungsenergie (eV)	Verbindung	Probe	Literatur	
Ti2p _{3/2}	454,8 und 455,9	TiN	an Luft oberflächlich oxidierte TiN-Sputterschichten	[Hal 91]	
	457,2	Ti ₂ O ₃			
	458,3	TiO ₂			
N1s	396,8	TiN			
	399,3	TiO _{0,5} N _{0,5}			
O1s	531,4	TiN _{0,8} O _{0,2}			[Gru 80]
	532,6	Karbonate			
	530,3	TiO ₂			
	533,5	Adsorbate, Alkohole			
	533,5	H ₂ O über H-Brücken an Ti-OH			
Ti2p _{3/2}	454,7	TiN	durch "ion plating" hergestellte TiN-Schicht, an Luft oberflächlich oxidiert	[Rob 84]	
	457,9	TiO ₂			
	456,7	TiO _x N _y			
O1s	531,8	Chemis. Sauerstoff			
	530,0	TiO ₂			
C1s	284,6	(Kontaminationen)			
Ti2p _{3/2}	455,2	TiN	gesputtertes TiN	[Mil 94]	
	459,2	TiO ₂			
	457,4 - 457,6	TiO _x N _y			
Ti2p _{3/2}	458,8 - 459,0	TiO ₂	Sol-Gel TiO ₂	[Zan 94]	
O1s	530,2 - 530,4	TiO ₂			
	531,6	H ₂ O chemisorb.			
	532,5	Ti-Hydroxide			
C1s	285,0	(Kontaminationen)			
Au4f _{7/2}	84,0	(Kalibration)			
Ti2p _{3/2}	455,4	TiO _x N _y	N-Ionen auf Ti-implantiertes SiO ₂ (kein SiO _x N _y gefunden)	[Ber 93]	
	453,0	TiO ₂			
N1s	398,6	TiO _x N _y			
Ti2p _{3/2}	453,1	Ti	Metall	[Say 78]	
	455,1	TiO	Pulver		
	456,7	Ti ₂ O ₃			
	458,6	TiO ₂			
C1s	284,4	(Kontaminationen)	alle Proben		
O1s	530,1	Oxide			

Tab. 4-12: Literaturdaten für XPS-Bindungsenergien im System Ti-N-O

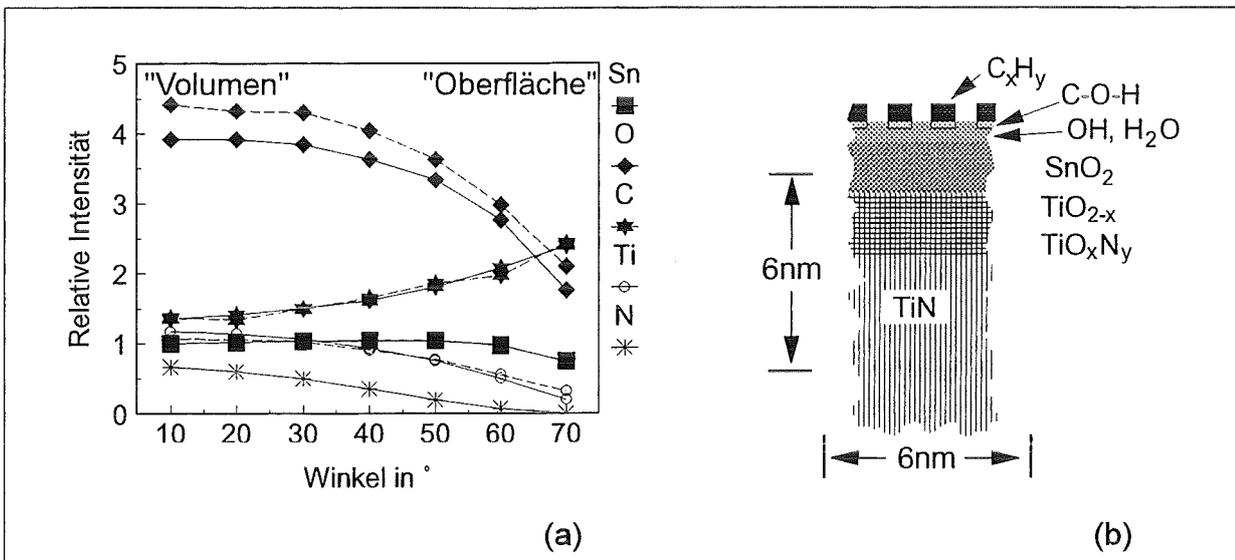


Abb. 4-19: Experimentelle ARXPS-Daten $I_{\text{exp}}(\Theta)$ (gestrichelt) der Probe "AF14" (SnO_2 auf TiN) und Ergebnisse einer Modellrechnung $I_{\text{mod}}(\Theta)$ (durchgezogen) (a), Modellstruktur (b)

AES

Auger-Untersuchungen an dünnen gesputterten SnO_2 -Schichten auf Gläsern sowie an plasmageätzten Glassubstraten brachten kein Ergebnis, da wegen starker Aufladung keine Spektren aufgenommen werden konnten. Auch die teilweise geätzten und teilweise mit Gold bedampften Proben "A94G" und "T94G" luden sich schon wenige μm vom Rand des Goldes - an der Kante bzw. am Rand eines durch Sputter-Abtrag entstandenen Kraters - auf. Auger-Spektren an einer $0,5\mu\text{m}$ dicken SnO_2 -Probe zeigen, daß die Proben stöchiometrisch sind und auch bei längerer Einwirkung des Elektronenstrahls nur wenig Sauerstoff verlieren.

An der Probe "95_2" (1nm SnO_2 und $1\mu\text{m}$ TiN auf Silizium) konnten Augerspektren aufgenommen werden, da das TiN die Aufladung gut ableitet. Zur Anregung diente in dem Perkin-Elmer PHI 600 Scanning Auger Multiprobe Spectrometer ein primärer Elektronenstrahl von 10keV und 500nA . Der Sputterabtrag wurde mit einem Duoplasmatron Argon-Ionenstrahl von 3keV und $10\mu\text{A}$ durchgeführt, gerastert auf weniger als $100\mu\text{m}$ im Quadrat. Dies ergibt die Abtragsrate von $2,5\text{mm min}^{-1}$ für SiO_2 [Nol 94]. Titan und Stickstoff wurden schon an der Oberfläche nachgewiesen, wobei die Menge von Primärstrahlenergie und -Strom abhing. Dies ist möglicherweise auf eine elektronenstrahl-stimulierte Diffusion von Ti und N des Titanitrid in das SnO_2 zurückzuführen. Bei einer Probe von 1nm SnO_2 auf Gold wurde keine vergleichbare Golddiffusion beobachtet.

Die Auger-Linien von Zinn, Titan und Stickstoff liegen auf der Energieskala nahe beieinander und bewegen sich aufgrund verschiedener chemischer Verschiebungen der Verbindungen in unterschiedlichen Tiefen der Probe aufeinander zu. Da sich deshalb die Augerintensitäten im automatischen Sputterprofilmodus gegenseitig beeinflussen, ist es sinnvoller, schrittweise kurz abzutragen und dazwischen Übersichtspektren aufzunehmen. In einem solchen Profil von SnO_2 auf TiN (Abb. 4-20) wurden Titan und Sauerstoff in einer Tiefe von 3nm bis 7nm nachgewiesen, während Stickstoff im richtigen Verhältnis für TiN erst tiefer vorhanden war.

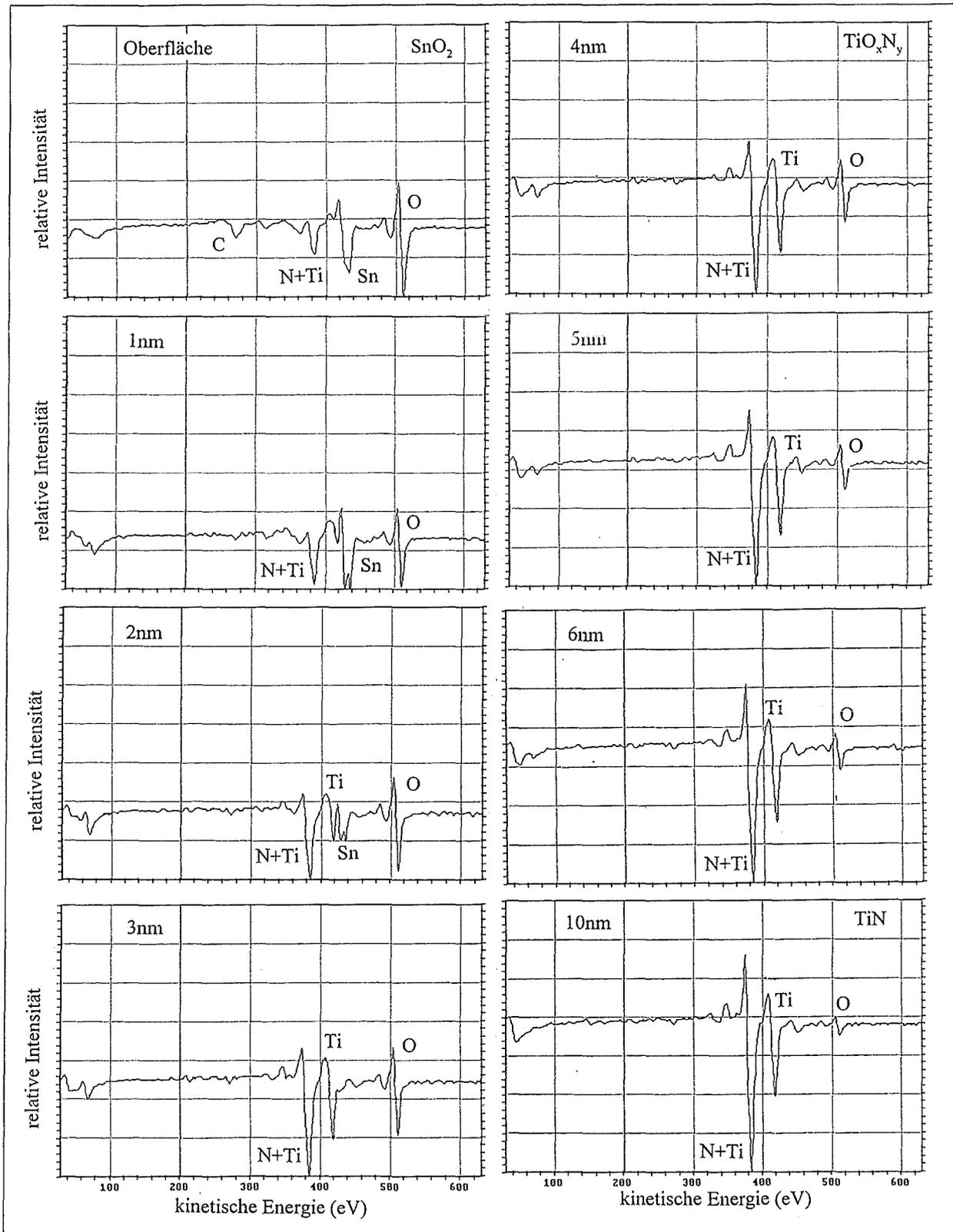


Abb. 4-20: AES-Tiefenprofil der Probe "95_2" in Form mehrerer Übersichtsspektren. Zwischen den einzelnen Spektren wurde die Schicht durch Argon-Ionen abgetragen; angegeben sind Gesamt-Abtrag-Tiefen. Während an der Oberfläche wenig Titan und Stickstoff nachgewiesen werden, nimmt deren Menge in der Tiefe zu. Auch in Tiefen ab 3nm, wo kein Zinn mehr auftritt, sind noch Titan, Stickstoff und Sauerstoff vorhanden. Erst ab etwa 6nm treten diese Elemente in den Verhältnissen auf, wie sie für gesputterte TiN-Schichten mit Sauerstoffverunreinigung von wenigen Prozent typisch sind [Nol 94]

XPS-Tiefenprofil

An der Probe "95_2" (1nm SnO₂ auf TiN auf einem Si-Wafer der Größe 10*10*0,5mm³) wurde auch mit XPS ein Sputtertiefenprofil (Messung "sensor3") aufgenommen. Die Anlage (Dr. Schild, INE) und das Verfahren sind schon in Kap. 4.2.2 beschrieben. Tab. 4-13 zeigt die Konzentrationen ausgewählter Elemente in verschiedenen Tiefen. Die Ionenquelle zum Sputterabtrag, eine differentiell gepumpte Ar⁺-Quelle, wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 1kV betrieben und der Strahl auf einer Fläche von 3*3mm² gerastert. Der XPS-Meßfleck, in der Mitte des Sputterkraters, ist 800µm im Durchmesser. Mit einem Faraday-Becher von 0,25mm Durchmesser wurde bei den gleichen Einstellungen 1,5nA Ionenstrom gemessen, das entspricht etwa 3µA cm². Der Abtrag beträgt etwa 0,23nm min⁻¹ für Titan [Sil 95] (berechnet aus der Stromdichte von Ar⁺ in cm² min⁻¹, Dichte von Titan, Sputterrate 1,15 Titan-Atome pro 1keV Ar⁺-Ion nach Andersen und Bay [And 81]), siehe auch Grundner et. al. [Gru 80]. Für Oxide sind die Sputterquerschnitte bekanntermaßen stark verschieden. Aufgrund der Stabilität der Ionenquelle und ähnlicher Einflüsse kann man von etwa 20% Genauigkeit ausgehen [Sil 95].

Auf der Oberfläche wurden geringe Mengen von Fluor und Kalzium nachgewiesen. Kohlenstoff in der Adsorbatschicht war nur vor dem Ar⁺-Beschluß in nennenswerter Menge nachweisbar. Bis zu 2,5 Atomprozent Argon wurden durch den Sputterabtrag eingebaut. Das in Abb. 4-21 dargestellte Tiefenprofil wurde aufgenommen, indem abwechselnd gesputtert und XPS-Spektren aufgenommen wurden. Die Elementkonzentrationen an drei ausgewählten Tiefen sind in Tab. 4-13 für Ti, Sn, O und N aufgeführt und für diese auf 100 Atomprozent hochgerechnet. Die Wirkungsquerschnitte σ , die das Phi-Auswertprogramm verwendet (relativ zu O1s mit 0,66, um den Vergleich zu erleichtern), sind auch angegeben, ebenso die Werte, die bei der sonst benutzten AEI/Kratos-Anlage relevant sind.

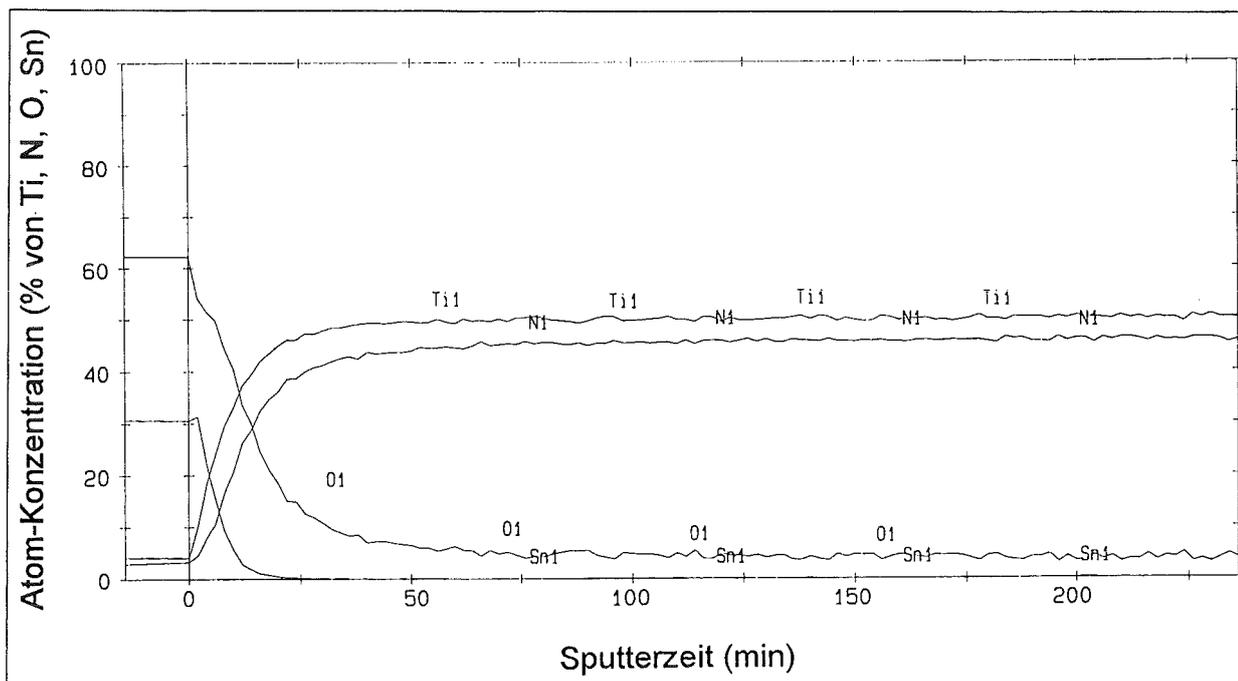


Abb. 4-21: Mit der PHI-Auswertsoftware erstelltes Sputtertiefenprofil der Probe "95_2".
 "Ti1" bedeutet Ti2p_{3/2}, "N1" N1s, "O1" O1s und "Sn1" Sn3d_{5/2}

Element/ XPS-Linie	Oberfläche	Nach 8min Sputtern	8ter Zyklus (nach 12min)	Nach 236min Sputtern	σ [PHI]	σ [Bri 90]
N1s	3,1	15,7	25,6	42,7	0,45	0,42
O1s	65,8	41,6	31,6	5,5	0,66	0,66
Ti2p	4,2	34,1	40,1	50,8	1,68	1,8
Sn3d _{5/2}	26,9	8,5	2,8	-	3,82	4,3

Tab. 4-13: Konzentrationen ausgewählter Elemente nach verschiedenen Sputterabtragzeiten an der SnO₂-TiN-Probe "95_2", mit dem Phi-Auswertprogramm ermittelt, in Atomprozent, sowie die (vom Winkel zwischen Röntgenquelle und Analysator abhängigen) Wirkungsquerschnitte σ aus dem Phi-Handbuch [PHI] und etwa die gleichen Werte nach Briggs und Seah [Bri 90]

An ausgewählten Meßzyklen wurden die Titan- und Zinn-Linien angefitet. Während sich die Sn3d_{5/2}-Linie gut in einen Oxid- und einen durch den Sputterabtrag entstandenen Metallanteil entfalten ließ, war die Interpretation des Ti2p-Dubletts aufgrund der starken Asymmetrie schwieriger, wie auch bei früheren Messungen [Wal 88, Mat 88b, Str 95]. Im wesentlichen finden sich ein TiN, ein TiO₂ und, je nach Peakparametern, ein weiterer Peak, der als Titan-Oxi-Nitrid TiO_xN_y unbekannter genauer Stöchiometrie x, y bezeichnet werden kann.

Abb. 4-22 zeigt die Linienformen einiger Elemente in Abhängigkeit von der Sputter-Tiefe. Die Bindungsenergien sind nicht korrigiert, die Austrittsarbeit wurde zu 4,0eV bestimmt. An Kalibrierproben wurden - mit den gleichen Bedingungen wie bei der Tiefenprofil-Messung "sensor 3" an Probe "95_2" - folgende Bindungsenergien ermittelt: Au4f_{7/2} 82,75eV, Ag3d_{5/2} 367,2eV, Cu2p_{3/2} 931,87eV. Die Durchlaßenergie des Analysators ("passenergy") betrug 58,7eV.

Der dominante Verlust von Sauerstoff (Tab. 4-13), im Gegensatz zum Titan, weist auf elektronische Strahlenschäden hin, die das elektronegative O (das auch als Oberflächenadsorbate vorliegt) bevorzugt desorbieren. Titan hätte durch Impulsübertrag wegen der kleineren Masse einen größeren Desorptionsquerschnitt. TiN als Metall ist stabiler gegen elektronische Strahlenschäden als das Oxid TiO₂.

Die Meßdaten der Elemente C, Sn, Ti, O und N einiger Meßzyklen wurden mit dem Programm FIT.EXE angepaßt. Auffällig ist das Auftreten von metallischem Zinn, das mit ARXPS nicht nachgewiesen wurde. Es handelt sich offensichtlich um ein Artefakt durch den Sputterabtrag: Bekanntermaßen werden Oxide durch Ionenbeschuß zu Metallen reduziert [Gru 80].

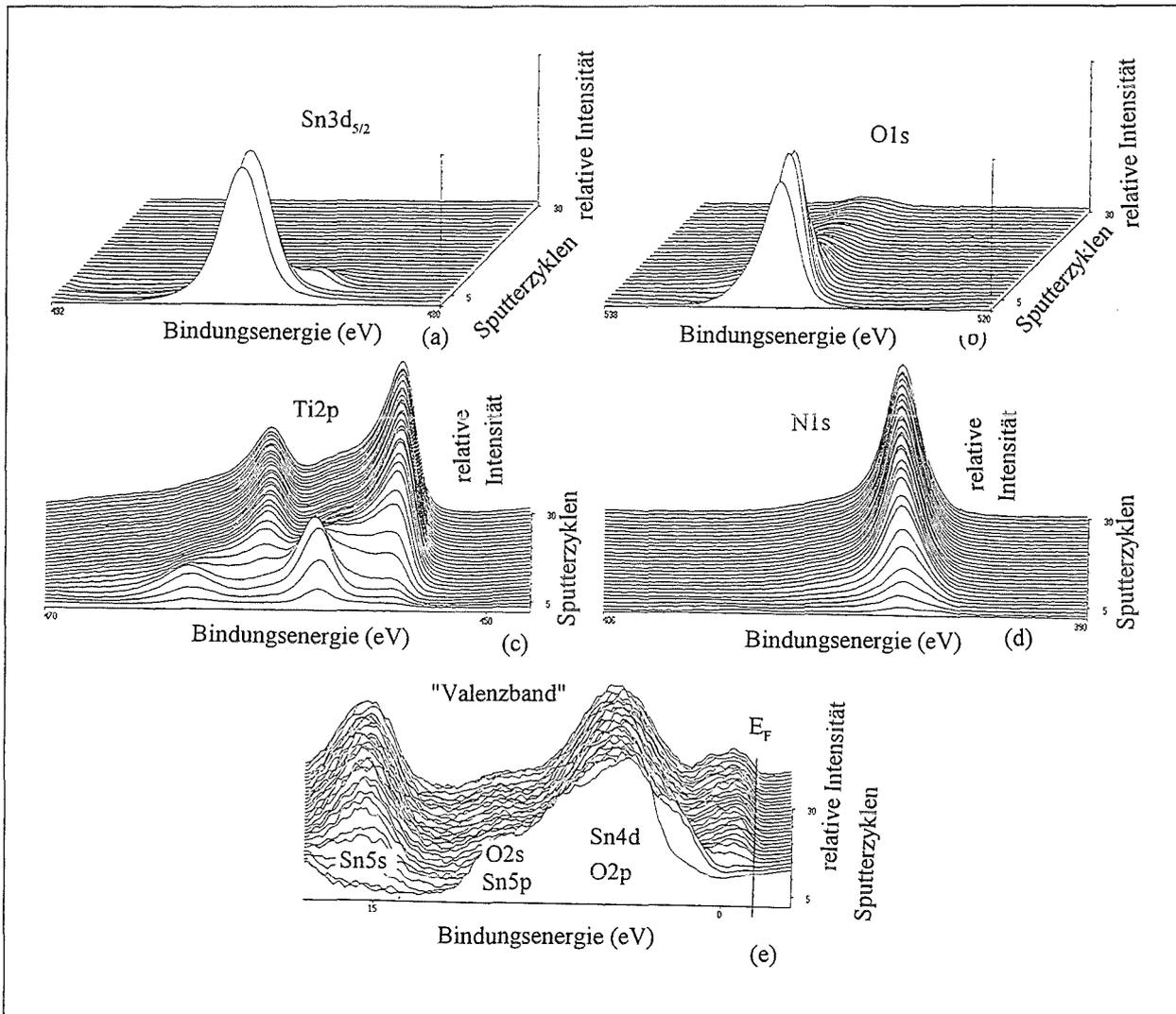


Abb. 4-22: XPS-Linienformen der Probe "95_2" in Abhängigkeit von der Abtragtiefe (Phi-Programm). Vor jeder Messung außer der ersten und zweiten wurde 2min gesputtert. Sn3d_{5/2} geht sehr schnell zurück und verschiebt sich zu kleineren Bindungsenergien aufgrund von Strahlenschäden beim Sputterabtrag (a). O1s nimmt etwas langsamer ab (b). Die Bindungsenergie des Ti2p-Dubletts verschiebt sich vom Oxid zum Nitrid (c). N1s nimmt zu (d). Das "Valenzband"-Spektrum (e) zeigt anhand der Elektronendichte an der Fermikante den Übergang von den schlecht leitenden Oxiden zum metallischen TiN; Zuordnung der Linien nach Kövér [Köv 95]

Diskussion der Kontakt-Grenzschicht

Die verschiedenen Analysemethoden ARXPS, Sputter-AES und -XPS an mehreren Proben ergaben konsistent, daß sich an der Grenze von SnO_2 und TiN eine Schicht ausbildet, die Ti, O und N enthält. Es liegen Hinweise darauf vor, daß es sich um ein Titanoxinitrid TiO_xN_y als Grenzflächenverbindung handelt, aber auch ein Gemisch aus mehreren Phasen ist denkbar.

Die Ti-O-N-Schicht bewirkt eine verbesserte Adhäsion zwischen Zinndioxid und Titannitrid. An der anderen Grenzfläche der Kontakte, zwischen Gold und TiN, ist die Haftung wegen des metallischen Charakters beider Partner ebenfalls sehr gut. Die Kontakte sind ohmsch bei einem Grenzflächenwiderstand in der Größenordnung von $1\Omega\text{cm}^2$, da die TiO_2 -Schichten [Göp 88] oder auch Ti-O-N hinreichend leitfähig sind.

Ähnliche ohmsche Kontakte durch eine metallische Verbindung auf einem Halbleiter entwickelten Chaddha et. al. [Cha 95]. Sie erzeugten mit CVD epitaktische 150nm dicke Titankarbid-schichten auf n-dotiertem $6\text{H}\alpha\text{-SiC}$ und erreichten ohmsche Kontakte, die bis 1300°C gut hafteten, mit spezifischen Widerständen um $1,3 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$. Dies ist typisch für eine isolierende Schicht von etwa 2nm Dicke mit etwa $10^{18} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ lokalisierten Zuständen, die über Resonanztunneln den Strom transportieren [Hal 95].

Beim Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Meßverfahren zeigt sich die Stärke von ARXPS darin, daß keine Artefakte durch Ionen- oder Elektronenbeschuß in die Meßergebnisse einfließen. Bei AES tritt elektronenstrahlinduzierte Diffusion von Titannitrid an die Oberflächen auf. Der Ionenabtrag bei Sputter-XPS reduziert Zinndioxid zu metallischem Zinn. Ähnliche Ergebnisse erhielten Zehringer und Hauert bei der Untersuchung von C/Si-Grenzflächen: Während durch Sputterabtrag Si-C-Verbindungen erzeugt wurden, waren diese mit ARXPS nicht festzustellen, d. h. es handelte sich um ein Artefakt vom Sputtern, um Tiefenprofile aufzunehmen [Zeh 92], siehe auch Grundner et. al. zum Ar^+ -Sputtern von Nb_2O_5 [Gru 80].

Trotz der aufgezeigten Nachteile der Sputterabtragstechniken konnten durch den Vergleich die ARXPS-Modelle im wesentlichen bestätigt werden.

4.2.4 Sensor / Gas

Im Vakuum der XPS-Anlage wurde mit Hilfe des kontaktierenden heizbaren Probenhalters die Einwirkung von synthetischer Luft und Wasserstoff auf SnO_2 -Filme untersucht. Dabei konnte eine Korrelation zwischen der Zusammensetzung des eingeleiteten Gases und dem Verhalten des Schichtwiderstands selbst bei kleinem Gesamtdruck nachgewiesen werden. Abb. 4-23a zeigt den zeitlichen Verlauf des Widerstands in Abhängigkeit von der Art des zugeführten Gases bei einer Vakuumanzeige von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, siehe auch Kap. 3.2.5. Der Sensorwiderstand steigt unter Einwirkung synthetischer Luft an; bei Zumischung von Wasserstoff sinkt der Widerstand, in der XPS-Anlage bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar ebenso wie im Charakterisierungsmeßstand unter Atmosphärendruck (Kap. 4.3).

Die auftretende Leitfähigkeitserhöhung unter Röntgenbestrahlung, wohl wegen der Bildung von Elektron-Loch-Paaren, erschwert die Leitfähigkeitsmessungen; es vergeht einige Zeit bis zur Einstellung einer konstanten Leitfähigkeit, weshalb die Messungen bei ständig betriebener Röntgenquelle erstellt wurden. Während der XPS-Messungen mußte die Probe an allen vier Kontakten geerdet werden, um partielle Aufladungen zu vermeiden, denn die angelegte Meßspannung beträgt bis zu 5V. Daher wurde die Leitfähigkeit nur zwischen den XPS-Aufnahmen aufgenommen. Wasserstoff ist mit XPS nicht nachweisbar, wohl aber die resultierenden Änderungen in chemischen Bindungen mit Kohlenstoff oder Sauerstoff.

Der sensorische Effekt ist von einer röntgenstrahlungsinduzierten Zunahme der Kohlenstoffadsorbate überlagert, wie Abb. 4-23b zeigt. C-O-H nimmt dabei prozentual stärker zu als C_xH_y . Diese Zunahme des adsorbierten Kohlenstoffs ist durch die Polymerisation von Kohlenwasserstoffen zu erklären, wie sie beim Beschuß mit Röntgenstrahlung durch langsame sekundä-

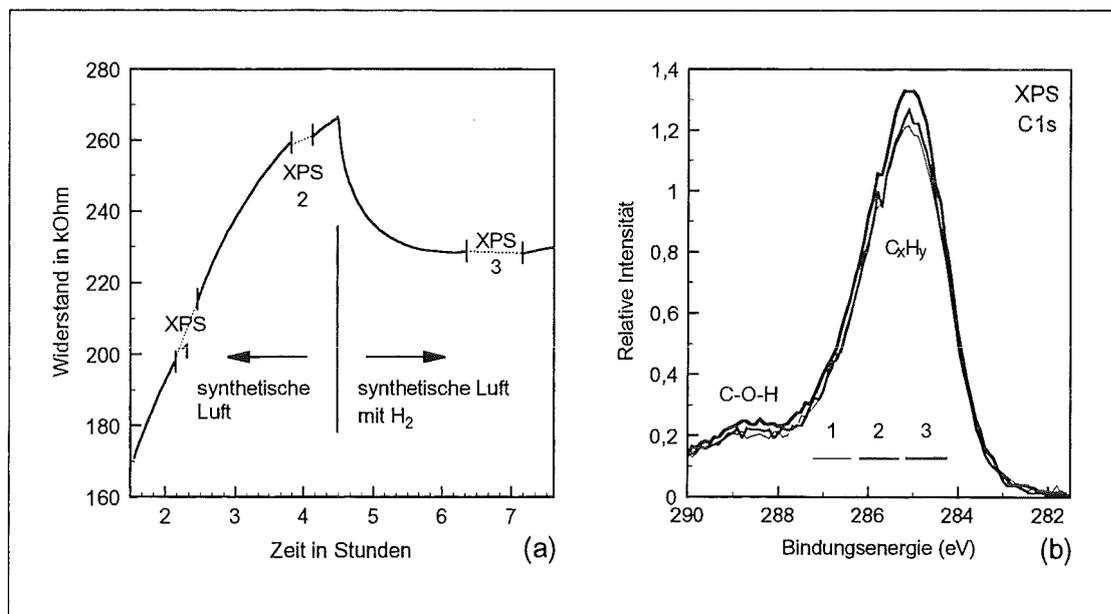


Abb. 4-23: Gaseinfluß und Zunahme der Adsorbate: Widerstand des SnO_2 -Sensors "su4q2" in der XPS-Anlage, gemessen mit der in-situ-Gaszufuhr und dem kontaktierenden heizbaren Probenhalter bei 400°C (a), unterbrochen durch die Aufnahme der C1s-XPS-Spektren ("1": su4_j, "2": su4_k, "3": su4_l; vergl. auch Tab. 4-4) mit konstanter Intensitäts-Skala (b)

re Photoelektronen auftritt [Gru 80]. Der Photoelektronenstrom aus der Probe durch die Adsorbate beträgt typisch etwa 100nA, gemessen mit der in Kap. 3.2.6 beschriebenen Anordnung (Abb. 3-11b). Dies entspricht bei einer Probenbreite von 7mm und 8mm mittlerer Länge des röntgenbestrahlten Bereichs $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$, in 20 Stunden etwa $0,01 \text{ A s cm}^{-2}$. Nach Grundner und Halbritter entstehen etwa zwei Monolagen polymerisierter Adsorbate durch Elektronen der Energie 200eV bis 1keV und Dosis $0,1 \text{ A s cm}^{-2}$ [Gru 80], allerdings bei einem um den Faktor 10^3 besseren Vakuum. Elektronendosis, Elektronenenergie und Vakuum unterscheiden sich in den beiden Fällen, aber ähnliche Gesamtbedeckungen sind realistisch, d. h. im HV bis zu einer Monolage pro Stunde.

Abb. 4-24 zeigt anhand einer detaillierteren Meßreihe an der Probe "95_4" die Entwicklung der XPS-Intensitäten der Elemente Zinn, Sauerstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit der Einwirkungsdauer von Röntgenstrahlen auf die Probe, siehe auch Tab. 4-4. Der Meßwinkel betrug etwa 30° , die Proben temperatur 170°C . Die Spektren sind jeweils auf $I(\text{Zinn}) = 1$ normiert. Bereits beim Einschleusen ist die Probe durch den Herstellungsprozeß mit Graphit und durch das Hantieren an Luft mit C_xH_y und C-O-H-Verbindungen teilweise bedeckt (Meßpunkt "95_3"); die zusätzliche Bedeckung während der XPS-Messungen durch strahlungsinduzierte Polymerisation ist wesentlich geringer. Während das Verhältnis von Zinn zu Sauerstoff des Zinndioxid nahezu konstant bleibt, nimmt die Menge der adsorbierten C-O-H und C-H-Verbindungen stetig zu. Ist die Röntgenquelle auch zwischen den XPS-Messungen eingeschaltet, so steigt die Menge der Kohlenwasserstoff-Verbindungen (C-H mehr als C-O-H) stärker an als ohne Röntgenquelle, wie oben abgeschätzt. Ein kurzes Aufheizen auf 500°C im HV entfernt nur einen kleinen Teil der Adsorbate ("95_22" - "95_23", vergl. Tab. 4-4).

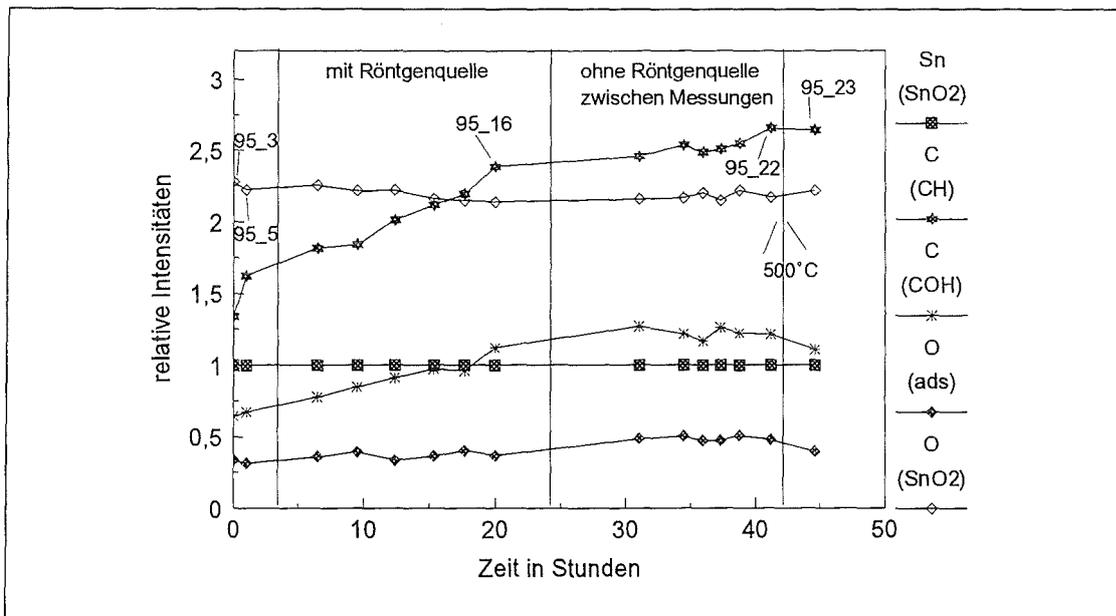


Abb. 4-24: Zunahme der Adsorbate in Abhängigkeit von Röntgenbestrahlung und Einwirkung von synthetischer Luft bei 170°C , Probe "95_4", nähere Erläuterungen im Text. Die Intensitäten an den markierten Meßpunkten "95_3" usw. sind bereits in Tab. 4-4 aufgeführt

Diskussion des Einflusses der Oberflächenadsorbate auf die Sensorik

An der Oberfläche der amphoteren Zinndioxid-Sputterschichten befindet sich ein Oxidhydrat SnO-OH , an das über Wasserstoffbrücken sehr fest mindestens eine Monolage geordneter H_2O -Moleküle angelagert sind. Die Stabilität des Sensorsignals wird durch entsprechende "Konditionierung" der SnO-OH-OH_2 -Schicht erhöht, wie im folgenden diskutiert wird und in Abb. 4-26 dargestellt ist. Unsere XPS-Messungen im HV bei 400°C ergeben 0,3 bis 0,4nm H_2O , dies weist auf 2 Monolagen hin. Auf den Oberflächen befinden sich zudem Cluster von Kohlenwasserstoffen und Graphit, die auch über C-O-H-Gruppen mittels Wasserstoffbrücken chemisorbiert sind. Diese Cluster sind bei der Herstellung durch Sputtern entstanden; sie verringern die effektive Fläche unserer Sensoren um mindestens 50% (Abb. 4-25a). Die SnO-OH-OH_2 -Schicht hingegen vermittelt die sensorische Wechselwirkung und kann beim Nachweis von Kohlenwasserstoffen wie CH_4 oder Alkoholen als Katalysator wirken.

Wie schon in Kap. 2.2.3 ausgeführt wurde, beruht die Wirkung reduzierender und oxidierender Gase sowohl auf Volumeneffekten durch die Einstellung der Konzentration von Sauerstoff-Fehlstellen als auch auf der Veränderung oberflächlicher Zustände durch Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Festkörper. Zudem stellen Korngrenzen Barrieren für die elektrische Leitung dar, deren Höhe eV_b durch Ladungsaustausch mit adsorbierten Gasen verändert wird. Die Reaktion von gasförmigem Wasserstoff mit OH-Gruppen oder adsorbierten negativen Sauerstoffspezies zu Wasser läßt im Zinndioxid Elektronen zurück, was zusätzlich zur Erhöhung der Volumendefektkonzentration die Leitfähigkeit erhöht.

Hierzu muß jedoch zuerst das reduzierende oder oxidierende Gas, z. B. H_2 , durch die H_2O -Schicht diffundieren, oder durch Elektronenaustausch mit dem Volumen-Zinndioxid H_3O^+ -Ionen bilden, was die Reaktion von H_2 mit adsorbiertem Sauerstoff oder OH-Gruppen zu H_2O

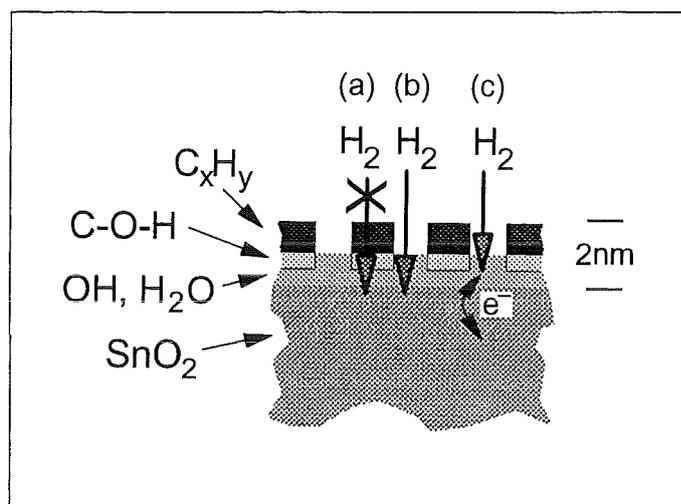


Abb. 4-25: Prinzipieller Modellaufbau der Oberflächenbedeckung einer Zinndioxid-Sensorschicht: C_xH_y beinhaltet Graphit von der Sputterherstellung und Kohlenwasserstoffe auch aus dem Restgas der XPS-Anlage. Diese Kohlenstoffbedeckung verringert die sensorisch aktive Oberfläche (a). H_2 oder andere nachzuweisende Gase reagieren über die OH-OH_2 -Adsorbatschicht mit dem SnO_2 darunter (b), können aber auch über die Adsorbatschicht reagieren und dann Elektronen mit dem SnO_2 austauschen (c)

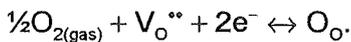
erleichtert. Der kompakte Anteil der Doppellage auf Metall-Oxiden und -Hydroxiden, wie sie in der Elektrochemie bekannt ist, ist durch eine Oberflächenladung gekennzeichnet, die durch Adsorption und Desorption von H-Atomen an Oberflächensauerstoff entsteht [Hie 91]. Die Funktion von ionensensitiven Feldeffekttransistoren (ISFET-Sensoren) beruht darauf, daß das Feld dieser Oberflächenladung auf Ladungsträger im Transistor einwirkt und dadurch den Strom ändert [Ber 81]. Dieser Mechanismus ist nach unseren in-situ ARXPS-Messungen auch für SnO₂-Sensoren an feuchter Luft wahrscheinlich.

Mit XPS (Tab. 4-4, "su4k" - "su4n") sehen wir bei H₂-Behandlung bei 400°C im HV nur eine leichte Erhöhung der Komponenten O-3 bis O-5, die neben C-O-H auch H₂O enthalten, möglicherweise aufgrund von Wasserbildung durch die oben genannte Reaktion.

4.3 Charakterisierung der Sensorfunktion: $R(T,G,t)$

An unterschiedlich präparierten SnO_2 -Sensorfilmen wurde die Sensorfunktion unter verschiedenen Bedingungen charakterisiert, wie in Kap. 3.3 erläutert. Die elektrische Leitfähigkeit wurde durch Vierstreifen-Messungen unter verschiedenen Gasen bei Atmosphärendruck ermittelt, wobei das Prüfgas zu synthetischer Luft zugemischt und auf 50%_{rel. Feuchte} angefeuchtet wurde. Beispiele für Ergebnisse solcher Messungen sind in diesem Kapitel zusammengefaßt.

Zu Beginn jeder $R(T)$ -Messung wurde der Sensor zuerst bei 450°C zweieinhalb Stunden lang in feuchter synthetischer Luft bei Atmosphärendruck getempert oder die Oberflächenbedekung konditioniert, was zu einer stabilen Sensorleitfähigkeit führt (Abb. 4-26). Während des Hochheizens und beim Abkühlen nach dem Tempern zeigt sich die aktivierte Leitfähigkeit des Halbleiters. Beim Tempern bei 450°C und bereits davor steigt der Widerstand an und stabilisiert sich. Dies hat mehrere Gründe: Zum einen stellt sich eine Defektkonzentration ein gemäß



Zum anderen ändert adsorbierter Sauerstoff seinen Ladungszustand und dissoziiert:



Diese Prozesse entziehen dem Leitungsband Elektronen. Zudem sind ein Anwachsen der SnO-OH- und $\text{H}_2\text{O-}$ Schicht und Umordnungen darin möglich. Kornwachstum auf Kosten kleinerer Kristallite oder der Grenzflächen ist bei 450°C allerdings unwahrscheinlich. Mit Argon anstelle der synthetischen Luft reagiert das SnO_2 ebenfalls auf Wasserstoff, die Widerstandszunahme erfolgt allerdings nicht vollständig reversibel, da die Sauerstoffgruppen an der Oberfläche nicht nachgebildet werden.

Ein typischer $R(T,G)$ -Meßzyklus ist in Abb. 4-27a dargestellt. Die Gasempfindlichkeit kann dabei auf zwei Arten definiert werden: Entweder als Änderung des Sensorwiderstands bei einem

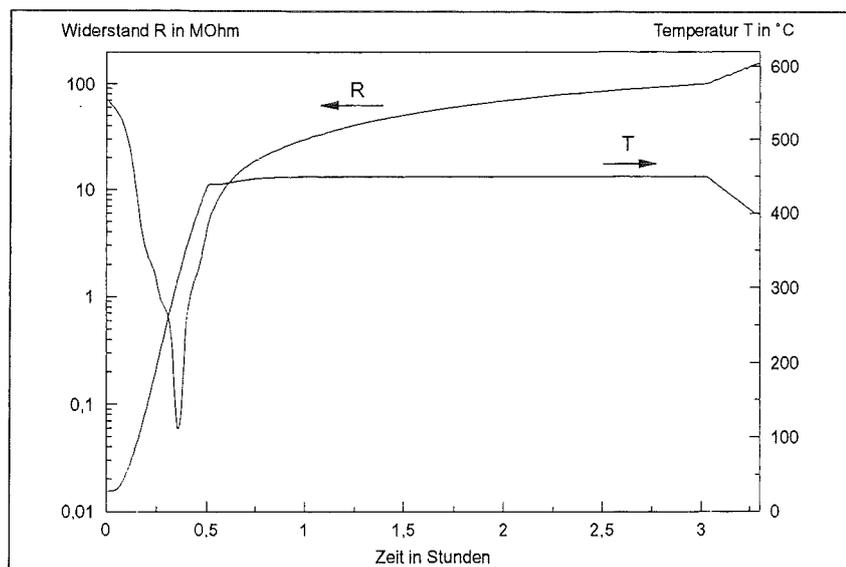


Abb. 4-26: Typisches Sensorsignal während des ersten Aufheizens auf 450°C in angefeuchteter synthetischer Luft

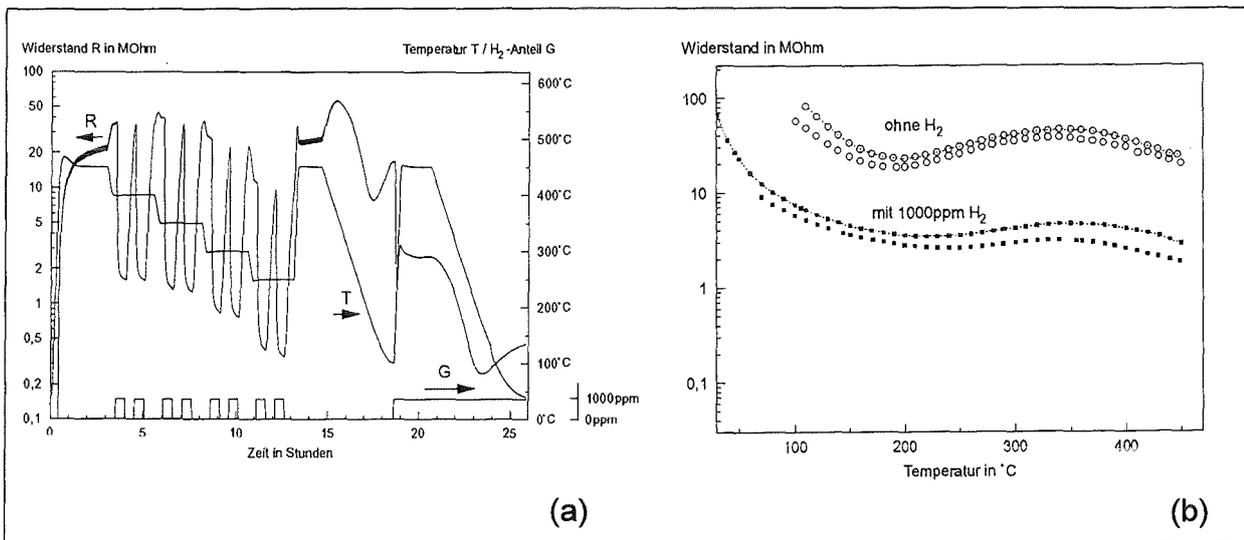


Abb. 4-27: Typischer R(T,G)-Meßzyklus (a). Aufgetragen ist der elektrische Widerstand R eines Sensors als Funktion von Temperatur T und H₂-Gehalt G in der angefeuchteten synthetischen Luft, die beide programmgesteuert vorgegeben werden, wie in Kap. 3.3 erklärt wurde. In den meisten Fällen wurde der dargestellte Meßzyklus verwendet: Stabilisierung bei 450°C, zeitweise Gasbeimischung bei verschiedenen Temperaturen, Abkühlphasen ohne und mit H₂. Stabilität der R(T)-Kurven über mehrere Meßzyklen (b): Widerstand während je zweier Abkühlphasen mit und ohne H₂

schnellen Gaswechsel (3 - 13h in Abb. 4-27a), oder als Quotient der Widerstände beim kontinuierlichen Abkühlen ohne (15 - 18h) und mit (20 - 23h) Wasserstoff. Für den realen Einsatz ist die erste Möglichkeit relevant. Dabei muß entweder bis zur Einstellung eines Gleichgewichtswiderstands abgewartet werden, oder jeweils die Leitfähigkeitsänderung während eines festen Zeitintervalls ausgewertet werden. Auch bei mehrmaligem Aufheizen und Abkühlen bei unterschiedlichen Raten ändern sich die Meßkurven R(T) um max. 30%, die Sensorsignale R_0/R weniger (Abb. 4-27b), was die gute Langzeitstabilität der Sensoren zeigt.

4.3.1 Ergebnisse in Abhängigkeit von Substrat und Schichtdicke

An SnO₂-Filmen unterschiedlicher Dicke auf verschiedenen Substraten wurde die elektrische Leitfähigkeit durch Vierstreifen-Messungen beim Abkühlen von 450°C auf 100°C mit 100K h⁻¹ ermittelt, sowohl mit als auch ohne Beimischung von Wasserstoff zur angefeuchteten synthetischen Luft. Aus den erhaltenen $G(T)=1/R(T)$ -Meßkurven (Abb. 4-28) geht hervor, daß die Wahl des Substratmaterials einen großen Einfluß auf die elektrischen und somit auch auf die sensorischen Eigenschaften der SnO₂-Schichten hat. Die Messungen ergaben, daß sich die elektrische Leitfähigkeit $G(T)=1/R(T)$ aus zwei Anteilen zusammensetzt, und zwar aus einer Komponente des Zinndioxids und einem bei höheren Temperaturen dominierenden Anteil aufgrund der Grenzfläche des SnO₂ zum darunterliegenden Substrat:

$$G(T) = G_{\text{SnO}_2}(T) + G_{\text{Grenzfläche}}(T) = G_{\text{SnO}_2}(T) + 1\Omega^{-1} * f^* * e^{E_a/kT}.$$

Die Eignung dieser Zuordnung zeigt sich an der fast schichtdicken-unabhängigen Grenzflächenleitfähigkeit in Tabelle 4-14. Für deren Aktivierungsenergie E_a war in allen Fällen 1,1eV eine gute Näherung. Da f^* von der Art des Substrats abhängt, kann es sich nicht um eine

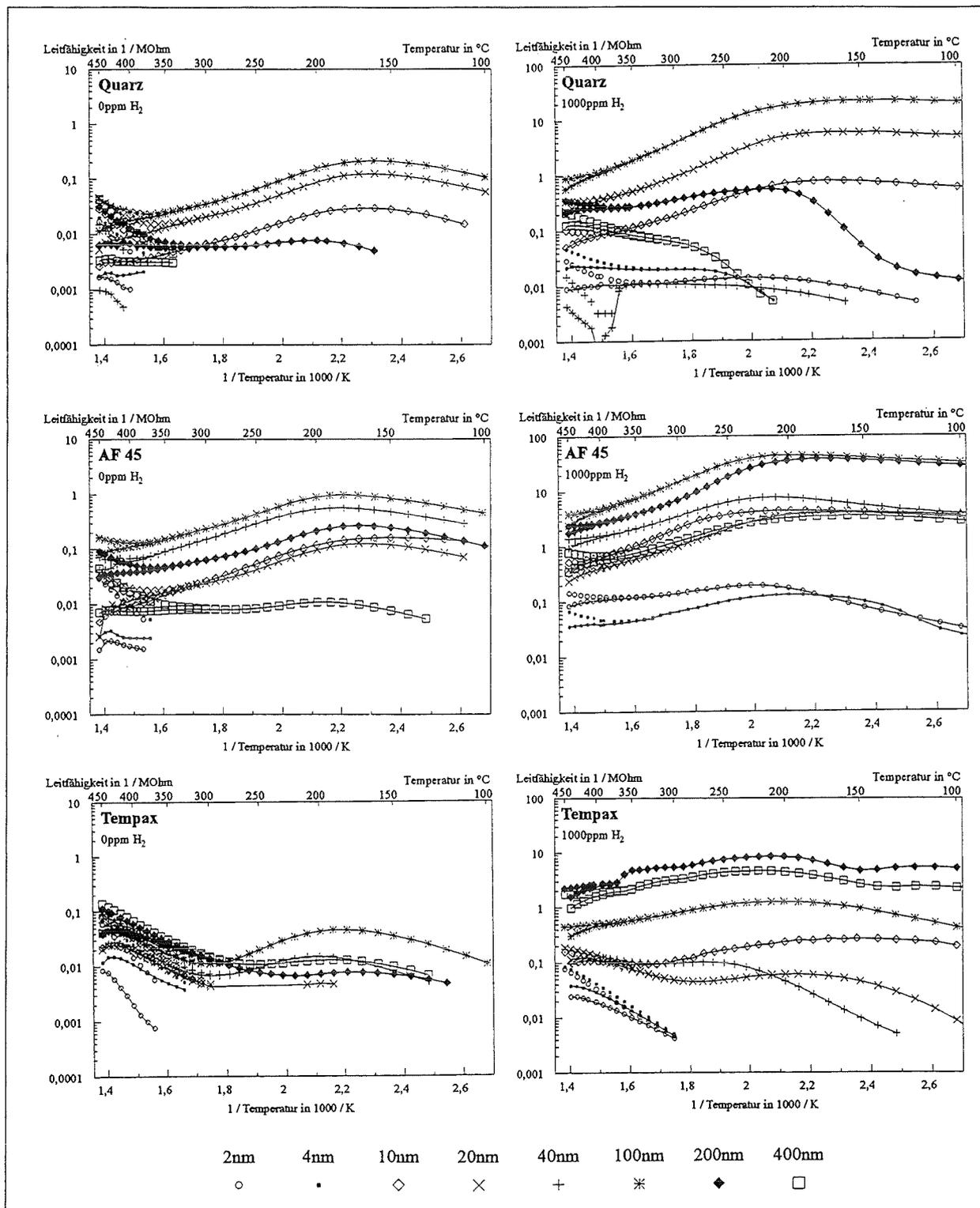


Abb. 4-28: Leitfähigkeit von je acht SnO₂-Filmen unterschiedlicher Dicke auf drei Substrat-Arten, mit und ohne 1000ppm H₂ in synthetischer Luft, beim Abkühlen mit 100K h⁻¹. Die Leitfähigkeiten G(T) sind als Symbole dargestellt, bei den Leitfähigkeitsanteilen G_{SnO₂}(T) des SnO₂ sind die Symbole durch Linien verbunden. Die angegebenen Dicken in nm wurden mit einer Beschichtungsrate von 0,7nm s⁻¹ berechnet. Durch die untere Grenze des Meßbereichs von 4,5*10⁻³ MΩ⁻¹ sind einige der Kurven abgeschnitten

Leitfähigkeit an der Zinndioxidoberfläche handeln. Aus dem Glas in die Grenzschicht zum SnO_2 - Film diffundierte "Defekte" verursachen die erhöhte Leitfähigkeit. Die Aktivierungsenergie $E_a \approx 1\text{eV}$ stimmt mit der Energie für die Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen im SnO_2 überein. Diese können durch Austausch mit Sauerstoff-Fehlstellen in sputtergereinigten Glasoberflächen verursacht sein.

Abb. 4-29a und b zeigen einige der Leitfähigkeitswerte der erwähnten Sensoren, die Abb. 4-28 bei 400°C entnommen wurden. In Abb. 4-29b ist der bis 100nm näherungsweise lineare Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Zinndioxid-Schichtdicke zu erkennen. Die starken Schwankungen in den Werten sind evtl. durch Leitungsprozesse entlang unregelmäßig angeordneter Pfade ("Percolation") zu erklären. Bei den vorliegenden gesputterten nanokristallinen Sensorschichten mit großem Korngrenzenanteil ist es denkbar, daß Percolationseffekte die spezifische Volumenleitfähigkeit des SnO_2 von Sensor zu Sensor verändern, trotz identischer Abscheidparameter. So erklärte Levin theoretisch und an polykristallinem ZnO auch experimentell die nicht-ohmsche Leitfähigkeit durch statistisch streuende Barrierenhöhen, die je nach angelegter Feldstärke zufällig angeordnete Leitfähigkeitspfade ergeben [Lev 84].

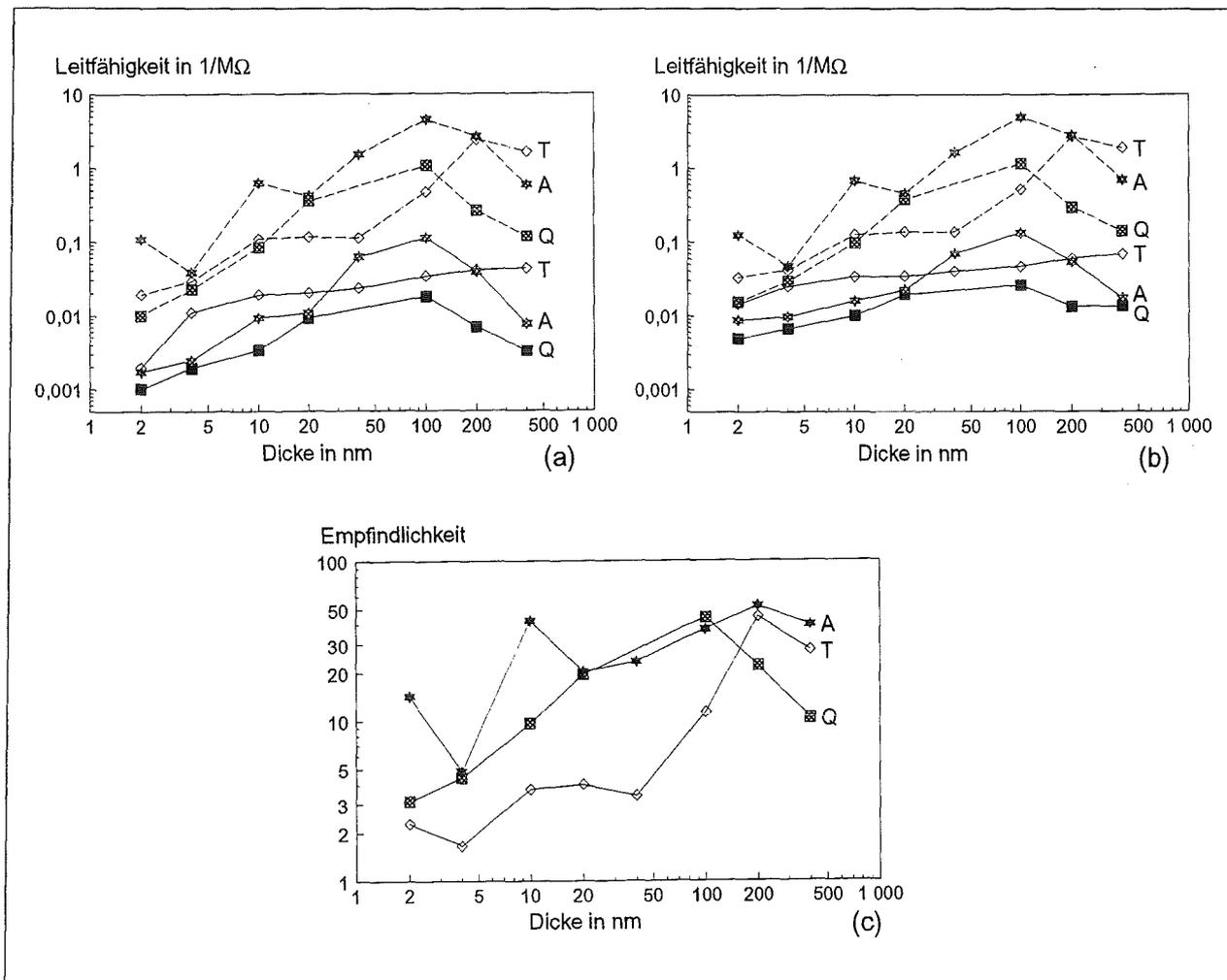


Abb. 4-29: Leitfähigkeiten G_0 (durchgezogen) und G (1000ppm H_2) (gestrichelt) (a), G_{SnO_2} und G_{SnO_2} (1000ppm H_2) (b) und Empfindlichkeiten $G_{\text{SnO}_2} (1000\text{ppm H}_2) / G_0_{\text{SnO}_2}$ (c) verschieden dicker SnO_2 - Sensoren auf verschiedenen Substraten, ermittelt bei 400°C aus den Meßkurven in Abb. 4-28 (A: AF45, T: Tempax, Q: Quarzglas)

Demarne et. al. machen Leitungskanäle zwischen einigen Körnern für die Reduktion der Empfindlichkeit von feinkristallinen SnO_2 -Filmen verantwortlich, da diese unregelmäßig verteilten Leitfähigkeitspfade die Korngrenzenwiderstände kurzschließen [Dem 92].

Bei Schichtdicken von mehr als 100nm nimmt die Leitfähigkeit nach Abb. 4-29b in den meisten Fällen wieder ab. Dies ist unter Umständen auf größere Kristallite oder Rißbildung in den dickeren Schichten zurückzuführen, da die Korngröße mit 40nm in der Größenordnung von 100nm liegt. Auf Rißbildung weist der geringere Abfall in der Leitfähigkeit für Tempax in Abb. 4-29b hin, dessen Ausdehnungskoeffizient zu dem des SnO_2 paßt.

Wie TEM-Aufnahmen und die Modellierung der XRD-Spektren zeigen, beträgt der Kristallitgröße des Zinndioxid 20 bis 40nm. Die Debyelänge L_D beträgt nach Literaturangaben typisch 1 bis 10nm. Wie in Kap. 2.2.3 diskutiert wurde, bedeutet dies, daß die Leitfähigkeit unter Gas-einfluß stark von Korngrenzen beeinflusst wird, die in solchen nanokristallinen Sensorschichten einen großen Anteil des Volumens ausmachen.

Die aus den Leitfähigkeitsdaten (Abb. 4-29b) berechneten Sensorreaktionen auf 1000ppm H_2 (Abb. 4-29c) ergaben, daß etwa 100nm dicke Schichten die größten Empfindlichkeiten aufweisen. Für Quarzglas steigt der Sensoreffekt bis 100nm an, während für Tempax und AF45 die Daten stark streuen und oft klein sind, was auf Effekte durch diffundierte Elemente wie Na, Ba und B hinweist. Bei Schichtdicken ab 100nm ist die Diffusion durch Elektromigration abgeklungen, die Daten sind denen des Quarzglas ähnlich. Bei dünneren Sensoren, d. h. bei Schichtdicken kleiner oder gleich der Korngröße, ist der Korngreneinfluß geringer. Bei dünneren Schichten als 20nm dominiert schließlich der parallele Leitfähigkeitspfad der SnO_2 -Glas-Grenzschicht.

ungefähre Schichtdicke	2nm	4nm	10nm	20nm	40nm	100nm	200nm	400nm
Substrat								
Quarzglas, ohne H_2	1,4	1,7	2,4	3,7	1,3	2,9	2,3	3,7
Tempax, ohne H_2	4,6	5,0	5,2	5,0	5,9	4,6	6,8	9,1
AF 45, ohne H_2	2,5	2,6	2,4	3,1	2,7	7,7	5,5	3,5
Quarzglas, mit 1000ppm H_2	1,9	2,4	4,8	10	1,0	30	13	8,3
Tempax, mit 1000ppm H_2	5,0	4,5	6,8	7,5	8,9	18	89	91
AF 45, mit 1000ppm H_2	5,5	3,0	18	14	41	136	59	39

Tab. 4-14: Variation des Faktors f^* mit Substratart, Zinndioxid-Schicht-Dicke und Wasserstoff-Einfluß. Die SnO_2 -Dicken wurden aus der Beschichtungszeit und einer Rate von $0,7\text{nm s}^{-1}$ abgeschätzt

Diskussion der Grenzschicht

Für einen typischen Wert von f^* (Tab. 4-14) beträgt der Leitwert $G_{\text{Grenzfläche}}(450^\circ\text{C}, f^*=1) \approx 10^{-8} \Omega^{-1}$. Also resultiert eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma \approx 0,1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ für eine Dicke der leitfähigen Schicht von etwa 1nm, was im Einklang steht mit Ladungsträgerkonzentrationen N um 10^{17}cm^{-3} und Beweglichkeiten μ um 10Vs cm^{-2} , ähnlich wie bei einkristallinem SnO_2 [Fon 71]. Diese Ladungsträgerkonzentration ist um den Faktor 10^5 kleiner als die Barium-Konzentration, die unsere ARXPS-Messungen ergaben. Vergleicht man die berechnete Dicke mit der Dicke der Interdiffusionszone, die mit XPS-Messungen bestimmt wurde, ist zu beachten, daß der Ladungstransport an der Grenzfläche oder im Zinndioxid stattfindet, nicht im Glas. Gläser auf SiO_2 -Basis mit großem Barium-Anteil zeigen eine viel kleinere Leitfähigkeit als unsere Sensoren: Bei 600°C und 30 bis 50%_{mol} BaO beträgt die Leitfähigkeit σ durch bewegte Barium-Ionen nur etwa 10^{-8} bis $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [Evs 69]. Daher ist dieser Leitfähigkeitsanteil im Glassubstrat vernachlässigbar.

Für SnO_2 werden Leitfähigkeiten um $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ berichtet [Wei 93, Fon 71]. Die Grenzflächenleitfähigkeit durch die Unterlage von $10^{-8} \Omega^{-1}$ bedeutet, daß gesputterte SnO_2 -Dünnschichtsensoren mindestens eine Zinndioxid-Dicke von zwanzig Nanometern haben sollten. Erst dann dominiert die SnO_2 -Schicht und nicht die Grenzfläche zum Substrat die elektrische Leitfähigkeit des Sensors.

Eine mögliche Paralleleitfähigkeit durch die SnO-OH-OH_2 / Luft-Schicht muß man auch in Betracht ziehen. Allerdings ist nach Guckenberger et. al. [Guc 94] die Leitfähigkeit eines geordneten Wasserfilms auf Glimmer in der Größenordnung von $10^{-12} \Omega^{-1}$ bei der schlecht definierten STM-Geometrie. Die Leitfähigkeit der auf unseren Zinndioxid-Sensorschichten gefundenen H_2O -Oberflächenbedeckung ist also wesentlich kleiner als die Leitfähigkeit der SnO_2 -Schichten und in den meisten Fällen vernachlässigbar. Sie ist auch kleiner als die der Glas- SnO_2 -Grenzschicht, die bei nicht zu dünnen Schichten und nicht zu hohen Temperaturen schon vernachlässigt wird.

4.3.2 Ergebnisse in Abhängigkeit von Dotierstoffen

Abb. 4-30 stellt die Temperaturabhängigkeit des Widerstands verschieden dotierter 200nm dicker Sensorschichten auf AF45 dar, mit und ohne 1000ppm H₂ in der angefeuchteten synthetischen Luft, sowie die Widerstandsänderungen bei Zugabe von 1000ppm Wasserstoff. Die R(T,G)-Kurven wurden bei fallender Temperatur mit 100 K h⁻¹ registriert.

Aufgrund der durch die Dotierung veränderten R(T)-Verläufe (Abb. 4-30a) zeigt der Pt-dotierte Sensor bei tiefen und der Ag-dotierte Sensor bei hohen Temperaturen erhöhte Empfindlichkeiten (Abb. 4-30b) auf Wasserstoff. Dotierung findet bei den Substraten AF45 und Tempax

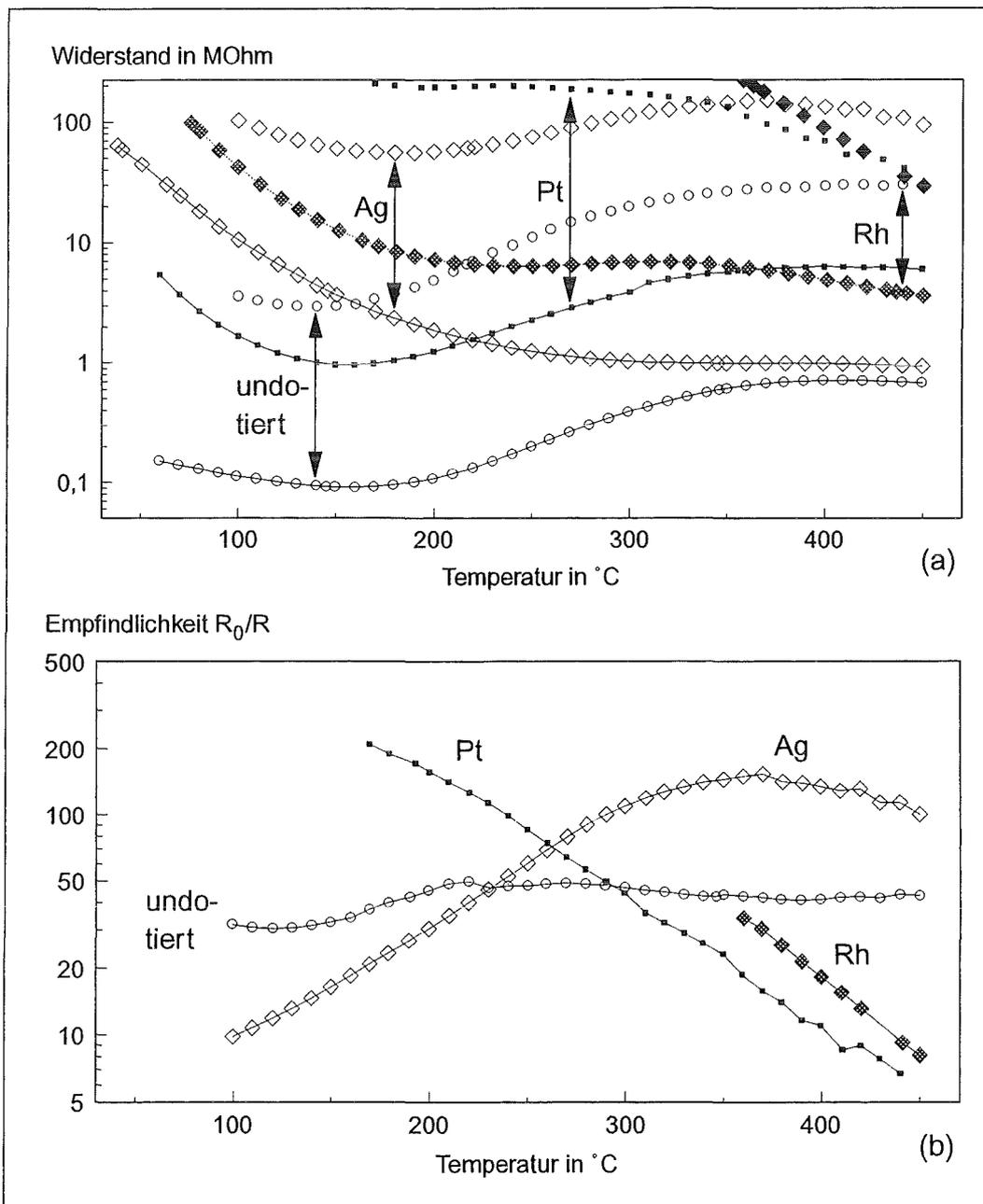


Abb. 4-30: Schichtwiderstand (a) in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierstoffen, R mit (durchgezogene Linie und Symbole) und R₀ ohne (nur Symbole) 1000ppm Wasserstoff in der angefeuchteten synthetischen Luft; resultierende Gasempfindlichkeit R₀/R (b)

auch durch ins SnO_2 diffundierte Elemente wie Na, Ba und B statt, siehe auch Abb. 4-29. Der Rh-dotierte Sensor hatte in Vierstreifen-Geometrie einen zu großen Widerstandswert, so daß in Abb. 4-30 die Werte in Zweistreifenanordnung angegeben ist. Die Meßkurven in Abb. 4-30 zeigen Einflüsse der Dotierstoffe, allerdings sind deren genauen Verteilungen nicht bekannt, so daß Vergleiche mit der Literatur schwierig sind.

Aus der Literatur sind folgende Einflüsse von Edelmetall-Volumendotierungen im Hinblick auf den Wasserstoffnachweis bekannt: Für undotiertes Zinndioxid und dotiert mit 2,0% Rh, 0,5% Ag und 0,5% Pt erhielt Yamazoe die Werte 37 (420K), 11 (420K), 666 (370K) bzw. 3600 (300K) für die Größe des maximalen Sensorsignals bei 0,08% H_2 bei der Temperatur T_{max} mit maximaler Empfindlichkeit (in Klammern angegeben) [Yam 83]. Allerdings ist nicht angegeben, wie sich die Dotierstoffkonzentrationen im Volumen der gesinterten Dickschichtsensoren verteilen und in welchem Ionisationszustand sie vorliegen. In der vorliegenden Arbeit wurden mit 0,5% Rh, 0,5% Pt und 2,0% Ag dotierte Targets zum Magnetron-Sputtern verwendet, siehe auch Tabellen 3-2, 3-8 und 3-9. Da die Widerstände vieler Sensoren unterhalb von 200 - 300°C den Meßbereich überschreiten, kann bei solch tiefen Temperaturen nicht in jedem Fall gemessen werden. Nach Geiger beruht die Wirkung von Edelmetallen auf deren katalytischer Aktivität [Gei 92]. Der Effekt von Pd-Dotierung ist stark abhängig vom Oxidationszustand und der Art der Verteilung; bei 520K wird eine Empfindlichkeit auf 1,5% H_2 von 140 gegenüber 55 bei 470K an einem undotierten Sensor gemessen.

4.3.3 Sensorsignal unter Einfluß oxidierender Gase

Während in Gegenwart von Wasserstoff, dem am stärksten reduzierenden Prüfgas, der Schichtwiderstand abnimmt, tritt bei oxidierenden Gasen wie Stickstoffdioxid genau der umgekehrte Effekt auf, d. h. der Sensorwiderstand nimmt zu. Dieser NO_2 -Effekt ist beispielhaft in Abb. 4-31 gezeigt. Ähnliche Ergebnisse sind auch in der Literatur bekannt. NO_2 als Elektronenakzeptor zieht Leitungselektronen von der SnO_2 -Oberfläche und von Korngrenzen ab, so daß der Widerstand ansteigt [Gei 92]. Unter Einfluß des oxidierenden Gases werden auch die Gleichgewichte der Volumenreaktionen in die andere Richtung als unter reduzierenden Bedingungen verschoben.

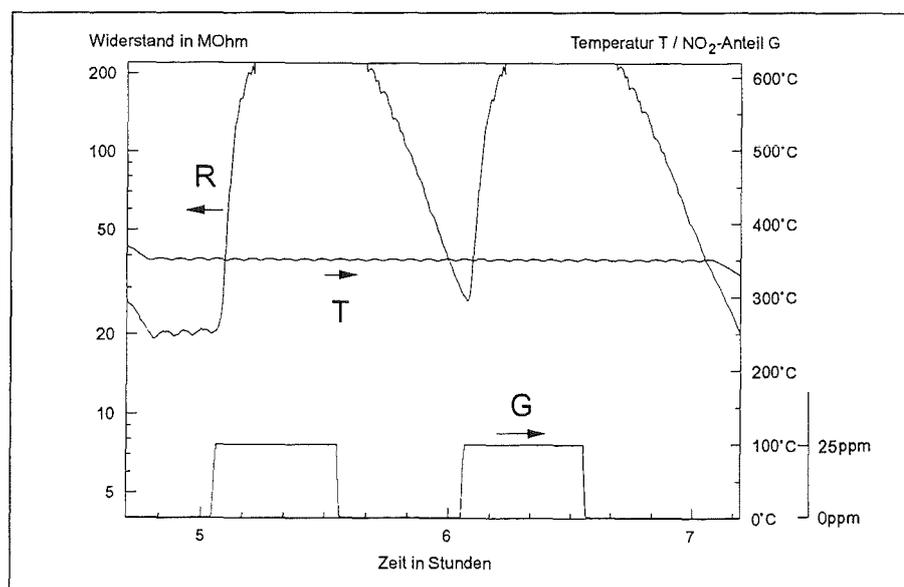
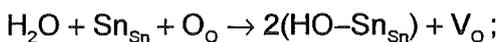
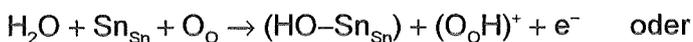


Abb. 4-31: Sensorsignal bei Einleitung von 25ppm NO_2 in trockener synthetischer Luft

Die Messungen mit NO_2 mußten an trockener synthetischer Luft durchgeführt werden, da aufgrund des Meßaufbaus (Abb. 3-14) das gesamte Prüfgas zur Befeuchtung durch eine Waschflasche mit Wasser geführt wird, wo das NO_2 ausgewaschen würde.

4.3.4 Ergebnisse in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck

Abb. 4-32 zeigt die Sensorleitfähigkeit mit 1000ppm und ohne Wasserstoff, sowohl in trockener als auch in angefeuchteter Luft. In beiden Fällen wurde ein gesamter Meßzyklus (Abb. 4-27) in trockener bzw. feuchter synthetischer Luft durchfahren, einschließlich der anfänglichen Temperung. Auch an den Messungen in Abb. 4-33 ist zu erkennen, daß sowohl mit als auch ohne Wasserstoff der Sensorwiderstand in feuchter Luft um einen Faktor 2 bis 3 kleiner ist als an trockener Luft. In trockener Atmosphäre zeigt der Sensor größere Drift, in feuchter Atmosphäre sind die Verhältnisse stationär aufgrund der SnO-OH-OH_2 -Schicht. Die Zunahme der Leitfähigkeit von SnO_2 -Proben aufgrund von Dissoziations- und Reduktionsprozessen ist bekannt [Koh 89], so reagiert Wasser unter Bildung zweier Typen von OH-Gruppen, entweder an Gittersauerstoff gebundene H-Atome oder an Gitterzinn gebundene OH-Gruppen:



diffundiert die Sauerstoff-Fehlstelle im zweiten Fall ins Volumen, so kann sie als Donator wirken [Koh 89]. Beide Prozesse erhöhen die Leitfähigkeit.

Die Veränderung der Konzentration freier Ladungsträger an der Oberfläche infolge der Ausbildung bzw. Rückbildung von OH^- -Gruppen hat der Literatur zufolge an "sauberen" Proben den umgekehrten Effekt, daß Leitungselektronen abgezogen werden und deshalb der Widerstand zunimmt. Infolge der H_2O -Doppelschicht tritt aber bei unseren Proben der oben genannte Effekt auf.

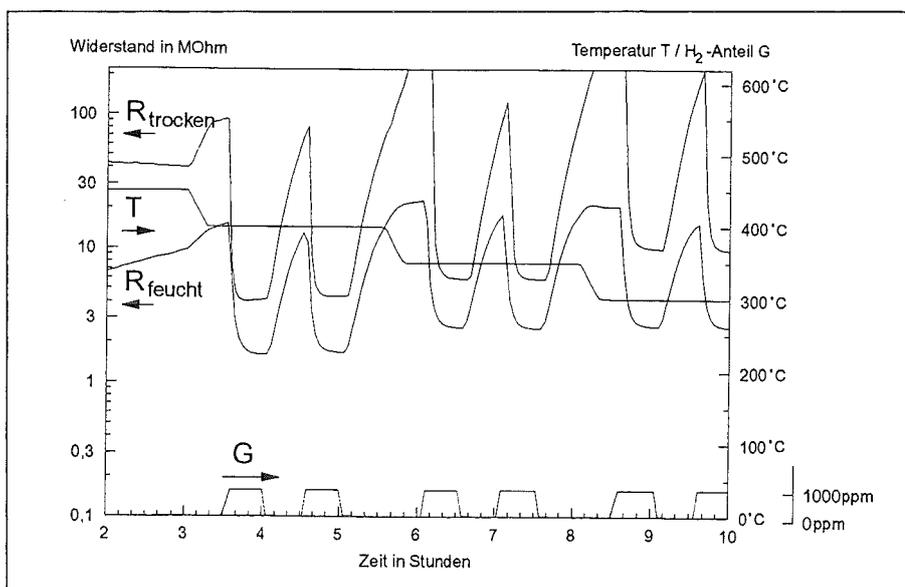


Abb. 4-32: Sensorsignal bei Einfluß von 0/1000ppm H_2 , sowohl bei einem vollständigen Meßzyklus in trockener als auch in angefeuchteter synthetischer Luft

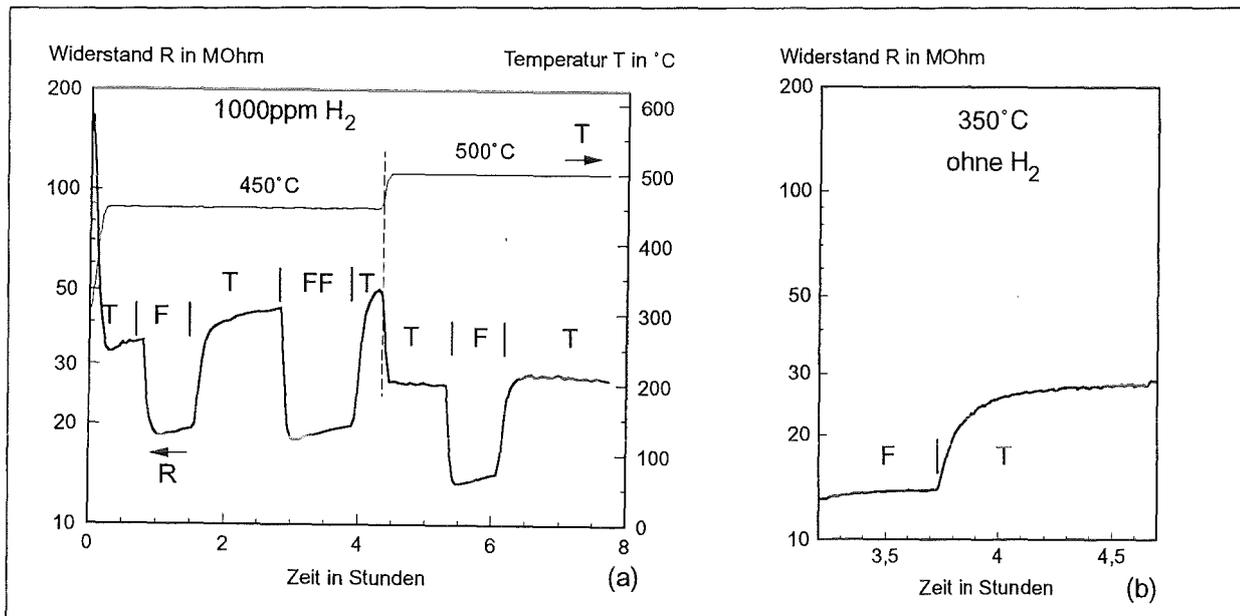


Abb. 4-33: Sensorsignal in trockener ("T") und in angefeuchteter ("F" 50%, "FF" 100% rel. Feuchte bei 20°C) synthetischer Luft, mit 1000ppm H_2 (a), ohne H_2 (b)

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, sowohl den chemischen Aufbau der sensorisch aktiven Bereiche von Gas-Sensoren auf der Basis von Zinndioxid zu untersuchen, als auch die elektrische Leitfähigkeit der Sensoren als Ausgangssignal. Hierzu wurden experimentelle Anordnungen aufgebaut und Rechnersteuerungen erstellt.

Die vollständigen Sensorsysteme wurden von mir durchgehend mit einer Technologie, dem Magnetron-Sputtern, hergestellt. Zuerst wurden die Glassubstrate durch Ionenbeschuss in einem Plasma gereinigt. Ausgehend von reinem und dotiertem SnO_2 wurde dann in einem Argon/Sauerstoff-Plasma Zinndioxid abgeschieden. Die elektrischen Kontakte aus Gold mit Titanitrid als Haftvermittler wurden ebenfalls durch Plasma-Aufstäuben aufgebracht. Der Kontaktaufbau wurde durch die Modellierung von ARXPS-Daten bestimmt und mit abtragenden Verfahren bestätigt.

Die Grenze zur Unterlage ist, wie auch die äußere Grenzfläche als Angriffspunkt der Atmosphäre am Halbleiter, bei dünnen Sensorschichten wesentlich und beeinflusst stark die Gesamtleitfähigkeit. Es konnte gezeigt werden, daß die Diffusion aus dem Substrat in die Grenzschicht zum SnO_2 verantwortlich für diesen Einfluß des Substrats ist. Die Grenzschicht stellt einen parallelen Leitfähigkeitspfad dar, der den Effekt der Einwirkung von Gasen auf die Sensorleitfähigkeit verringert. Diese Ergebnisse wurden auch in drei Konferenzbeiträgen und zwei Veröffentlichungen zusammengefaßt [Mic 94, Mic 95].

Als wichtiges Ergebnis der ARXPS-Analyse realer SnO_2 -Oberflächen, unter Verwendung eines neu entwickelten ARXPS-Probenhalters, wurde nachgewiesen, daß das SnO_2 als amphoterer Oxid oberflächlich OH-Gruppen und chemisorbiertes Wasser anlagert. Diese SnO-OH-Schicht mit mindestens einer Monolage geordnetem H_2O bleibt selbst im Hochvakuum und bei 400°C , sowie unter "in situ"-Gasbeladung, im wesentlichen erhalten. Die gesamten sensorischen Prozesse beinhalten somit als ersten Schritt immer die Wechselwirkung mit dieser Schicht oder zumindest die Diffusion hindurch. Oberflächliche OH-Gruppen sind auch wichtig für die Katalyse und den Nachweis von Verbindungen wie CH_4 oder Alkohol.

Die Materialien und Herstellungsparameter für gesputterte Zinndioxid-Sensorsysteme wurden optimiert. Als am besten geeignetes Substrat stellte sich Quarzglas heraus, da hier die Grenzfläche das Sensorsignal am geringsten beeinflusst. Trotz des großen Unterschieds in der thermischen Ausdehnung kommt es bei bis zu $1\mu\text{m}$ dicken SnO_2 -Schichten zu keiner makroskopischen Rißbildung. Mit einer Haftvermittlerschicht aus Titanitrid sind die elektrischen Kontakte aus Gold ohmsch und thermisch stabil bis 600°C . Dies ist unter anderem auf eine identifizierte TiO_xN_y -Grenzflächenverbindung zurückzuführen. Die Dicke des Zinndioxid wurde im Hinblick auf Leitfähigkeit und Wasserstoff-Empfindlichkeit optimiert, wobei Filme von etwa 100nm Dicke am empfindlichsten sind. Bei noch geringeren Schichtdicken werden die Einflüsse eindiffundierter Elemente und die Parallelleitfähigkeit aufgrund des Substrats zu groß, und der Schichtwiderstand ist außerhalb einfacher zugänglicher Meßbereiche.

Zur weiteren Optimierung magnetrongesputterter SnO_2 -Sensorschichten sind zusätzliche systematische Untersuchungen nötig. Die Funktionsfähigkeit der Schichtsysteme als Sensoren für H_2 und NO_2 und die Eignung der angewandten Verfahren zur Charakterisierung solcher Systeme konnten nachgewiesen werden.

Literaturverzeichnis

- Aei 72** AEI Handbuch ES 200B (1972)
- Age 77** V. T. Agekyan: *Spectroscopic properties of semiconductor crystals with direct forbidden energy gap*, Phys. Stat. Sol. (a) 43 (1977), 11 - 42
- Alt 94** P. Althainz, A. Dahlke, J. Goschnick, H. J. Ache: *Low temperature deposition of glass membranes for gas sensors*, Thin Solid Films 241 (1994), 344 - 347
- And 81** H. H. Andersen, H. L. Bay, in: *Sputtering by particle bombardment I: Physical sputtering of single-element solids*, Ed. R. Behrisch (1981), Springer, Berlin, Heidelberg, New York
- Ans 67** D'Ans, Lax: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3. Auflage (1967), Springer, Berlin, Heidelberg, New York
- Ans 77** R. O. Ansell, T. Dickinson, A. F. Povey, P. M. A. Sherwood: *X-ray photoelectron spectroscopic studies of tin electrodes after polarization in sodium hydroxide solution*, J. Electrochem. Soc. 124 (1977), 1360 - 1364; R. O. Ansell, T. Dickinson, A. F. Povey, P. M. A. Sherwood: *Quantitative use of the angular variation technique in studies of tin by x-ray photoelectron spectroscopy*, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 11 (1977), 301 - 313
- Ant 84** M. T. Anthony, M. P. Seah: *XPS: Energy calibration of electron spectrometers, Teil 1 und 2*, Surf. Interf. Anal. 6 (1984), 95 - 106 und 107 - 115
- Asb 87** D. A. Asbury, G. B. Hoflund: *A surface study of the oxidation of polycrystalline tin*, J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987), 1132 - 1135
- ASTM** American Society for Testing and Materials: *ASTM-XRD-Datei*
- Bad 86** S. Badrinarayanan, S. Sinha, A. P. B. Sinha: *Evidence for a solid state reaction at the a-Si-SnO_x interface: An X-ray photoelectron spectroscopy study*, Thin Solid Films 144 (1986), 133 - 137
- Ber 81** P. Bergveld: *The operation of an ISFET as an electronic device*, Sens. Act. 1 (1981), 17 - 29
- Ber 93** R. Bertoncello, A. Glisenti, G. Granozzi, G. Battaglin, F. Caccavale, E. Cattaruzza, P. Mazzoldi: *Chemical interactions in titanium- and tungsten-implanted fused silica*, J. Non-Cryst. Solids 162 (1993), 205 - 216
- Boe 84** D. K. G. de Boer, C. Haas, G. A. Sawatzky: *Exciton satellites in photoelectron spectra*, Phys. Rev. B 29 (1984), 4401 - 4419
- Bog 64** W. E. Boggs, R. H. Kachik, G. E. Pellissier: *The effect of crystallographic orientation on the oxidation of tin*, J. Electrochem. Soc. 111 (1964), 636 - 646
- Bre 86** T. Breitfeld, A. Darlinski: *Computer systems for measuring and analyzing of ARXPS-data*, KfK-Primärbericht (1986)
- Bri 90** D. Briggs, M. P. Seah: *Practical surface analysis, V. 1: Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*, 2nd edition (1990), Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore; Salle, Frankfurt/Main; Sauerländer, Aarau, Frankfurt/Main
- Cad 78** P. Cadman, G. Gossedge, J. D. Scott: *The determination of the photoelectron escape depths in polymers and other materials*, J. Electr. Spectrosc. Rel. Phen. 13 (1978), 1 - 6
- Cap 81** T. W. Capehart, S. C. Chang: *The interaction of tin oxide films with O₂, H₂, NO, and H₂S*, J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981), 393 - 397
- Car 90** A. Camera, P. Mazzoldi, A. Boscolo-Boscoletto, F. Caccavale, R. Bertoncello, G. Granozzi, I. Spagnol, G. Battaglin: *On the formation of silicon oxynitride by ion implantation in fused silica*, J. Non-Cryst. Solids 125 (1990), 293 - 301

- Cha 79** Shih-Chia Chang: *Thin-film semiconductor NO_x sensor*, IEEE Trans. on Electron Dev. ED-26 (1979), 1875 - 1880
- Cha 95** A. K. Chaddha, J. D. Parsons, G. B. Kruaval: *Thermally stable, low specific resistance ($1.30 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$) TiC ohmic contacts to n-type 6H α -SiC*, Appl. Phys. Lett. 66 (1995), 760 - 762
- Che 86** Wang Chengyu, Zhou Xuelu: *Influence of Ba²⁺ diffusion behavior on alkali resistance of silicate glasses*, Collected papers, XIV Intl. Congr. on Glass Neu Delhi (1986), 385 - 390
- Che 87** Wang Chengyu, Zhou Xuelu: *Diffusion of zinc, cadmium, strontium, lead, barium divalent cations in silicate glasses*, Glastechn. Ber. 60 (1987), 324 - 327
- Che 93** P. J. Chen, M. L. Colaianni, J. T. Yates Jr., M. Arbab: *Thermal properties of the Sn / SiO₂ interface as studied by surface spectroscopies*, J. Non-Cryst. Solids 155 (1993), 131 - 140
- Cho 69** H. Chon, J. Pajares: *Hall effect studies of oxygen chemisorption on zinc oxide*, J. Catal. 14 (1969), 257 - 260
- Cho 83** K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya: *Transparent conductors - a status review*, Thin Solid Films 102 (1983), 1 - 46
- Cho 91** W. J. Choyke, G. Pensl: *Siliziumkarbid - Halbleiter für die neunziger Jahre*, Phys. Bl. 47 (1991), 212 - 214
- Chu 92** Wan-Young Chung, Duk-Donk Lee, Byung-Ki Sohn: *Effects of added TiO₂ on the characteristics of SnO₂-based thick film gas sensors*, Thin Solid Films 211 (1992), 304 - 310
- Col 77** L. Colombin, A. Jelli, J. Riga, J. J. Pireaux, J. Verbist: *Penetration depth of tin in float glass*, J. Non-Cryst. Solids 24 (1977), 253 - 258
- Cox 82** P. A. Cox, R. G. Edgell, C. Harding, W. R. Patterson, P. J. Tavener: *Surface properties of antimony doped tin (IV) oxide: A study by electron spectroscopy*, Surf. Sci. 123 (1982), 179 - 203
- Cox 84** D. F. Cox, G. B. Hoflund, H. A. Laitinen: *A study of the dehydration of tin oxide surface layers*, Appl. Surf. Sci. 20 (1984), 30 - 38
- Dar 87** A. Darlinski, J. Halbritter: *On the identification of interface oxides and interface serration by ARXPS*, Fresenius J. Anal. Chem. 329 (1987), 266 - 271
- Daz 94** Wang Dazhi, Wen Shulin, Chen Jun, Zhang Suyuan, Li Fangqing: *Microstructure of SnO₂*, Phys. Rev. B 49 (1994), 14282 - 14285
- Dem 92** V. Demame, A. Grisel, R. Sanjinés, D. Rosenfeld, F. Lévy: *Electrical transport properties of thin polycrystalline SnO₂ film sensors*, Sens. Act. B 7 (1992), 704 - 708
- Dem 93** V. Demame, A. Grisel: *A new SnO₂ low temperature deposition technique for integrated gas sensors*, Sens. Act. B 15 - 16 (1993), 63 - 67
- Des 90** E. Desimoni, G. I. Casella, A. Morone, A. M. Salvi: *XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces*, Surf. Interf. Anal. 15 (1990), 627 - 634
- Des 92** E. Desimoni, G. I. Casella, T. R. I. Cataldi, A. M. Salvi: *Remarks on the surface characterization of carbon fibres*, Surf. Interf. Anal. 18 (1992), 623 - 630
- Des 94** Deutsche Spezialglas AG (DESAG), 31073 Grünenplan: *Persönliche Mitteilung* (1994)
- Don 70** S. Doniach, M. Šunjić: *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*, J. Phys. C: Solid State Phys. 3 (1970), 285 - 291
- Ebe 93** U. Eberl: *Siliziumkarbid und Diamant-Elektronik bei 600°C*, Phys. Bl. 49 (1993), 868 - 868
- Eno 93** H. Enoki, T. Nakajima, J. Echigoya: *Electrical and optical properties of ZnO-doped CdO - SnO₂ films prepared by R.F. sputtering*, Phys. Stat. Sol. (a) 137 (1993), 135 - 143

- Eri 88** J. W. Erickson, T. B. Fryberger, S. Semancik: *Metal/semiconductor interfaces on SnO₂ (110)*, J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988), 1593 - 1598
- Ert 85** G. Ertl, J. Küppers: *Low energy electrons and surface chemistry* (1985), VCH, Weinheim, Deerfield Beach FL
- Eva 64** R. C. Evans: *An introduction to crystal chemistry* (1964), Cambridge Univ. Press, Cambridge
- Eva 78** S. Evans, R. G. Pritchard, J. M. Thomas: *Relative differential subshell photoionisation cross-sections (MgK α) from lithium to uranium*, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 14 (1978), 341 - 358
- Evs 69** K. K. Evstrop'ev, V. A. Khar'yuzov: *The nature of electrical conductance in alkali-free barium silicate glasses*, J. Appl. Chem. USSR 39 (1969), 2219 - 2220
- Fan 89** C. S. Fang, F. M. Pan, W. S. Tse, S. R. Homg: *Photoemission studies of ion bombardment effect on SnO₂ surfaces*, Surf. Sci. 211/212 (1989), 279 - 288
- Fon 71** C. G. Fonstad, R. H. Rediker: *Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals*, J. Appl. Phys. 42 (1971), 2911 - 2918
- Fre 80** E. de Frésart, J. Darville, J. M. Gilles: *Surface reconstructions of the SnO₂ (100) face*, Solid State Commun. 37 (1980), 13 - 17
- Fri 75** G. H. Frischat: *Diffusion and defect monograph series No. 3/4: Ionic diffusion in oxide glasses* (1975), Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Bay Village, OH
- Fri 94** G. H. Frischat: *Persönliche Mitteilung* (1994)
- Gag 94** G. Gaggiotti, A. Galdikas, S. Kaciulis, G. Mattogno, A. Šetkus: *Surface chemistry of tin oxide based gas sensors*, J. Appl. Phys. 76 (1994), 4467 - 4471
- Gei 91** J. F. Geiger, P. Beckmann, K. D. Schierbaum, W. Göpel: *Interaction of Pd-overlayers with SnO₂: comparative XPS, SIMS, and SNMS studies*, Fres. J. Anal. Chem 341 (1991), 25 - 30
- Gei 92** J. F. Geiger: *Chemische Sensoren auf der Basis von Pd dotiertem SnO₂: Vergleichende grenzflächenspektroskopische und elektrische Messungen*, Dissertation, Tübingen (1992)
- Ger 94** J. Gerblinger, U. Lampe, H. Meixner, I. V. Perczel, J. Giber: *Cross-sensitivity of various doped strontium titanate films to CO, CO₂, H₂, H₂O and CH₄*, Sens. Act. B 18 - 19 (1994), 529 - 534
- Gib 94** J. Giber, I. V. Perczel, J. Gerblinger, U. Lampe, M. Fleischer: *Coadsorption and cross sensitivity on high temperature semiconducting metal oxides: water effect on the coadsorption process*, Sens. Act. B 18 - 19 (1994), 113 - 118
- Gie 67** E. W. Giesekke, H. S. Gutowsky, P. Kirkov, H. A. Laitinen: *A proton magnetic resonance and electron diffraction study of the thermal decomposition of tin (IV) hydroxides*, Inorgan. Chem. 6 (1967), 1294 - 1297
- Gle 92** H. Gleiter: *Diffusion in nanostructured metals*, phys. stat. sol. (b) 172 (1992), 41 - 51
- GME** Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, System-Nummern 46 Sn (C1, 1972), (C2, 1975), 15 Si (B, 1959), 61 Ag (B1, 1971), 68 Pt (C, 1940), 64 Rh (1938), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße
- Gon 92** U. Gonser, F. E. Fujita: *Nanocrystalline versus nanoamorphous materials*, phys. stat. sol. (b) 172 (1992), 13 - 17
- Göp 80** W. Göpel, U. Lampe: *Influence of defects on the electronic structure of zinc oxide surfaces*, Phys. Rev. B 22 (1980), 6447 - 6462; W. Göpel: *Charge transfer reactions on semiconductor surfaces*, in: Festkörperprobleme XX (1980), 177 - 227, Vieweg, Braunschweig
- Göp 83** W. Göpel, G. Rocker, R. Feierabend: *Intrinsic defects of TiO₂(110): Interaction with chemisorbed O₂, H₂, CO, and CO₂*, Phys. Rev. B 28 (1983), 3427 - 3438

- Göp 84** W. Göpel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schäfer, G. Rocker: *Surface defects of TiO₂(110): A combined XPS, XAES and ELS study*, Surf. Sci. 139 (1984), 333 - 346
- Göp 85** W. Göpel: *Chemisorption and charge transfer at ionic semiconductor surfaces: Implications in designing gas sensors*, Prog. in Surf. Science 20 (1985), 9 - 103
- Göp 88** W. Göpel, U. Kimer, H. D. Wiemhöfer, G. Rocker: *Surface and bulk properties of TiO₂ in relation to sensor applications*, Solid State Ionics 28 - 30 (1988), 1423 - 1430
- Gor 94** G. Gordillo, L. C. Moreno, W. de la Cruz, P. Teheran: *Preparation and characterization of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis from SnCl₂ and SnCl₄ precursors*, Thin Solid Films 252 (1994), 61 - 66
- GRI** E. Grimsehl: *Lehrbuch der Physik*, B. G. Teubner, Leipzig (1988)
- Gri 90** J. Grimblot, P. Alnot, R. J. Behm, C. R. Brundle: *XPS investigation of low-temperature adsorption and thermal desorption of N₂O on Ag (111)*, J. Electron Spectr. Rel. Phen. 52 (1990), 175 - 183
- Gro 92** T. Gross, M. Ramm, H. Sonntag, W. Unger, H. M. Weijers, E. H. Adem: *An XPS analysis of different SiO₂ modifications employing a C1s as well as an Au 4f_{7/2} static charge reference*, Surf. Interf. Anal. 18 (1992), 59 - 64
- Gru 73** P. A. Grutsch, M. V. Zeller, T. P. Fehlner, *Photoelectron Spectroscopy of Tin Compounds*, Inorgan. Chem. 12 (1973), 1431 - 1433
- Gru 77** M. Grundner: *Oberflächenuntersuchungen an Niob für supraleitende Resonatoren mittels der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und der Auger-Elektronenspektroskopie*, Dissertation, Karlsruhe (1977) und KfK-Bericht 2565
- Gru 80** M. Grundner, J. Halbritter: *On surface coatings and secondary yield of Nb₃Sn and Nb*, J. Appl. Phys. 51 (1980), 5396 - 5405; M. Grundner, J. Halbritter: *XPS and AES studies on oxide growth and oxide coatings on niobium*, J. Appl. Phys. 51 (1980), 397 - 405; M. Grundner, J. Halbritter: *XPS and AES studies on oxide growth and oxide coatings on niobium*, J. Appl. Phys. 51 (1980), 397 - 405
- Guc 94** R. Guckenberger, M. Heim, G. Cevc, H. F. Knapp, W. Wiegräbe, A. Hillebrand: *Scanning tunneling microscopy of insulators and biological specimens based on lateral conductivity of ultrathin water films*, Science 266 (1994), 1538 - 1540
- Gus 93** G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa, G. Mattogno: *Microstructure and electrical properties of MgAl₂O₄ thin films for humidity sensing*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993), 743 - 750
- Gut 93** F. J. Gutiérrez, L. Arés, J. I. Robla, J. M. Getino, M. C. Horrillo, I. Sayago, J. A. de Agapito: *Hall coefficient measurements for SnO₂ doped sensors, as a function of temperature and atmosphere*, Sens. Act. B 15-16 (1993), 98 - 104
- Hae 87** R. A. Haefel: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie: Beschichtung von Oberflächen, Oberflächenmodifikation durch Teilchen und Quanten* (1987), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo
- Hak 83** H. Haken, H. C. Wolf: *Atom- und Quantenphysik*, 2. Auflage (1983), Springer, Berlin, Heidelberg, New York
- Hal 84** J. Halbritter: *On changes of secondary electron emission by resonant tunneling via adsorbates*, Journal de Physique, C2 (1984), C2-315 - C2-317
- Hal 85** J. Halbritter: *On contamination on electrode surfaces and electric field limitations*, IEEE Transactions on Electrical Insulation EI-20 (1985), 671 - 681
- Hal 88** J. Halbritter, H. Leiste, H.-J. Mathes, P. Walk: *Quantitative photo electron spectroscopy of metallic compounds*, Solid State Commun. 68 (1988), 1061 - 1064

- Hal 91** J. Halbritter, H. Leiste, H. J. Mathes, P. Walk: *ARXPS-studies of nucleation and make-up of sputtered TiN-layers*, Fresenius J. Anal. Chem. 341 (1991), 320 - 324
- Hal 95** J. Halbritter: *Persönliche Mitteilung* (1995)
- Has 73** K. Hasselbach, G. Murken, M. Trömel: *Mössbauer-Messungen an Sn₂O₃*, Z. anorg. allg. Chem. 397 (1973), 127 - 130
- Hau 52** K. Hauße, H. J. Engell: *Zum Mechanismus der Chemisorption vom Standpunkt der Fehlordnungstheorie*, Z. Elektrochem. 56 (1952), 366 - 373
- Haz 86** L. B. Hazell, I. S. Brown, F. Freisinger: *A model for determining the composition of layer structured samples using XPS electron take-off angle experiments*, Surf. Interf. Anal. 8 (1986), 25 - 31
- Hel 95** G. Held, D. Menzel: *Structural isotope effect in water bilayers adsorbed on Ru(001)*, Phys. Rev. Lett. 74 (1995), 4221 - 4224; G. Held, D. Menzel: *Isotope effects in structure and kinetics of water adsorbates on Ru(001)*, Surf. Sci. 327 (1995), 301 - 320
- Hen 53** N. F. M. Henry, H. Lipson, W. A. Wooster: *The interpretation of x-ray diffraction photographs* (1953), McMillan and Co., Ltd., London
- Hen 91** M. Henzler, W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers* (1991), B. G. Teubner, Stuttgart
- Hie 91** T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk: *Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr)oxides*, Colloids and Surf. 59 (1991), 7 - 25
- Hil 92** G. Hilz: *Zum Einfluß innerer Grenzflächen auf Aufbau und Eigenschaften mehrphasiger Hartstoffschichten*, Dissertation, Karlsruhe (1992)
- Hin 93** T. Hino, Y. Makabe, Y. Hirohata, T. Yamashina: *Surface roughness of Mo films prepared by magnetron sputtering*, Thin Solid Films 229 (1993), 201 - 206
- Hof 89** G. B. Hoflund, A. L. Grogan, D. A. Asbury, D. R. Schryer: *A characterization study of a hydroxylated polycrystalline tin oxide surface*, Thin Solid Films 169 (1989), 69 - 77
- Hor 94** B. Hometz: *ARXPS-Analyse und Modellierung von Grenzschichten oxidiertes 6H-SiC-Einkristalle und nanokristalliner TiC/SiC-Proben*, Diplomarbeit, Karlsruhe (1994); B. Hometz: *Persönliche Mitteilung* (1994); B. Hometz, H.-J. Michel, J. Halbritter: *ARXPS-analysis and morphology of sputtered nanocrystalline TiC/SiC coatings*, Fres. Z. Anal. Chem. 349 (1994), 233 - 235; B. Hometz, H.-J. Michel, J. Halbritter: *ARXPS-studies of oxidation of 6H SiC single crystal (001) Si- and (00 $\bar{1}$) C-surfaces*, J. Mat. Res. 9 (1994), 3088 - 3094; B. Hometz, H.-J. Michel, J. Halbritter: *Oxidation and 6H SiC-SiO₂ interfaces*, J. Vac. Sci. Technol. (1995)
- Hsi 94** C. H. Hsieh, H. Jain, A. C. Miller, E. I. Kamitsos: *X-ray photoelectron spectroscopy of Al- and B-substituted sodium trisilicate glasses*, J. Non-Cryst. Solids 168 (1994), 247 - 257
- Hun 87** S. Hunklinger: *Notizen zur Vorlesung "Festkörperphysik"*, Wintersemester 1987/88, Universität Heidelberg
- Iba 91** H. Ibach, H. Lüth: *Solid-State Physics*, 3. Auflage (1991), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- Ipp 90** M. Ippommatsu, H. Sasaki, H. Yanagida: *Sensing mechanism of SnO₂ gas sensors*, J. Mat. Sci. 25 (1990), 259 - 262
- Ipp 91** M. Ippommatsu, H. Ohnishi, H. Sasaki, T. Matsumoto: *Study on the sensing mechanism of tin oxide flammable gas sensors using the Hall effect*, J. Appl. Phys. 69 (1991), 8368 - 8374
- Isl 90** M. H. Islam, C. A. Hogarth, F. Jahan: *Electrical and X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) studies on co-evaporated SiO/SnO₂ thin films*, J. Mat. Sci. 25 (1990), 1007 - 1012
- Jab 84** A. Jablonski, H. Ebel: *Effects of elastic photoelectron collisions in quantitative XPS*, Surf. Interf. Anal. 6 (1984), 21

- Jar 76** Z. M. Jarzebski, J. P. Marton: *Physical properties of SnO₂ materials: Preparation and defects structure, Electrical properties, Optical properties*, J. Electrochem. Soc. 123 (1976), 199C - 205C, 299C - 310C, 333C - 346C
- Jie 90** Luo Jie, Xu Chao: *XPS examination of tin oxide on float glass surface*, J. Non-Cryst. Solids 119 (1990), 37 - 40
- Jou 93** W. Jouwsma: *Marketing and design in flow sensing*, Sens. Act. A 37-38 (1993), 274 - 279
- Jug 93** K. Jug, G. Geudtner, T. Bredow: *Theoretical investigations on adsorption at ion crystal surfaces*, J. Molec. Catalys. 82 (1993), 171 - 194
- Kai 72** H. Kaiser: *Zur Definition von Selektivität, Spezifität und Empfindlichkeit von Analysenverfahren*, Z. Anal. Chem. 260 (1972), 252 - 260
- Kit 73** C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik* (1973), R. Oldenbourg Verlag, München, Wien; John Wiley & Sons GmbH, Frankfurt
- Koh 89** D. Kohl: *Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices*, Sens. Act. 18 (1989), 71 - 113
- Kon 89** R. Konishi, K. Furukawa, C. Matsubara, H. Harada, H. Sasakura: *Adsorption of oxygen on SnOx thin film*, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989), 1288 - 1289
- Köv 95** L. Kövér, G. Moretti, Zs. Kovács, R. Sanjinés, I. Cserny, G. Margaritondo, J. Pálinkás, H. Adachi: *High resolution photoemission and Auger parameter studies of electronic structure of tin oxides*, J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1995), 1382 - 1388
- Kow 87** R. Kowalkowski: *Charakterisierung und Modifizierung von Metalloxid-Gassensoren: Vergleichende elektrische und spektroskopische Untersuchungen*, Dissertation, Tübingen (1987)
- Kra 75** M. O. Krause, J. G. Ferreira: *K x-ray emission spectra of Mg and Al*, J. Phys. B 8 (1975), 2007 - 2014
- Krö 56** F. A. Kröger, H. J. Vink, Solid State Phys. 3 (1956), 307
- Kus 74** R. A. Kushner, D. V. McCaughan, V. T. Murphy, J. A. Heilig: *Mobilization of sodium in SiO₂ films by ion bombardment*, Phys. Rev. B10 (1974), 2632 - 2641
- LAN** Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Bände III/7b1 (1975), III/7c (1984), III/7f (1983)*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York
- Lan 86** J. F. Lang, R. I. Masel: *An XPS study of nitric oxide, carbon monoxide and oxygen adsorption on Pt(210)*, Surf. Sci. 167 (1986), 261 - 270
- Lan 87** V. Lantto, P. Romppainen: *Electrical studies on the reactions of CO with different oxygen species on SnO₂ surfaces*, Surf. Sci. 192 (1987), 243 - 264
- Lan 88** V. Lantto, P. Romppainen, S. Leppävuori: *A study of the temperature dependence of the barrier energy in porous tin dioxide*, Sens. Act. 14 (1988), 149 - 163
- Lar 93** R. Larciprete, E. Borsella, P. De Padova, M. Fanfoni, M. Mangiantini, P. Perfetti: *ArF excimer laser deposited tin oxide films studied by "in situ" surface diagnostics and by synchrotron radiation induced UPS*, Appl. Surf. Sci. 69 (1993), 59 - 64
- Läu 71** K. Läger: *Über den Einfluß der Bindungsart und der Kristallstruktur auf das K $\alpha_{1,2}$ -Röntgenspektrum von Aluminium*, J. Phys. Chem. Solids 32 (1971), 609 - 622
- Lau 78** C. L. Lau, G. K. Wertheim: *Oxidation of tin: An Esca study*, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978), 622 - 624
- Lei 92** H. Leiste: *Persönliche Mitteilung, unveröffentlichte Resultate* (1992 - 1995)
- Lej 79** E. Leja, J. Korecki, K. Krop, K. Toll: *Phase composition of SnO_{2-x} thin films obtained by reactive D.C. sputtering*, Thin Solid Films 59 (1979), 147 - 155

- Leo 84** A. I. Leonov, Yu. P. Kostikov: *Application of X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) in studies of surface microphases in oxides*, Phys. Chem. Mech. Surfaces 2 (1984), 1400 - 1407
- Lev 76** K. Levsen: *Physikalische Methoden in der Chemie: ESCA*, Chemie in unserer Zeit (1976), 48 - 53
- Lev 84** E. I. Levin: *Percolation nonohmic conductivity of polycrystalline semiconductors*, Sov. Phys. Semicond. 18 (1984), 158 - 162
- Ley 92** Leybold-Heraeus, Hanau: *Typische Spektralanalyse eines Sputtertargets SnO₂ 99,9%* (1992)
- Lia 91** X. B. Liao, G. L. Kong, Y. X. Wang, H. D. Zheng, Q. Zhang: *Photoemission study on the SnO₂/P α-SiC_x:H interface*, J. Non-Cryst. Solids 137/138 (1991), 1091 - 1094
- Lin 77** A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, T. Kuwana: *X-ray photoelectron/Auger Electron spectroscopic studies of tin and indium metal foils and oxides*, Anal. Chem. 49 (1977), 1228 - 1235
- Lin 84** J. H. Linn, W. E. Swartz: *An XPS study of the water adsorption / desorption characteristics of transition metal oxide surfaces: Microelectronic implications*, Appl. Surf. Sci. 20 (1984), 154 - 166
- Lut 92** L. Lutterotti, P. Scardi, P. Maistrelli: *LS1 - A computer program for simultaneous refinement of material structure and microstructure*, J. Appl. Cryst. 25 (1992), 459 - 462
- Mad 89** M. H. Madhusudhana Reddy, S. R. Jawalekar, A. N. Chandorkar: *The effect of heat treatment on the structural properties of electron-beam-evaporated SnO₂ films*, Thin Solid Films 169 (1989), 117 - 126
- Mad 90** M. H. Madhusudhana Reddy, S. R. Jawalekar, A. N. Chandorkar: *Analogy between electrical and structural properties of electron-beam-deposited SnO₂*, Thin Solid Films 187 (1990), 171 - 178
- Mar 93a** L. G. Mar, P. Y. Timbrell, R. N. Lamb: *An XPS study of zinc oxide thin film growth on copper using zinc acetate as a precursor*, Thin Solid Films 223 (1993), 341 - 347
- Mar 93b** C. van der Marel: *Island model for angular resolved XPS*, Philips J. Res. (1993)
- Mat 88a** S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe: *Electronic interaction between metal additives and tin dioxide in tin dioxide-based gas sensors*, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988), 1798 - 1802
- Mat 88b** H.-J. Mathes: *Auswerteprogramme für XPS-Spektren und ARXPS-Messungen von gesputterten Hartstoffen*, Diplomarbeit, Karlsruhe (1988)
- Mca 87** J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, D. E. Williams: *Tin Dioxide Gas Sensors, Part 1*, J. Chem Soc., Far. Trans. 1, 83 (1987), 1323 - 1346
- Mcc 73** D. V. McCaughan, R. A. Kushner, V. T. Murphy: *Ion neutralization processes at insulator surfaces and consequent impurity migration effects in SiO₂ films*, Phys. Rev. Lett. 30 (1973), 614 - 617
- Mei 93** H. Meixner, J. Gerblinger, M. Fleischer: *Sensors for monitoring environmental pollution*, Sens. Act. B 15-16 (1993), 45 - 54
- Men 94** Li-jian Meng, M. P. dos Santos: *The effect of substrate temperature on the properties of sputtered tin oxide films*: Thin Solid Films 237 (1994), 112 - 117
- Men 95** Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH & Co KG, Braunschweig: *Persönliche Mitteilung* (1995)
- Mic 94** H.-J. Michel, H. Leiste, J. Halbritter: *Electrical characterization of PVD-deposited SnO₂ films for gas sensor application*, 5th Internat. Meeting on Chemical Sensors, Rom, 11. - 14. Juli 1994, Tagungsband S. 734 - 735; H.-J. Michel, H. Leiste, J. Halbritter: *ARXPS-Charakterisierungen an PVD-hergestellten SnO₂-Schichten*, 8. Arbeitstagung angewandte Oberflächenanalytik AOFA 8, Kaiserslautern, 5. - 8. September 1994, Beitragskurzfassungen P36 S. 129

- Mic 95** H.-J. Michel, H. Leiste, J. Halbritter: *Structural and electrical characterization of PVD-deposited SnO₂ films for gas sensor application*, Sens. Act. B 25 (1995), 568 - 572; H.-J. Michel, H. Leiste, E. Nold, J. Halbritter: *Interface studies on magnetron-sputtered SnO₂-films*, Fres. J. Anal. Chem. (1995), angenommen zur Veröffentlichung; H.-J. Michel, H. Leiste, J. Halbritter: *ARXPS an Grenzflächen in PVD-hergestellten SnO₂-Schichten*, 59. DPG-Tagung, Berlin, 20. - 24. März 1994, Beitragskurzfassungen DS 28.1 S. 961
- Mil 94** I. Milosev, B. Navinsek, H. H. Strehblow: *XPS in the study of high temperature oxidation of CrN and TiN hard coatings*, Poster 4th Intern. Conf. on Plasma and Surf. Engineering, 19. - 23. Sept. 1994, Garmisch-Partenkirchen
- Mor 71** S. R. Morrison: *Measurement of surface state energy levels of one-equivalent adsorbates on ZnO*, Surf. Sci. 27 (1971), 586 - 604
- Mor 73** W. E. Morgan, J. R. van Wazer: *Binding energy shifts in the X-ray photoelectron spectra of a series of related group IV-a compounds*, J. Phys. Chem. 77 (1973), 964 - 969
- Mor 87** S. R. Morrison: *Selectivity in semiconductor gas sensors*, Sens. Act. 12 (1987), 425 - 440
- Mul 87** I. S. Mulla, V. J. Rao, H. S. Soni, S. Badrinarayanan, A. P. B. Sinha: *Electron spectroscopic studies on films of SnO₂ and SnO₂:Sb*, Surf. Coat. Technol. 31 (1987), 77 - 88
- Mur 73** G. Murken, M. Trömel: *Über das bei der Disproportionierung von SnO entstehende Zinnoxid, Sn₂O₃*, Z. anorg. allg. Chem. 397 (1973), 117 - 126
- Mur 81** S. Muranaka, Y. Bando, T. Takada: *Preparation by reactive deposition and some physical properties of amorphous tin oxide films and crystalline SnO₂ films*, Thin Solid Films 86 (1981), 11 - 19
- Nal 93** R. F. Nalewajski, A. M. Köster, T. Bredow, K. Jug: *Charge sensitivity analysis of oxide catalysts: TiO₂ (110) and (100) surface model clusters and H₂O adsorption*, J. Molec. Catalys. 82 (1993), 407 - 423
- Nol 94** E. Nold: *Persönliche Mitteilung* (1994)
- Nüc 95** N. Nücker: *Persönliche Mitteilung* (1995)
- Oga 82** H. Ogawa, M. Nishikawa, A. Abe: *Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films*, J. Appl. Phys. 53 (1982), 4448 - 4455
- Orb 87** E. Orban de Xivry, J.-M. Streydio, G. Berote: *Chemical spray technology adapted to thin film semiconductor growth*, Mat. Sci. Monographs 38B (1987), 1709 - 1718
- Osh 92** S. Oshio, M. Yamamoto, J. Kuwata, T. Matsuoaka: *Interaction of reactively sputtered TaO_x thin films with In-Sn-O thin films and properties of TaO_x thin films*, J. Appl. Phys. 71 (1992), 3471 - 3478
- Pap 88** E. Paparazzo, G. Fierro, G. M. Ingo, N. Zacchetti: *XPS studies on the surface thermal modifications of tin oxides*, Surf. Interf. Anal. 12 (1988), 438 - 439
- Pau 58** L. J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of disks of arbitrary shape*, Philips Res. Repts 13 (1958), 1 - 9
- Ped 93** C. H. F. Peden, J. W. Rogers, N. D. Shinn, K. B. Kidd, K. L. Tsang: *Thermally grown Si₃N₄ thin films on Si(100): Surface and interfacial composition*, Phys. Rev. B47 (1993), 15622 - 15629
- Pel 93** E. L. Peltzer y Blancá, A. Svane, N. E. Christensen, C. O. Rodríguez, O. M. Cappannini, M. S. Moreno: *Calculated static and dynamic properties of β-Sn and Sn-O compounds*, Phys. Rev. B 48 (1993), 15712 - 15718
- PHI** Handbuch Phi 5600ci
- Pij 88** C. Pijolat, R. Lalauze: *Influence of adsorbed hydroxyl species on the electrical conductance of SnO₂*, Sens. Act. 14 (1988), 27 - 33

- Pir 91** G. Pirug, C. Ritke, H. P. Bonzel: *Adsorption of H₂O on Ru(001), Part I: Bilayer and clusters; Part II: Effect of coadsorbed alkali metals (Na, K, Cs)*, Surf. Sci. 241 (1991), 289 - 301; Surf. Sci. 257 (1991), 50 - 62
- Poi 93** G. E. Poirier, R. E. Cavicchi, S. Semancik: *Ultrathin heteroepitaxial SnO₂ films for use in gas sensors*, J. Vac. Sci. Technol. A11 (1993), 1392 - 1395
- Rei 76** R. F. Reilman, A. Msezane, S. T. Manson: *Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules*, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 8 (1976), 389 - 394
- Rep 95** G. Repphun, J. Halbritter: *Tunnel channels, charge transfer, and imaging mechanisms in scanning tunneling microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1995), 1693 - 1698
- Ret 94** F. Réti, M. Fleischer, H. Meixner, J. Giber: *Influence of water on the coadsorption of oxidizing and reducing gases on the β-Ga₂O₃ surface*, Sens. Act. B 18 - 19 (1994), 138 - 142; F. Réti, M. Fleischer, H. Meixner, J. Giber: *Effect of coadsorption of reducing gases on the conductivity of β-Ga₂O₃ thin films in the presence of O₂*, Sens. Act. B 18 - 19 (1994), 573 - 577
- Ric 78** K. Richter, B. Peplinski: *Energy calibration of electron spectrometers*, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 13 (1978), 69 - 71
- Rob 79** J. Robertson: *Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂*, J. Phys. C: Solid State Phys. 12 (1979), 4767 - 4776
- Rob 84** K. S. Robinson, P. M. A. Sherwood: *X-ray photoelectron spectroscopic studies of the surface of sputter ion plated films*, Surf. Interf. Anal. 6 (1984), 261 - 266
- Rob 93** M. A. Roberson, S. K. Estreicher, C. H. Chu: *Interstitial oxygen in elemental and compound semiconductors: fundamental properties and trends*, J. Phys: Cond. Mat. 5 (1993), 8943 - 8954
- Rom 88** P. Romppainen, V. Lantto: *The effect of microstructure on the height of energy barriers in porous tin dioxide gas sensors*, J. Appl. Phys. 63 (1988), 5159 - 5165
- Röm 89** Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage (1989), Georg Thiem, Stuttgart, New York
- Ros 89** S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo, W. D. Westwood: *Handbook of Plasma Processing Technology* (1990), Noyes Publications, New Jersey
- Sam 73** S. Samson, C. G. Fonstad: *Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals*, J. Appl. Phys. 44 (1973), 4618 - 4621
- San 90** R. Sanjinés, V. Demame, F. Lévy: *Hall effect measurements in SnO_x film sensors exposed to reducing and oxidizing gases*, Thin Solid Films 193 / 194 (1990), 935 - 942; R. Sanjinés, F. Lévy, V. Demame, A. Grisel: *Some aspects of the interaction of oxygen with polycrystalline SnO_x films*, Sens. Act. B 1 (1990), 176 - 182
- Sao 94** R. Saoudi, G. Hollinger, A. Straboni: *Ordre local dans les oxynitrures de silicium étudié par spectroscopie de photoélectrons XPS*, J. Phys. III France 4 (1994), 881 - 897
- Sar 93** T. J. Šarapatka: *XPS study of ultrathin oxide layers on Al and Si substrates*, Thin Solid Films 226 (1993), 219 - 223
- Sau 95** R. Sauer: *Diamant als Elektronikmaterial*, Phys. Bl. 51 (1995), 399 - 404
- Say 78** C. N. Sayers, N. R. Armstrong: *X-ray photoelectron spectroscopy of TiO₂ and other titanate electrodes and various standard titanium oxide materials: Surface compositional changes of the TiO₂ electrode during photoelectrolysis*, Surf. Sci. 77 (1978), 301 - 320
- Sbe 93** G. Sberveglieri, P. Nelli, G. P. Benussi, L. E. Depero, M. Zocchi, G. Rossetto, P. Zanella: *Enhanced response to methane for SnO₂ thin films prepared with the CVD technique*, Sens. Act. B 15 - 16 (1993), 334 - 337
- Sca 93** P. Scardi, L. Lutterotti, A. Tomasi: *XRD characterization of multilayer systems*, Thin Solid Films 236 (1993), 130 - 134

- Sco 76** J. H. Scofield: *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 8 (1976), 129 - 137
- Sea 79** M. P. Seah, W. A. Dench, Surf. Interf. Anal. 1 (1979), 2
- Sea 84** M. P. Seah, M. T. Anthony, M. E. Jones: *Quantitative XPS: The calibration of spectrometer intensity- energy response functions, Teil 1 und 2*, Surf. Interf. Anal. 6 (1984), 230 - 241, 242 - 254
- Sea 89** W. M. Sears, K. Colbow, F. Consadori: *General characteristics of thermally cycled tin oxide gas sensors*, Semicond. Sci. Technol. 4 (1989), 351 - 359
- Sei 62** T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani: *A new detector for gaseous components using semiconductive thin films*, Anal. Chem. 34 (1962), 1502 - 1503
- Sel 92** S. Schelz, P. Oelhafen: *Interface properties of hydrogenated amorphous carbon films on SiO₂ and SiO_{1,2}: An in situ photoelectron study*, Surf. Sci. 279 (1992), 137-148
- Sha 79** T. K. Sham, M. S. Lazarus: *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of clean and hydrated TiO₂ (rutile) surfaces*, Chem. Phys. Lett. 68 (1979), 426 - 432
- She 90** P. M. A. Sherwood: *Valence-band spectra of tin oxides interpreted by x-alpha calculations*, Phys. Rev. B 41 (1990), 10151 - 10154
- Shi 72** D. A. Shirley: *High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold*, Phys. Rev. B 5 (1972), 4709 - 4714
- Shi 94** Y. Shigesato, D. C. Paine: *A microstructural study of low resistivity tin-doped indium oxide prepared by D.C. magnetron sputtering*, Thin Solid Films 238 (1994), 44 - 50
- Sie 67** K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg: *ESCA: Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy* (1967), Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis Ser. IV, Vol. 20, Almqvist & Wiksells, Uppsala
- Sie 87** K. D. Schierbaum: *Elektrische und spektroskopische Untersuchungen an Dünnschicht-SnO₂-Gassensoren*, Dissertation, Tübingen (1987)
- Sie 88** K. D. Schierbaum, H. D. Wiemhöfer, W. Göpel: *Defect structure and sensing mechanism of SnO₂ gas sensors: comparative electrical and spectroscopic studies*, Solid State Ionics 28 - 30 (1988), 1631 - 1636
- Sie 90** K. D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel: *Multicomponent gas analysis: An analytical chemistry approach applied to modified SnO₂ sensors*, Sens. Act. B2 (1990), 71 - 78
- Sie 91** K. D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski: *Conductance, work function and catalytic activity of SnO₂-based gas sensors*, Sens. Act. Chem. B3 (1991), 205 - 214
- Sie 92** K. D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel: *Comparison of ceramic, thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO₂*, Sens. Act. B7 (1992), 709 - 716
- Sie 93** K. D. Schierbaum, J. Geiger, U. Weimar, W. Göpel: *Specific palladium and platinum doping for SnO₂-based thin film sensor arrays*, Sens. Act. B 13 - 14 (1993), 143 - 147
- Sil 95** D. Schild: *Persönliche Mitteilung* (1995)
- Smi 82** F.-J. Schmitte: *Eigenschaften von leitenden Zinndioxid-Schichten*, Dissertation, Aachen (1982)
- Soa 92** M. R. Soares, P. H. Dionísio, I. J. R. Baumvol, W. R. Schreiner: *Influence of sputtering parameters on the composition and crystallinity of tin oxide*, Thin Solid Films 214 (1992), 6 - 16
- Soe 81** O. T. Søerensen: *Nonstoichiometric oxides* (1981), Academic Press, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco
- Sos 92** M. I. Sosulnikov, Yu. A. Teterin: *X-ray photoelectron studies of Ca, Sr and Ba and their oxides and carbonates*, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 59 (1992), 109 - 126

- Sot 94** Schott Glaswerke, Mainz: *Persönliche Mitteilung* (1994)
- Spr 91** D. Sprenger, O. Anderson: *Deconvolution of XPS spectra*, Fresenius J. Anal. Chem 341 (1991), 116 - 120
- Spr 93** D. Sprenger, H. Bach, W. Meisel, P. Güttlich: *Discrete bond model (DBM) of sodium silicate glasses derived from XPS, Raman and NMR measurements*, J. Non-Cryst. Sol. 159 (1993), 187 - 203; D. Sprenger, H. Bach, W. Meisel, P. Güttlich: *Quantitative XPS analysis of leached layers on optical glasses*, Surf. Interf. Anal. 20 (1993), 796 - 802
- Ste 75** D. A. Stephenson, N. J. Binkowski: *X-ray photoelectron spectroscopy of glass in theory and experiment*, J. Non-Cryst. Solids 19 (1975), 87 - 88
- Ste 93** R. A. Stein, P. Lanig: *Control of polytype formation by surface energy effects during the growth of SiC monocrystals by the sublimation method*, J. Cryst. Growth 131 (1993), 71 - 74
- Ste 94** K. Steiner, U. Hoefler, G. Kühner, G. Sulz, E. Wagner: *Ca- and Pt-catalysed thin-film SnO₂ gas sensors for CO and CO₂ detection*, ICMS5, Rom (1994); K. Steiner, G. Sulz, E. Neske, E. Wagner: *Laser annealing of SnO₂ thin-film gas sensors in single chip packages*, Sens. Act. B 26 (1995), 64 - 70
- Stj 93** B. Stjerna, C. G. Granqvist: *Optical and electrical properties of sputter-deposited Mo-doped tin oxide thin films*, J. Phys. D: Appl. Phys. 26 (1993), 1011 - 1012
- Str 95** M. Strobel: *Persönliche Mitteilung* (1995); M. Strobel, K. Bade, H.-J. Michel, J. Halbritter: *Untersuchung der Korrelation zwischen Haftung von Schichten und ihrem strukturellen und chemischen Aufbau mittels ARXPS*, 59. DPG-Tagung, Berlin, 20. - 24. März 1994, Beitragskurzfassungen DS 40.60 S. 999
- Suh 56** R. Suhrmann: *Elektronische Wechselwirkung bei der Chemisorption an elektrisch leitenden Oberflächen*, Z. Elektrochem. 60 (1956), 804 - 815
- Sul 93** G. Sulz, G. Kühner, H. Reiter, G. Uptmoor, W. Schweizer, H. Löw, M. Lacher, K. Steiner: *Ni, In and Sb implanted Pt and V catalysed thin-film SnO₂ gas sensors*, Sens. Act. B 15-16 (1993), 390 - 395
- Sze 81** S. M. Sze: *Physics of semiconductor devices, Kap. 5: Metal-semiconductor contacts* (1981), John Wiley & Sons
- Tag 62** Taguchi: *Patent* (1962)
- Tai 93** R. N. Tait, T. Smy, M. J. Brett: *Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films*, Thin Solid Films 226 (1993), 196 - 201
- Tan 90** S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn: *Electron inelastic mean free paths in solids at low energies*, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 52 (1990), 285 - 291
- The 92** J.-M. Themlin, M. Chta:ib, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville, J.-M. Gilles: *Characterization of tin oxides by x-ray-photoemission spectroscopy*, Phys. Rev. B 46 (1992), 2460 - 2466
- Thi 94** St. Thiel, O. Becker, M. Dubiel, K. Bange, St. Thiel: *Persönliche Mitteilung* (1994); *Modell zur Beschreibung elektronenstrahlinduzierter Konzentrationsänderungen während der EDS-Analyse an Gläsern im TEM* (1994), 8. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik AOFA 8, Kaiserslautern, 5. - 8. September 1994, Beitragskurzfassungen S. 231, KVA76
- Tho 83** J. H. Thomas III, *X-ray photoelectron spectroscopy study of hydrogen plasma interactions with a tin oxide surface*, Appl. Phys. Lett. 42 (1983), 794 - 796
- Tho 86** J. A. Thornton: *The microstructure of sputter-deposited coatings*, J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986), 3059 - 3065
- Tok 92** H. Tokutaka, N. Ishihara, K. Nishimori, S. Kishida, K. Isomoto: *Background removal in x-ray photoelectron spectroscopy*, Surf. Interf. Anal. 18 (1992), 697 - 704

- Ton 94** M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richter, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, L. B. Sorensen: *Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrode interface*, Nature 368 (1994), 444 - 446
- Tou 85** S. Tougaard, B. Jørgensen: *Absolute background determination in XPS*, Surf. Interf. Anal. 7 (1985), 17 - 21
- Tou 86** S. Tougaard: *Quantitative non-destructive in-depth composition information from XPS*, Surf. Interf. Anal. 8 (1986), 257 - 260
- Tou 88** S. Tougaard: *Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy*, Surf. Interf. Anal. 11 (1988), 453 - 472
- Tou 90** S. Tougaard: *Inelastic background correction and quantitative surface analysis*, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 52 (1990), 243 - 271
- Ulm 93** G. Ulmer: *Persönliche Mitteilung* (1993)
- Vis 93** S. R. Vishwakarma, Rahmatullah, H. C. Prasad: *Low cost SnO₂ : P / SiO₂ / n-Si (textured) heterojunction solar cells*, J. Phys. D: Appl. Phys. 26 (1993), 959 - 962
- Wag 50** C. Wagner: *The mechanism of the decomposition of nitrous oxide on zinc oxide as catalyst*, J. Chem. Phys. 18 (1950), 69 - 71
- Wag 78** C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (1978), Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota
- Wal 88** P. Walk: *Umbau einer XPS-Anlage und ARXPS-Untersuchungen an dünnen Supraleiterschichten*, Diplomarbeit, Karlsruhe (1988)
- 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
- Wei 93** U. Weimar: *Oxidgassensoren und Multikomponentenanalyse*, Dissertation, Tübingen (1993)
- Wes 94** Westdeutsche Quarzschmelze GmbH & Co. KG, 21502 Geesthacht: *Persönliche Mitteilung* (1994)
- Wya 74** O. H. Wyatt, D. Dew-Hughes: *Metals, Ceramics and Polymers* (1974), Cambridge University Press, London, S. 259 - 271: Kap. 7.8 Glasses, 7.9 Properties of glasses
- Yam 82** T. Yamazaki, U. Mizutani, Y. Iwama: *Formation of vapour-deposited SnO₂ thin films studied by Rutherford backscattering*, Jap. J. Appl. Phys. 21 (1982), 440 - 445
- Yam 83** N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama: *Catalytic sensitization of SnO₂ sensor*, Chem. Sens: Proc. of the internat. meeting on chem Sens., Fukuoka, Japan, 19.-22. Sept. 1983: Anal. chem. symp. ser. 17 (1983), 35 - 40
- Yam 90** N. Yamazoe: *New approaches for improving semiconductor gas sensors*, Proc. 3rd. Int. Meet. Chemical Sensors, Cleveland, OH, USA (1990)
- Yan 93** Y. H. Yang, G. F. Feng, M. Katiyar, N. Maley, J. R. Abelson: *Ellipsometry and X-ray photoelectron spectroscopy study of SnO₂ reduction at the interface with sputtered a-Si:H*, J. Vac. Sci. Technol. A11 (1993), 1414 - 1417
- Zan 94** R. Zanoni, G. Righini, A. Montenero, G. Gnappi, G. Montesperelli, E. Traversa, G. Gusmano: *XPS analysis of Sol-Gel processed doped and undoped TiO₂ films for sensors*, Surf. Interf. Anal. 22 (1994), 376 - 379
- Zeh 92** R. Zehring, R. Hauert: *Depth profile analysis of the C/Si interface: Comparison of destructive and nondestructive techniques*, Surf. Sci. 262 (1992), 21 - 24
- Zel 88** M. V. Zeller, S. J. Hahn: *The correlation of chemical structure and electrical conductivity in polypyrrole films by X-ray photoelectron spectroscopy*, Surf. Interf. Anal. 11 (1988), 327 - 334

- Zem 88** J. N. Zemel: *Theoretical description of gas-film interaction on SnO_x*, Thin Solid Films 163 (1988), 189 - 202
- Zhe 93** J. P. Zheng, H. S. Kwok: *Low resistivity indium tin oxide films by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. 63 (1993), 1 - 3
- Zhe 95** J. G. Zheng, Xiaoqing Pan, M. Schweizer, U. Weimar, W. Göpel: *Crystallographic shear planes in nanocrystalline SnO₂ thin films* (1995), eingereicht zur Veröffentlichung
- Zhu 94** Xinhua Zhu, Zhongyan Meng: *The optical nonlinearity and structure for a PbO, TiO₂, SiO₂, and K₂O quaternary glass system*, J. Appl. Phys. 75 (1994), 3756 - 3760

Anhang

Charakteristische Röntgenstrahlung von Al und Mg

Linie	$K\alpha_{1,2}$	$K\alpha_3$	$K\alpha_4$	$K\alpha_5$	$K\alpha_6$	$K\beta$
Al: Differenz in eV zu 1486,6 eV	0	9,8 (9,7)	11,8 (11,7)	20,1 (20,0)	23,4 (23,6)	69,7 (70,6)
Al: Relative Höhe	100%	6,4% (7,3%)	3,2% (3,1%)	0,4% (0,41%)	0,3% (0,28%)	0,55%(0,76%)
Mg: Differenz in eV zu 1253,6 eV	0	8,4 (8,5)	10,2 (10,1)	17,5 (17,4)	20 (20,6)	48,5 (48,6)
Mg: Relative Höhe	100%	8% (9,1%)	4,1% (5,1%)	0,55%(0,76%)	0,45%(0,48%)	0,5% (0,55%)

Tab. A-1: Charakteristische Röntgen-Strahlung der Elemente Al und Mg: Abstände und relative Höhen der intensivsten Röntgen-Satelliten, bezogen auf die $\alpha_{1,2}$ -Linie [Wag 78, Werte in Klammern: Kra 75]. Die Werte der beiden Autoren differieren leicht

Programm zum Anpassen der XPS-Daten

Das Programm *FIT.BAS* stellt die einzelnen angepaßten Peaks sofort graphisch dar, ebenso deren Summe und die Differenz zum Meßspektrum (Abb. A-1). Als weiteres Kriterium für die Güte der Anpassung erscheinen bis auf Faktoren die χ^2 -Werte als Maß für die Güte der letzten und der aktuellen Iteration. So kann man interaktiv den besten Datensatz ermitteln, wobei als Vorinformation Literaturdaten für Bindungsenergien und Nebenpeakparameter eingehen. Als Randbedingung wird die Stabilität über viele gemessene Spektren gefordert. Gerade der vergrößerte Datensatz bei winkelaufgelösten Messungen bietet die Möglichkeit, durch stabile Anpassung die Qualität der ausgewählten Bindungsenergiesätze zu überprüfen. Außer einer evtl. Verschiebung wegen unterschiedlicher Aufladung dürfen innerhalb einer Meßreihe (10° bis 70° oder verschiedene Oberflächenbeladungen) im wesentlichen nur noch die relativen Peakhöhen variieren.

Um auch nachträglich kleine Änderungen schnell ausprobieren zu können, stehen sämtliche Fit-Parameter in jeweils einer *Meßname.FI_*-Datei zur Verfügung. Zur weiteren Auswertung werden zudem bestimmte Informationen wie der Name der Messung sowie Bindungsenergien und Flächen der einzelnen Peaks in einem gemeinsamen *Filename.FLA*-File abgelegt, das später z. B. zur Bildung von Summen und Verhältnissen eingelesen werden kann.

Als Maß für die Intensität einer bestimmten Komponente dient die numerisch ermittelte Fläche unter der Gauß/Lorentz-Kurve, wobei Normierungsfaktoren aufgrund der absoluten XPS-Zählraten und Aufnahmezeiten berücksichtigt werden, ebenso wie die durch den Untergrund-Abzug veränderten Meßspektrflächen.

Die mittels *FIT*-Programm erhaltenen Flächen der einzelnen Peaks müssen noch mit Wirkungsquerschnitten σ (Tab. 3-10) gewichtet werden. Zur Auswertung und graphischen Darstellung ist es zudem erforderlich, auch die Summen oder Verhältnisse verschiedener Komponenten zu berechnen. Hierzu wurde ein Programm *FLAUSWN.BAS/EXE* erstellt, das die erwähnte *Filename.FLA*-Datei einliest, in der die Flächen und andere Werte abgelegt sind. Alle

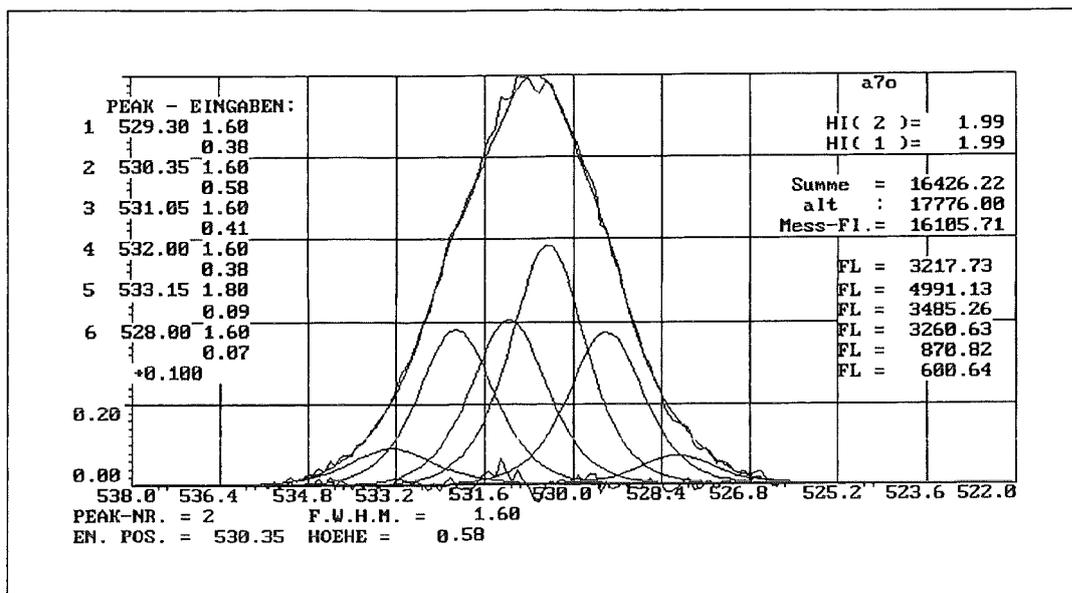


Abb. A-1: Wiedergabe der Darstellung des Programms *FIT*, auf dem Bildschirm in Farbe, am Beispiel der Sauerstoff-Linie O1s

Programmparameter von *FLAUSWN* werden wiederum in der *Filename.AWP*-Datei gespeichert, um bei erneutem Start des Programms wieder schnell auf diese Daten zugreifen zu können. Die Ausgabe erfolgt in der *Filename.PLA*-Datei, die wie alle anderen Dateien im ASCII-Format geschrieben ist. Sie wird mit *Windows*-Programmen wie *Lotus123* oder *Freelance* eingelesen, weiterverarbeitet und tabellarisch oder graphisch dargestellt.

Steuerprogramm für den Sensormeßstand

Das Steuerprogramm *SENSNE14.BAS* für den Charakterisierungsmeßstand, das nach Änderung zweier Adressen auch in kompilierter Version *SENSNE14.EXE* (IBM-Basic-Compiler V2.01) zur Verfügung steht, wird durch *Name.STR*-Steuerfiles in einer selbstentworfenen Einfach-Programmiersprache gesteuert. Nach einer Anfangszeile mit Meßintervall (Sekunden zwischen zwei Messungen, üblich 30sec) und Anzahl der Meßpunkte pro File (üblich 250, max. 1000) folgen zeilenweise die Anweisungen. Unterschieden nach Temperatur- und Gasfluß-Befehlen (% vom Reglerbereich) haben diese die Form

"Zeit_(min)_bis_folgendem_Befehl Rampe_(K h⁻¹) Endtemperatur_(°C) T" oder aber

"Zeit_(min)_bis_folgendem_Befehl Gasfluß_1_(%) Gasfluß_2_(%) G".

Der zweite Gasfluß-Kanal ist im Programm vorbereitet und kann bei Bedarf durch wenige Kabelverbindungen und eine identische Verstärkerstufe fertiggestellt werden. Während der Messung kann mit den Tasten "X" oder "Y" der jeweilige Bereich des graphisch dargestellten Widerstandverlaufs verändert, mit "T" eine Markierung zur späteren Auswertung eingefügt und mit "E" die Messung beendet werden.

Da eventuell der Widerstand über die gesamte Probe in Vierstreifen-Anordnung den Meßbereich von 200MΩ überschreitet, wird mit einem Meßkanal-Umschalter Prema 2024 zwischen zwei Vierstreifen-Messungen der Widerstand jeweils eines der sechs möglichen Kontaktpaare in Zweistreifen-Anordnung aufgenommen. So kann zumindest der qualitative Verlauf der

temperaturabhängigen Leitfähigkeit bei schlechter leitfähigen Proben verfolgt werden, und die Größe der Meßfehler bei Zweistreifen-Messung lassen sich durch Vergleich mit Vierstreifen-Messungen bestimmen. Um Datenverlust bei einem evtl. Stromausfall vorzubeugen, werden nur 250 Meßpunkte pro *NAME.Lnn*-Datei abgespeichert, nn läuft hierbei von "01" bis maximal "99". Zeitliche Markierungen zur späteren Auswertung, manuell eingefügt oder zur Kennzeichnung von Steuerbefehlen, werden in der Protokolldatei *NAME.PRT* festgehalten.

Programme zur Auswertung der Sensor-Daten

Zur graphischen Darstellung müssen die Daten zusammengefaßt werden, wozu ein kleines Basic-Programm mit dem Namen *TE_ASWN.BAS* bzw. *.EXE* in Turbobasic erstellt wurde. Das Programm *TE_ASWN* erlaubt es über das Zusammenfassen der Daten hinaus, zur numerischen Auswertung bestimmte Datenpunkte herauszufiltern, z.B. direkt vor Gaswechseln zur Berechnung von Gasempfindlichkeiten oder bei jeweils 10K Temperaturdifferenz. Die jeweiligen Daten werden in bestimmten Formaten in Dateien geschrieben.

Oberflächen-Untersuchungen: XPS-Bindungsenergien

In der Literatur finden sich viele Untersuchungen mit röntgeninduzierter Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) an verschiedenen SnO_2 -, SnO - und Sn -Proben. Bei XPS kann man die Elektronegativität eines Atoms in Verbindungen durch die "Bindungsenergie" der Elektronen ermitteln. Meist wird für Zinnmonoxid und Zinndioxid gefolgert, daß die Energieverschiebungen zu nahe beieinanderliegen, um sie mit XPS unterscheiden zu können [Cap 81]. Lau und Wertheim schließen aus vielen XPS-Messungen, daß dies an den unterschiedlichen Kristallstrukturen (Abb. 2-4 in Kap. 2.1.2) mit verschiedenen Koordinationszahlen liegt [Lau 78], so daß der Einfluß der unterschiedlich starken Bindungen kompensiert wird. Bei den Bleioxiden der gleichen Struktur, PbO und PbO_2 , ist sogar bekannt, daß die chemische Verschiebung für das höheroxidierte Blei im Dioxid kleiner ist als für das im Monoxid. Ähnlich sollte der Unterschied im Gitterpotential für Zinn im SnO im Vergleich zum SnO_2 -Gitter gerade die verschiedenen Potentiale der freien Ionen Sn^{2+} und Sn^{4+} kompensieren [Lau 78 und Referenzen darin]. Sie fanden die gleiche relative Verschiebung Sn zu O und deshalb auch die gleichen chemischen Verschiebungen, die Differenzen zwischen O1s und $\text{Sn}3d_{5/2}$ betragen 43,88eV bei SnO und 43,96eV bei SnO_2 [Lau 78]. Thomas bestätigt dies mit 44,1eV für O1s- $\text{Sn}3d_{5/2}$ sowohl an SnO als auch an SnO_2 [Tho 83].

Auch Themlin et. al. geben für O1s- $\text{Sn}3d_{5/2}$ die fast identischen Werte 43,68eV bei SnO und 43,77eV bei SnO_2 an [The 92]. Sie stellten allerdings fest, daß sich sowohl die $\text{Sn}3d_{5/2}$ - als auch die O1s-Bindungsenergien bei SnO_2 um etwa +0,7eV gegenüber SnO unterscheiden. Daß die Unterschiede nicht gefunden wurden, führen sie auf häufig auftretende Probenaufladungen zurück [The 92].

Lau und Wertheim fanden in oxidierten Zinn-Filmen sowohl SnO als auch SnO_2 aufgrund von Valenzband-Spektren und anhand von Standards aus dem $\text{Sn}3d_{5/2}$:O1s-Verhältnis [Lau 78]. Durch das Sn:O-Verhältnis wird häufig die Stöchiometrie bestimmt, mögliche Fehlerquellen sind hier allerdings die ungenau bekannten und geräteabhängigen relativen Wirkungsquerschnitte σ , aber auch Substrate oder Deckadsorbate wie OH oder H_2O mit schlecht abtrennbaren Sauerstoffkomponenten. Zudem liefern die Verfahren bei inhomogenem nanokristallinen Material nur räumliche Mittelwerte. Bei solchen Materialien mit großem Grenzflächenanteil

können sich auch die Bindungsverhältnisse von denen in kristallinem Zinndioxid unterscheiden.

Einige experimentell ermittelten Werte für Bindungsenergien von Zinnverbindungen sind in Tab. A-2 zusammengefaßt. Der Bezug auf die C1s-Linie erfolgt auf Graphit bei etwa 284,6eV bzw. Kohlenwasserstoffe bei etwa 285,0eV, wobei die Angaben streuen.

Ansell et. al. beschossen den Oxidfilm auf einer Zinn-Folie mit Ar^+ -Ionen und stellten mit winkelaufgelöster XPS die Reduktion des Oxids zu metallischem Zinn fest [Ans 77]. Durch Kalibrierung mit dem winkelabhängigen Meßsignal einer Goldfolie bestimmten sie die mittlere freie Weglänge λ im SnO_2 für die $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Linie zu 3,9nm [Ans 77]. Auch Fang et. al. beschreiben die Reduktion von SnO_2 beim Beschuß mit Ar^+ -Ionen [Fan 89].

Weitere Angaben über XPS-Messungen an vielen Zinnverbindungen finden sich bei Grutsch et. al [Gru 73] und Lin [Lin 77]. Morgan und Wazer geben über $\text{Sn}3d$ hinaus weitere Zinn-XPS-Linien an [Mor 73]. Die Aufspaltung des Zinn-Dubletts $\text{Sn}3d_{3/2}$ und $\text{Sn}3d_{5/2}$ wird mit 8,3eV bis 8,5eV angegeben [Mor 73, The 92, Mul 87].

Einzelne Sauerstoffbindungen sind mit XPS schwer zu identifizieren, da Sauerstoff in den meisten Verbindungen stark elektronegativ auftritt, die Energieverschiebungen von Sauerstoff in Adsorbaten wie H_2O , OH, C-O oder C=O sind deshalb wenig von denen in Oxiden verschieden. Literaturdaten hierzu finden sich in Tab. A-3. Weitere XPS-Messungen an Adsorbaten liefern [Ped 93, Kon 89, Lan 87].

Bei XPS-Analysen von Glas ist zu beachten, daß sich die Isolatoren stark elektrisch aufladen können, weshalb sich die Spektren verschieben. Neben der Neutralisation durch niederenergetische Elektronen weniger zehntel eV, wie sie sich im Aluminiumfenster vor der Röntgenquelle bilden oder in speziellen "Elektronenduschen" erzeugt werden, ist es üblich, interne Standards zu verwenden. Gross et. al. [Gro 92] untersuchten mit Gold-Kolloiden bedeckte Oberflächen verschiedener Modifikationen von SiO_2 , z. B. Quarzglas und das thermisch erzeugte Oxid auf Silizium, und stellten fest, das die XPS-Bindungsenergie von O1s in allen Fällen zwischen 532,9 und 533,2eV liegt, Si2p bei 103,7 bis 104,0eV und Si2s bei 154,7 - 154,9eV relativ zu $\text{Au}4f_{7/2}$ bei 84,0eV und C1s bei 285eV. Sie begründen Abweichungen in der Literatur mit partieller Aufladung.

Für Bariumoxid auf bei Raumtemperatur oxidiertem Barium sind aus der Literatur folgende Werte bekannt: BaO und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $\text{Ba}3d_{5/2}$ 778,8eV, BaO 527,6eV bzw. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 530,5eV im O1s, bezogen auf Kohlenstoff-Kontaminationen auf der Probe bei 285,0eV im C1s [Sos 92].

Literatur	Sn3d _{5/2}			O1s		Proben, Bemerkungen	Energie bezogen auf
	Sn	SnO	SnO ₂	SnO	SnO ₂		
[Ans 77]	484,1 484,1	485,8	486,3	529,8 529,9	530,4 530,3	Sn-Folie, elektrochem. behandelt / Argon-besputtert	C1s 284,6
[Mul 87]		487,1	486,6 486,0- 486,3	530,4	530,7		
[Cap 81]	484,6	486,7	486,7		530,5	100nm gesputtert (SnO _{1,32} bzw. SnO _{1,73±0,10})	
[Lia 91]	484,2- 484,3		486,2- 486,4		532,0	SnO ₂ /SiC _x	
[Lin 77]	484,5 ±0,2		486,2 ±0,2		530,1 ±0,2	Metall-Folie, Oxid-Pulver	C1s 284,4
[Yam 83]			486,7		530,7	SnO ₂ -Pulver	
[Mat 88a]			486,8		530,8	SnCl ₄ , gesintert	Au 4f _{7/2} 83,8
[Pap 88]	484,6	486,47	486,68			SnO, SnO ₂ , z. T. annealed	
[Jie 90]	485,03 484,9	486,80 486,6	487,16 487,4			"reine Proben" SnO ₂ auf Float glass	C1s 284,6
[Köv 95]	484,9	486,4	487,1			Metall; SnO polykristallin; SnO ₂ einkristallin, Film, polykrist.	
[The 92]	483,8	485,6	486,3			SnO polykristallin; SnO ₂ einkrist.	
[Asb 87]	484,65	486,4	486,4			polykristallines Sn, oxidiert diskrete SnO _x -Phase bei 485,7	
[Gru 73]		485,9	486,0				Au4f _{5/2} 87,0
[Mor 73]		487,1- 487,4	486,7- 486,8				C1s 285,0
[Chu 92]		486,6-	487,3			Dickfilme, Screen printing	C1s 284,3
[Tho 83]	484,5		486,7			Dünner Film	
[Bad 86]	484,6		486,7			Si-SnO _x	
[Isl 90]	484,2- 484,6		486,0- 486,4			SiO/SnO ₂ - Filme	C1s 284,9
[Yan 93]	485		487 (SnO _x)			Si/SnO ₂ reaktiv DC-gesputtert	
[Leo 84]			486,7			SnO ₂ -CaO	
[Hof 89]					530,6	SnO _{1,9} (Hydroxil 533,0)	

Tab. A-2: XPS-Bindungsenergien in eV verschiedener Sn-O-Verbindungen: Sn3d_{5/2}, O1s

Der Unterschied in der Bindungsstärke zwischen Sauerstoff-Atomen, die Silizium-Atome verbinden (Brücken-Sauerstoff, Bridging Oxygen, **BO**) und Nicht-Brücken-Sauerstoff (Non Bridging Oxygen, **NBO**) spiegelt sich in leicht verschiedenen XPS-Bindungsenergien wider. Sprenger et. al geben etwa 533eV für Quarzglas an, bei Zugabe von Na₂O verringert sich die Bindungsenergie bis auf 531,5eV für **BO** und 529eV für **NBO** [Spr 93]. In einer anderen Arbeit geben Sprenger et. al. nach hochaufgelösten oder entfalteten Messungen 99,54eV für Si2p_{3/2} an, 100,16eV für Si2p_{1/2}, sowie ≡Si-O-Si≡ 532,3eV (**BO**) und ≡Si-O-H 532,9eV [Spr 91]. Messungen an Si-SnO_x liefern Badrinarayanan et. al.: Si 99,0eV, SiO 101,0eV, Si₂O₃ 102,0eV, SiO₂ 103,1eV [Bad 86], Hsieh et. al. an (Na₂O)₁(SiO₂)₃-Glas: 533,1eV **BO**, 531,0eV **NBO** [Hsi 94]. Zhu und Meng fanden an Gläsern **BO** 531,77eV±0,30eV, **NBO** 530,17eV±0,40eV, bezogen auf C1s bei 284,60eV [Zhu 94].

Tab. A-4 faßt Daten für Si, C und O zusammen, die im Rahmen dieser Arbeit als Ausgangsbasis zum Anpassen der XPS-Linien eingesetzt wurden.

Literatur	XPS-Bindungsenergien (eV)	Probe	Energiekalibration
[Sel 92]	Si 99,1; Si-O 103,3 - 102,8; a-C:H 284,4 - 284,5; SiO ₂ 531,9 - 532,1; SiO _x 532,7	Si _x O _y C _z	Au 4f _{7/2} 83,7
[Mar 93a]	H ₂ O 533,4; Oberfl.-Hydroxid-Gruppen 533,1		C1s 285,5–285,8
[Zel 88]	O-C≥ 534; O=C 533,2; OH-Radikal 531,7	Polymer	C1s 285,0
[Gri 90]	atomarer Sauerstoff 528,1		
[Lan 86]	NO 530,0; O ₂ 528,8 - 528,1; CO 530,25		Fermi-Energie
[Lin 84]	ads. H ₂ O 533,0; -OH 531,7	H ₂ O auf NiO	
[Ans 77]	ads. Sauerstoff; H ₂ O 532,3; Hydroxyl 531,4		

Tab. A-3: XPS-Bindungsenergien der Linien C1s, O1s und Si2p in verschiedenen Adsorbaten

Element/XPS-Linie	Bindungsenergie (eV)	Verbindung
Si2p	102,9 - 103,6	SiO ₂
C1s	284,4	Graphit
	285,15	C _x H _y O _z
	286,3	C-O
	287,6	C=O
	289,2	COOH
	290,6	Carbonate
O1s	535,9 (535,5 - 536,1)	H ₂ O
	532,3 - 533,3	Alkohol, C-OH
	531,1 - 531,8	Ketone, C=O
	533,1	SiO ₂

Tab. A-4: XPS-Bindungsenergien für diese Arbeit relevanter Si2p, C1s- und O1s-Linien [Hor 94] in Anlehnung an Desimoni et. al., die Referenzen von Sherwood zusammengefaßt haben [Des 90]

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Elektronenniveaus in Molekülen und Metallen	6
Abb. 2-2:	Donator- und Akzeptorzustände im Bandschema dotierter Halbleiter	7
Abb. 2-3:	Schematische elektronische Zustandsdichte von SnO ₂	8
Abb. 2-4:	Kristallstrukturen von SnO, SnO ₂ und β-Sn	9
Abb. 2-5:	Schottky- und Frenkel-Defekte	10
Abb. 2-6:	Kröger-Vink-Notation von Defekten	11
Abb. 2-7:	Defektkonzentrations- und Leitfähigkeits-Isotherme eines Oxids	12
Abb. 2-8:	Bandschema eines Halbleiters mit Verarmungsrandschicht	14
Abb. 2-9:	Schottky-Barriere an einer Halbleiter-Metall-Grenze	16
Abb. 2-10:	Potentialbarriere an einer SnO ₂ -Korngrenze unter Gaseinfluß	17
Abb. 2-11:	Bandschemata ohmscher Kontakte	17
Abb. 2-12:	Vierpunkt- und Vierstreifen-Leitfähigkeitsmessung	18
Abb. 2-13:	Typische Festkörper-Gas-Reaktionen	20
Abb. 2-14:	Thermodesorption von Sauerstoff auf ZnO	22
Abb. 2-15:	Bindungsenergien verschiedener Sauerstoff-Spezies auf einem Metalloxid	24
Abb. 2-16:	Geometrische Strukturen der Anlagerung von H ₂ O und OH ⁻ an Metalloxiden	25
Abb. 2-17:	Komponenten eines chemischen Sensors	28
Abb. 2-18:	Ladungstransfer zwischen Festkörpern und Gasen	29
Abb. 2-19:	Einfluß von Kristallitgröße und Debyelänge auf die Leitfähigkeit von SnO ₂	33
Abb. 3-1:	Prinzipieller Aufbau beim Magnetron-Sputtern	37
Abb. 3-2:	Drehteller zur gleichzeitigen Aufnahme von bis zu vier Probenchargen	39
Abb. 3-3:	Skizze und mikroskopisches Bild eines kontaktierten Sensors	43

Abb. 3-4:	Elektronenübergänge bei Photoeffekt und Augereffekt	48
Abb. 3-5:	Aufbau der verwendeten XPS-Anlage	50
Abb. 3-6:	XPS-Übersichtsspektrum einer Glas-Probe	52
Abb. 3-7:	XPS-Nahbereichsspektrum des Zinn-Dubletts	53
Abb. 3-8:	XPS-Nahspektrum zur Verdeutlichung des Shirley-Untergrunds	54
Abb. 3-9:	Heizbarer kontaktierender Probenhalter	55
Abb. 3-10:	Gaseinlaß zur Probenbehandlung während XPS-Messungen	56
Abb. 3-11:	Meßaufbau zur Bestimmung des Sekundärelektronen- Energiespektrums und -Stroms	57
Abb. 3-12:	XPS-Übersichtsspektren mit Sekundärelektronen	58
Abb. 3-13:	ARXPS-Geometrie	59
Abb. 3-14:	Anlage zur Leitfähigkeitsmessung an Sensor-Schichten	62
Abb. 4-1:	XRD-Aufnahmen von SnO ₂ unter streifendem Einfall	64
Abb. 4-2:	TEM-Aufnahmen von Zinndioxid	66
Abb. 4-3:	Lichtmikroskopisches Bild, REM-Aufnahme und EDX-Spektrum eines Sensor-Querschnitts	68
Abb. 4-4:	Übersicht über die Grenzflächen eines Sensors	69
Abb. 4-5:	XPS-Übersichtsspektrum einer gesputterten SnO ₂ -Schicht	70
Abb. 4-6:	XPS-Nahbereichsspektren von Sn3d: Zinn, SnO ₂ -Schicht	70
Abb. 4-7:	XPS-Nahbereichsspektren von O1s: Zinn, SnO ₂ -Schichten	72
Abb. 4-8:	XPS-Nahbereichsspektren von O1s: Oberflächenabtrag, Erhitzen	72
Abb. 4-9:	XPS-Nahbereichsspektrum von C1s	73
Abb. 4-10:	$I_{\text{exp}}(\Theta)$, $I_{\text{mod}}(\Theta)$ und Modell der Oberfläche von SnO ₂	76
Abb. 4-11:	XPS-Übersichtsspektren eines unbehandelten, eines plasma- gereinigten und eines mit SnO ₂ beschichteten Tempax-Substrats	78
Abb. 4-12:	$I_{\text{exp}}(\Theta)$ und $I_{\text{mod}}(\Theta)$ für SnO ₂ -beschichtete Substrate	78
Abb. 4-13:	Modelle der Oberflächen SnO ₂ -beschichteter Substrate	80
Abb. 4-14:	XPS-Übersichtsspektren von unbehandeltem und plasmageätztem AF45 und Tempax	81

Abb. 4-15:	Schematische Strukturen von Quarz und Quarzglas	84
Abb. 4-16:	Schematische Strukturen von Gläsern	85
Abb. 4-17:	U(I)-Kennlinie eines Zinndioxid-Sensors	88
Abb. 4-18:	XPS-Übersichtsspektren einer SnO ₂ /TiN-Probe bei 10° und 70°	89
Abb. 4-19:	I _{exp} (Θ), I _{mod} (Θ) und Modell-Struktur einer SnO ₂ /TiN-Probe	92
Abb. 4-20:	AES-Sputtertiefenprofil einer SnO ₂ /TiN-Probe	93
Abb. 4-21:	XPS-Sputtertiefenprofil einer SnO ₂ /TiN-Probe	94
Abb. 4-22:	XPS-Linienformen von Nahbereichsspektren bei einem Tiefenprofil von SnO ₂ /TiN	96
Abb. 4-23:	Gaseinfluß und Adsorbatzunahme bei in-situ-Gaszufuhr	98
Abb. 4-24:	Zunahme der Adsorbate unter Röntgenbestrahlung	99
Abb. 4-25:	Einfluß der Adsorbate auf die Sensoraktivität von Zinndioxid	100
Abb. 4-26:	Sensorsignal beim ersten Aufheizen auf 450°C	102
Abb. 4-27:	Typischer R(T,G)-Meßzyklus, Stabilität der R(T)-Kurven	103
Abb. 4-28:	Leitfähigkeit von je acht SnO ₂ -Filmen unterschiedlicher Dicke auf drei Substraten, mit und ohne Wasserstoff	104
Abb. 4-29:	SnO ₂ -Leitfähigkeit und Gas-Empfindlichkeit abhängig von Substratart und Schichtdicke	105
Abb. 4-30:	Sensorwiderstand und Wasserstoffempfindlichkeit in Abhängigkeit von Dotierstoffen	108
Abb. 4-31:	Sensorsignal unter NO ₂ -Einfluß	109
Abb. 4-32:	Sensorsignal in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit	110
Abb. 4-33:	Probenwiderstand unter variabler Luftfeuchtigkeit	111
Abb. A-1:	Bildschirmdarstellung des Programms zum Anpassen von XPS-Spektren	130

Tabellen-Verzeichnis

Tab. 2-1:	Gitterabstände und Atompositionen von SnO, SnO ₂ und β-Sn	9
Tab. 2-2:	Gitterparameter von Sn ₂ O ₃	9
Tab. 2-3:	Typische elektrische Eigenschaften von SnO ₂	13
Tab. 3-1:	Zusammensetzung des undotierten SnO ₂ -Targets	38
Tab. 3-2:	Dotierstoffgehalte in SnO ₂ -Targets	38
Tab. 3-3:	Herstellungs-Parameter der untersuchten SnO ₂ -Schichten	40
Tab. 3-4:	Eigenschaften der verwendeten Glas-Substrate	41
Tab. 3-5:	Zusammensetzungen der verwendeten Glas-Substrate	42
Tab. 3-6:	Herstellungsparameter der untersuchten TiN/SnO ₂ -Schichten	43
Tab. 3-7:	Schichtdicken und Abscheideraten beim Magnetron-Sputtern	44
Tab. 3-8:	Mikrosonden-Resultate undotierter und dotierter SnO ₂ -Schichten	46
Tab. 3-9:	Gegenüberstellung der Schicht- und Target- Zusammensetzungen	47
Tab. 3-10:	XPS-Wirkungsquerschnitte und ungefähre XPS-Bindungsenergien für die untersuchten Elemente	52
Tab. 3-11:	Zur Modellierung benötigte Daten diverser Verbindungen	61
Tab. 4-1:	Kristallitgrößen in gesputterten SnO ₂ -Schichten	65
Tab. 4-2:	Mit EDX nachgewiesene Elemente in einem Sensor- Querschnitt	67
Tab. 4-3:	Fit-Parameter für Zinn, Sauerstoff und Kohlenstoff	71
Tab. 4-4:	Adsorbatanteile in verschiedenen SnO ₂ -Proben	74
Tab. 4-5:	Fit-Parameter für Silizium, Barium, Bor und Natrium	77
Tab. 4-6:	Modellparameter für SnO ₂ -beschichtete Gläser	79
Tab. 4-7:	Zusammensetzung von Glassubstraten, Zusammensetzung und Dicke der Anreicherungszone zwischen SnO ₂ und Glas	80
Tab. 4-8:	Element-Konzentrationen für unbehandelte und plasmageätzte Gläser	82

Tab. 4-9:	Glaszusammensetzungen: Solldaten, ARXPS-Ergebnisse, Sputter-XPS-Werte	83
Tab. 4-10:	Diffusionskonstanten von Ionen in Gläsern	86
Tab. 4-11:	Fit-Parameter für Titan, Stickstoff und Sauerstoff	90
Tab. 4-12:	XPS-Literaturdaten im System Ti-N-O	91
Tab. 4-13:	XPS-Elementkonzentrationen von SnO ₂ /TiN beim Sputterabtrag	95
Tab. 4-14:	Variation des Faktors f* mit Substratart, SnO ₂ -Dicke und Wasserstoff-Einfluß	106
Tab. A-1:	Charakteristische Röntgen-Strahlung der Elemente Al und Mg	129
Tab. A-2:	XPS-Bindungsenergien von Sn-O-Verbindungen	133
Tab. A-3:	XPS-Bindungsenergien von C1s, O1s und Si2p in Adsorbaten	134
Tab. A-4:	XPS-Bindungsenergien von C1s, O1s und Si2p	134