

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6011

Selektiv permeable Aluminiumoxid-Membranen
für Metalloxid-Gasdetektoren

Markus Frietsch

Institut für Instrumentelle Analytik

Projekt Mikrosystemtechnik

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1997

Kurzfassung

Der Bedarf, gasförmige Bestandteile der Atmosphäre zu erfassen, hat in den letzten Jahren ständig zugenommen. Einfach und kostengünstig ist der Gasnachweis mit Metalloxid-Gasdetektoren möglich, wobei man die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit halbleitender Metalloxide in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre nutzt. Das einfache Nachweisprinzip bedingt jedoch eine mangelnde Selektivität dieses Sensortyps, die den Nachweis eines bestimmten Gases in Gegenwart anderer erschwert. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die gezielte Steuerung der Nachweis selektivität von Metalloxidgassensoren durch die Beschichtung mit unterschiedlich modifizierten Al_2O_3 -Membranen („Selektoren“) untersucht, wobei als Detektormaterial SnO_2 verwendet wurde.

Insgesamt wurden vier verschiedene Membrantypen präpariert: ein Schichttyp durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) und drei weitere durch HF-Sputtern in Reaktivgasatmosphäre („Reaktivsputtern“ = RS). Die Membranen wurden zur chemischen und strukturellen Charakterisierung mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS) untersucht. Es zeigte sich, daß alle Herstellungsverfahren stöchiometrische Al_2O_3 -Schichten mit einer homogenen Elementverteilung im Volumen liefern, wobei die Schichtdicken zwischen 2 und 135 nm lagen. Die SNMS-Ergebnisse deuten jedoch auf unterschiedliche Morphologien der einzelnen Membranarten hin. Der Einfluß der Membran auf die Selektivität wurde durch Untersuchungen beurteilt, bei denen die Sensoren bei 350°C Modellatmosphären aus synthetischer Luft mit definierten Konzentrationen an Methan, Propan, Toluol, Benzol, Methanol, Ethanol, CO und Wasser ausgesetzt wurden. Die unterschiedliche sensorische Wirkung der Membrantypen wird dabei offenbar durch die morphologischen Unterschiede hervorgerufen.

Als weitere katalytisch wirksame Selektorstufe wurden Pd-Beschichtungen der Al_2O_3 -Membran erprobt. Die 3 – 4 nm dicken Schichten wurden ebenfalls durch CVD und HF-Sputtern präpariert; beide Methoden lieferten stets metallisches Pd. Der Sensorbetrieb führt zur Oxidation zu PdO_2 und ferner zur Diffusion des Pd in die darunterliegende Al_2O_3 -Membran, dies führt wahrscheinlich zu einem instabilen Langzeitverhalten. Die Pd-Beschichtungen bewirken nicht den erwarteten starken Selektivitätseinfluß und rufen darüber hinaus verlängerte Ansprechzeiten hervor. Sie erscheinen für den sensorischen Einsatz daher nicht geeignet.

Die selektive Wirkung der CVD-Membranen besteht im wesentlichen in einem gröbenseparierenden Effekt, der sich ab einer Membrandicke von ca. 80 nm deutlich zeigt. Gegenüber dem nackten Detektor werden die Signale abgeschwächt und die Ansprechzeiten erhöht. Durch eine 117 nm dicke Membran lag die Ansprechzeit z.B. für 10 ppm Propan mit ca. 300 s etwa zehnmal höher als beim unbeschichteten Detektor. Signalabschwächung und erhöhte Ansprechzeiten sind vermutlich durch die Diffusionsbarriere bedingt, die von der kompakten Membran mit weitgehend ungestörtem Al_2O_3 -Gitter verursacht wird.

Alle durch RS hergestellten Membranen zeigen ähnliches Verhalten, jedoch mit unterschiedlicher Ausprägung: durch RS eines Al-Targets in Ar/O_2 erhält man aktivierende Membranen, welche bei 20 bis 40 nm Dicke gegenüber dem nackten Detektor zur Empfindlichkeitssteigerung für Alkane und Aromaten führen. Gleichzeitig findet eine starke Abschwächung der Alkohole-Signale statt, vermutlich durch eine katalytische Dehydratation an der Membran. Die gute Permeabilität dieses Membrantyps zeigt sich in relativ kurzen Ansprechzeiten, z.B. lagen bei einem Sensor mit 46 nm dicker Membran die Ansprechzeiten für 10 ppm bei allen Gasen unter 75 s. Die Katalytische Wirkung und die gute Permeabilität werden vermutlich durch ein gestörtes Al_2O_3 -Gitter hervorgerufen. Dieser Membrantyp zeigt somit einen starken Selektivitätseinfluß und erscheint für den sensorischen Einsatz bestens geeignet.

Membranen, die durch RS eines Al-Targets in O_2 hergestellt wurden, führen bei 40 nm Dicke zur Empfindlichkeitsverringern und starken Erhöhung der Ansprechzeiten im Vergleich zum nackten Sensor. Außerdem verursachen sie keine Empfindlichkeitszunahme für Kohlenwasserstoffe. Geringere Empfindlichkeit und höhere Ansprechzeiten werden vermutlich durch die Diffusionsbarriere des relativ dichten und weitgehend ungestörten Al_2O_3 -Gitters der Membran bewirkt. Mittels RS eines Al_2O_3 -Targets in Ar/O_2 wurden Membranen präpariert, die, gegenüber dem nackten Sensor, eine Empfindlichkeitsabnahme bewirken. Die Ansprechzeiten sind jedoch kaum erhöht, was darauf schließen läßt, daß diese Membran wahrscheinlich keine Diffusionsbarriere darstellt. Die letzten beiden RS-Membrantypen sind daher für den sensorischen Einsatz nur bedingt geeignet.

Es wurde gezeigt, daß durch die Beschichtung mit Al_2O_3 -Membranen die Selektivität von Metalloxid-Gasdetektoren steuerbar ist. Darüber hinaus konnte durch die Membranen auch ein verbessertes Langzeitverhalten der Sensoren erzielt werden.

Abstract

The need to register gaseous components of the atmosphere has increased constantly during the last years. Easy and inexpensive gas detection is possible with metal oxide gas detectors using the change in electrical conductivity of semiconducting metal oxides depending on the composition of the ambient atmosphere. However, the simple measurement principle causes a lack in selectivity of this sensor type that impedes the detection of a certain gas in the presence of others. Therefore, the present work investigated the purposive control of the detection selectivity of metal oxide sensors by means of coating them with differently modified Al_2O_3 -membranes ("selectors"). SnO_2 was used as detection material.

Altogether, four different types of membranes were prepared: one by chemical vapour deposition (CVD) and three others by HF-sputtering in reactive atmosphere ("reactive sputtering" = RS). The membranes were investigated with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS) for their chemical and structural characterisation. It was shown that all preparation methods yielded stoichiometric Al_2O_3 -layers with a homogeneous element distribution in the bulk, the layer thickness ranging from 2 to 135 nm. The SNMS results point to different morphologies of the various membrane types. The influence of the membranes on the selectivity was judged by means of investigations, where the sensors at an operating temperature of 350°C were exposed to model atmospheres consisting of synthetic air and defined concentrations of methane, propane, toluene, benzene, methanole, ethanole, CO, and water. The different sensory effects of the membrane types are apparently caused by morphological differences.

As a further catalytically effective selector stage, Pd-coatings of the Al_2O_3 -membrane were tested. The layers with a thickness of 3 – 4 nm were also prepared by means of CVD and HF-sputtering, with both methods always yielding metallic Pd. The sensory operation causes oxidation to PdO_2 and, moreover, the diffusion of Pd into the Al_2O_3 -membrane lying underneath, which probably leads to instable long term behaviour. Pd-coatings do not produce the expected strong influence on selectivity, and furthermore, they cause prolonged response times. Therefore, they do not seem to be suitable for sensory application.

The selective influence of CVD-membranes essentially consists in a size-separating effect, which clearly appears at a membrane thickness of ca. 80 nm and over. In comparison with the naked detector, the signals are attenuated and response times are increased. Because of a membrane 117 nm thick, the response time e.g. for 10 ppm propane was ca. 300 s, which is about 10 times higher than for the uncoated detector. Signal attenuation and increased response times are probably due to a diffusion barrier originating from the compact membrane with its largely undisturbed Al_2O_3 -lattice.

All the membranes prepared by RS showed a similar, yet differently marked, behaviour: By RS of an Al-target in Ar/O₂ activating membranes are obtained which, compared to the naked detector, at a thickness from 20 to 40 nm lead to an increased sensitivity to alkanes and aromatics. Simultaneously, a strong attenuation of the alcohol signals occurs, probably caused by a catalytic dehydration at the membrane. The good permeability of this type of membrane is shown in relatively short response times. For example, the response times of a sensor coated with a membrane of 46 nm for 10 ppm were less than 75 s for all gases. Catalytic influence and good permeability are probably caused by a disturbed Al_2O_3 -lattice. This type of membrane strongly influences the selectivity and thus seems to be most suitable for the sensory operation.

Compared to the naked detector, membranes prepared by RS of an Al-target in O₂ lead to a diminution in sensitivity and a strong increase in response times at a thickness of 40 nm. Moreover, they do not produce an increased sensitivity to hydrocarbons. Lower sensitivity and higher response times are presumably due to the diffusion barrier of the relatively compact and largely undisturbed Al_2O_3 -lattice of the membrane. By means of RS of an Al₂O₃-target in Ar/O₂, membranes were prepared which, compared to the naked sensor, lead to a decrease in sensitivity. However, response times are only slightly raised, which suggests that this membrane probably does not represent a diffusion barrier. The latter two types of RS-membranes are therefore only partly suitable for a sensory application.

This work shows that the selectivity of metal oxide gas detectors is controllable by coating them with Al_2O_3 -membranes. Moreover, the membranes led to an improved long term behaviour of the sensors.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1993 bis Januar 1997 am Lehrstuhl für Instrumentelle Analytik der Universität Karlsruhe (TH) und am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe für Technik und Umwelt angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. J. Ache danke ich für die interessante Themenstellung und die wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Dr. J. Goschnick, Herrn Dr. P. Althainz und allen Mitgliedern des Arbeitskreises bin ich für die ständige Diskussionsbereitschaft, sowie für hilfreiche Ratschläge zu besonderem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. M. Bruns und Frau S. Dosenbach für die Durchführung des Magnetronsputters, Herrn U. Geckle für rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, Herrn G. Stern (Institut für Mikrostrukturtechnik) für die profilometrischen Messungen und Herrn M. Menzler für die Hilfe bei technischen Problemen.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Konzept der Selektormembranen, Sensoraufbau im Querschnitt	4
Abb. 2: Definition der Tiefenauflösung	13
Abb. 3: Magnetronsputteranlage	15
Abb. 4: Struktur und Schichtaufbau der Testsensoren	16
Abb. 5: CVD-Apparatur	18
Abb. 6: CVD-Verfahren, schematische Darstellung	19
Abb. 7: Sputterdeposition zur Herstellung der Selektormembranen	19
Abb. 8: Konditionierung von vier nackten Sensoren in Reinluft bei 350°C in der Testapparatur	22
Abb. 9: Resultierende Widerstandsänderungen eines nackten Sensors bei Testgas-Exposition im Wechsel mit Reinluft bei 350°C	23
Abb. 10: Schematischer Aufbau der Testapparatur für die Leitfähigkeitssensoren	25
Abb. 11: Fließbild des rechnergesteuerten Gasmischsystems	28
Abb. 12: Überprüfung des Gasmischsystems mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) und dem Prüfgas Propan	28
Abb. 13: XPS-Spektrum von Pd-Folie	31
Abb. 14: Bestimmung der Tiefenauflösung für Plasma-SNMS	36
Abb. 15: XPS-Spektrum eines Sensors mit <i>RS(Al)</i> -Membran nach Sensorbetrieb	40
Abb. 16: Vergleich der Ergebnisse aus XPS-Untersuchungen an verschiedenen Al_2O_3 - Membrantypen	41
Abb. 17: Verhältnis der Atomkonzentrationen von Sauerstoff zu Aluminium aus den XPS- Analysen, für die unterschiedlichen Membrantypen	42
Abb. 18: XPS-Spektrum einer frisch hergestellten <i>Sp-Pd</i> -Metallisierung	43
Abb. 19: XPS-Spektrum eines <i>CVD-Pd</i> -metallisierten Sensors mit <i>RS-O(Al)</i> -Membran, nach Sensorbetrieb	44
Abb. 20: SNMS-Tiefenprofil eines Sensors (nach Sensorbetrieb) mit <i>CVD-Al_{ox}</i> -Membran	47
Abb. 21: SNMS-Tiefenprofil eines Sensors (nach Sensorbetrieb) mit <i>RS(Al)</i> -Membran	51
Abb. 22: SNMS-Tiefenprofil einer <i>RS-O(Al)</i> -Membran	53
Abb. 23: SNMS-Tiefenprofil eines Sensors (nach Betrieb) mit <i>RS(Al₂O₃)</i> -Membran	55
Abb. 24: SNMS-Tiefenprofil eines Sensors (nach Sensorbetrieb) mit <i>CVD-Pd</i> -Beschichtung auf einer <i>RS-O(Al)</i> -Membran	56
Abb. 25: SNMS-Tiefenprofil eines Sensors (nach Betrieb) mit <i>Sp-Pd</i> -Metallisierung auf einer <i>RS-O(Al)</i> -Membran	57
Abb. 26: Verhältnis der isotonenkorrigierten atomaren SNMS-Intensitäten eines Tiefenprofils von Aluminium zu Zinn, aufgetragen gegen die mit SNMS ermittelte Membrandicke für die verschiedenen Selektormaterialien	59
Abb. 27: Breite der Grenzschicht (Interfacebreite) beim Schichtwechsel Membran/ SnO_2 für verschiedene Membrantypen in Abhängigkeit von der jeweiligen Dicke der Membran	62

Abb. 28: Signale (relative Leitfähigkeitsänderung) des unbeschichteten Sensors für unterschiedliche Gase in Abhängigkeit von der Konzentration bei 350°C	65
Abb. 29: Signale unbeschichteter Sensoren für 1000 ppm der entsprechenden Gase bei 350°C	65
Abb. 30: Ansprechzeiten nackter Sensoren in Abhängigkeit von der Gaskonzentration bei 350°C ...	66
Abb. 31: Signale des unbeschichteten Sensors in Abhängigkeit von der Temperatur	67
Abb. 32: Elektrische Leitfähigkeit in Reinluft (σ_0) eines unbeschichteten, durch Reaktivputtern hergestellten SnO ₂ -Detektors in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur	67
Abb. 33: Relative Sensorsignale CVD-Al ₂ O ₃ -beschichteter Sensoren in Abhängigkeit von der Membrandicke für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C	69
Abb. 34: Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$ in Abhängigkeit von der Dicke der CVD-Al ₂ O ₃ -Membran für 1000 ppm der entsprechenden Gase bei 350°C	70
Abb. 35: Ansprechzeiten t_{90} in Abhängigkeit von der CVD-Al ₂ O ₃ -Membrandicke für 10 – 20 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C	72
Abb. 36: Ansprechzeiten t_{90} eines Sensors mit CVD-Al ₂ O ₃ -Membran für verschiedene Prüfgase als Funktion der Gaskonzentration bei 350°C	72
Abb. 37: Abhängigkeit des Sensorsignals von der Betriebstemperatur bei einem Sensor mit CVD-Al ₂ O ₃ -Membran	73
Abb. 38: Langzeitversuch mit einem CVD-Al ₂ O ₃ -beschichteten Sensor bei 350°C	74
Abb. 39: Relative Sensorsignale RS(Al)-beschichteter Sensoren in Abhängigkeit von der Membrandicke für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C	75
Abb. 40: Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$ in Abhängigkeit von der Dicke der RS(Al)-Membran für 1000 ppm der unterschiedlichen Gase bei 350°C	76
Abb. 41: Veränderung des Exponenten im Potenzgesetz des Gasnachweises (bei 350°C) mit zunehmender Dicke der RS(Al)-Beschichtung	77
Abb. 42: Referenzleitfähigkeit beschichteter Sensoren bezogen auf die Referenzleitfähigkeit nackter Sensoren ($\sigma_{0,beschichtet}/\sigma_{0,nackt}$) bei 350°C als Funktion der RS(Al)-Membrandicke ...	78
Abb. 43: Abhängigkeit der Ansprechzeit von der Dicke der RS(Al)-Membran	79
Abb. 44: Temperaturabhängigkeit der Signale für einen Sensor mit RS(Al)-Membran	80
Abb. 45: Langzeittest eines Sensors mit RS(Al)-Membran	81
Abb. 46: Langzeittest eines Sensors mit RS(Al)-Membran. Gezeigt sind die relativen Signale zweier Messungen im Abstand von 120 d	81
Abb. 47: Relative Sensorsignale von Sensoren mit RS-O(Al)-Membran	84
Abb. 48: Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$ von Sensoren mit RS-O(Al)-Membran für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C	85
Abb. 49: Ansprechzeiten t_{90} von Sensoren mit RS-O(Al)-Membran für verschiedene Gase der Konzentration 10 ppm bei 350°C	85
Abb. 50: Langzeittest eines Sensors mit RS-O(Al)-Membran	86
Abb. 51: Vergleich der relativen Signale von Sensoren mit RS(Al)-Membran und RS-O(Al)-Membran für 1000 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C	87
Abb. 52: Relative Sensorsignale von Sensoren mit RS(Al ₂ O ₃)-Membran für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C	89

Abb. 53: Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$ von Sensoren mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C	90
Abb. 54: Ansprechzeit t_{90} von Sensoren mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran der Dicke 25 nm für 10 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C	90
Abb. 55: Temperaturabhängigkeit des Gasnachweises für einen Sensor mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran	91
Abb. 56: Langzeittest mit einem Sensor mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran	92
Abb. 57: Relative Signale von Sensoren mit $RS(Al)$ - und $RS(Al_2O_3)$ -Membran für 1000 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C	93
Abb. 58: Relative Signale von Sensoren mit $Sp-Pd$ - und $CVD-Pd$ -beschichteter $RS-O(Al)$ -Membran für 1000 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C	94
Abb. 59: Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$ für 1000 ppm bei 350°C von Sensoren mit $Sp-Pd$ - bzw. $CVD-Pd$ -Metallisierung auf einer $RS-O(Al)$ -Membran	95
Abb. 60: Ansprechzeiten t_{90} von Sensoren mit $Sp-Pd$ - und $CVD-Pd$ -beschichteter $RS-O(Al)$ -Membran für 10 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C	95

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Funktionsweise von halbleitenden Metalloxid-Sensoren.....	3
2.2 Konzept der Selektormembranen.....	4
2.3 Herstellungsverfahren für ultradünne Schichten.....	5
2.3.1 Chemische Gasphasenabscheidung.....	5
2.3.2 Physikalische Gasphasenabscheidung.....	6
2.4 Analytische Methoden.....	7
2.4.1 Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS).....	7
2.4.1.1 Grundprinzip.....	7
2.4.1.2 Elementidentifizierung.....	8
2.4.1.3 Chemische Speziation.....	8
2.4.1.4 Quantifizierung der Signale.....	8
2.4.2 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS).....	10
2.4.2.1 Konzentrationsbestimmung.....	10
2.4.2.2 Tiefenskalierung.....	12
2.4.2.3 Tiefenauflösung.....	12
3 Experimentelles	15
3.1 Herstellung und Kontaktierung der Detektorschichten.....	15
3.2 Herstellung der Selektormembranen.....	17
3.2.1 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD).....	17
3.2.2 Deposition durch Reaktivsputtern (RS).....	19
3.2.2.1 Reaktivsputtern eines Al-Targets in Ar/O ₂ -Atmosphäre.....	20
3.2.2.2 Reaktivsputtern eines Al-Targets in O ₂ -Atmosphäre.....	20
3.2.2.3 Reaktivsputtern eines Al ₂ O ₃ -Targets in Ar/O ₂ -Atmosphäre.....	20
3.3 Metallisierung der Selektormembranen mit Palladium.....	21
3.3.1 Metallisierung durch CVD.....	21
3.3.2 Metallisierung durch Sputterdeposition.....	21
3.4 Sensortests.....	22
3.4.1 Versuchsdurchführung.....	22
3.4.2 Auswertung der Leitfähigkeitsuntersuchungen bei Gasexposition.....	23
3.4.3 Reproduzierbarkeit.....	24
3.5 Sensortestapparatur.....	25

3.6 Rechnergesteuertes Gasmischsystem.....	27
3.7 Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS).....	29
3.7.1 Beschreibung der Analyseanlage	29
3.7.2 Meßbedingungen und Probenvorbereitung.....	30
3.7.3 Auswertung der Meßergebnisse.....	30
3.7.4 Standardproben.....	31
3.7.4.1 Indiumfolie	31
3.7.4.2 Palladiumfolie.....	31
3.8 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS).....	33
3.8.1 Beschreibung der Analyseanlage	33
3.8.2 Probenvorbereitung und Meßbedingungen.....	33
3.8.3 Auswertung der Meßergebnisse.....	34
3.8.3.1 Untergrundabzug und Konzentrationsberechnung.....	34
3.8.3.2 Tiefenskalierung.....	34
3.8.3.3 Bestimmung von Erosionsraten.....	35
3.8.4 Vorbereitende Messungen.....	36
3.8.4.1 Tiefenauflösung.....	36
3.8.4.2 Primärstromdichte	36
3.8.4.3 Bestimmung des Detektionsfaktors von Palladium	37
3.9 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)	38
4 Ergebnisse und Diskussion	39
4.1 Oberflächencharakterisierung mit XPS.....	39
4.1.1 Selektormembranen.....	39
4.1.2 Metallisierte Selektormembranen	43
4.2 Untersuchung des Schichtinnern mit SNMS.....	46
4.2.1 Membranen hergestellt durch CVD.....	46
4.2.2 Membranen hergestellt durch Reaktivsputtern von Al in Argon/Sauerstoff.....	49
4.2.3 Membranen hergestellt durch Reaktivsputtern von Al in Sauerstoff	52
4.2.4 Membranen hergestellt durch Reaktivsputtern von Al ₂ O ₃ in Argon/Sauerstoff.....	54
4.2.5 Metallisierte Selektormembranen	56
4.2.6 Diskussion.....	58
4.2.6.1 Selektormembranen	58
4.2.6.2 Metallisierungen	62
4.3 Sensorischen Eigenschaften.....	64
4.3.1 Unbeschichtete Sensoren.....	64
4.3.1.1 Sensitivität und Selektivität	64
4.3.1.2 Ansprechzeit.....	66
4.3.1.3 Temperaturabhängigkeit des Nachweises.....	67

4.3.1.4 Langzeitverhalten	68
4.3.2 Membranen hergestellt durch CVD.....	68
4.3.2.1 Sensitivität und Selektivität	68
4.3.2.2 Ansprechzeit.....	71
4.3.2.3 Temperaturabhängigkeit des Nachweises.....	73
4.3.2.4 Langzeituntersuchungen.....	74
4.3.3 Membranen hergestellt durch Reaktivputtern von Al in Argon/Sauerstoff.....	75
4.3.3.1 Sensitivität und Selektivität	75
4.3.3.2 Ansprechzeit.....	78
4.3.3.3 Temperaturabhängigkeit des Nachweises.....	79
4.3.3.4 Langzeituntersuchung.....	80
4.3.3.5 Diskussion der Ergebnisse.....	82
4.3.4 Membranen hergestellt durch Reaktivputtern von Al in Sauerstoff	84
4.3.4.1 Sensitivität und Selektivität	84
4.3.4.2 Ansprechzeit.....	85
4.3.4.3 Langzeituntersuchung.....	86
4.3.4.4 Diskussion.....	86
4.3.5 Membranen hergestellt durch Reaktivputtern von Al ₂ O ₃ in Argon/Sauerstoff.....	89
4.3.5.1 Sensitivität und Selektivität	89
4.3.5.2 Ansprechzeit.....	90
4.3.5.3 Temperaturabhängigkeit des Nachweises.....	91
4.3.5.4 Langzeituntersuchung.....	91
4.3.5.5 Diskussion.....	92
4.3.6 Metallisierte Selektormembranen	94
4.3.6.1 Sensitivität und Selektivität	94
4.3.6.2 Ansprechzeit.....	95
4.3.6.3 Diskussion.....	96
4.4 Vergleichende Betrachtung der Selektormembranen.....	97
5 Zusammenfassung	101
6 Literatur	105

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der Bedarf, gasförmige Bestandteile der Atmosphäre zu erfassen, hat in den letzten Jahren ständig zugenommen. Insbesondere das Interesse Gasanalytik für Massenanwendungen verfügbar zu machen, ist gestiegen, um vor schädlichen Gasen zu warnen oder alltägliche technische Prozesse über die Erfassung ihrer Gasemissionen zu steuern. Als Anwendungsbeispiele wären zu nennen: Lebensmitteltechnologische Prozesse [1, 2], die Atemkontrolle [3], die automatische Steuerung der Frischluftzufuhr bei Personenkraftwagen [4] sowie die Erfassung verkehrsbedingter Emissionen [5]. Bei diesen Anwendungen ist ein möglichst selektiver und schneller Nachweis von gasförmigen Komponenten der Luft gefordert. Erwünscht ist dabei häufig die simultane Analyse mehrerer, nebeneinander vorliegender organischer Gaskomponenten. Gerade in Anwendungen als Massenprodukte sollten Analysensysteme möglichst preiswert, einfach aufgebaut und in einigen Anwendungen auch mobil einsetzbar sein. Die Mobilität setzt dabei eine geringe Leistungsaufnahme und ein kleines Sensorsystem voraus.

Die klassische Gasanalytik mit Gaschromatographie, IR-Spektrometrie oder Massenspektrometrie ist zwar in der Lage, zuverlässig viele Gase nebeneinander nachzuweisen. Jedoch scheiden diese Methoden aufgrund ihrer geringen Mobilität, des hohen Energieverbrauchs und nicht zuletzt wegen der hohen Anschaffungs- und Betriebskosten für Massenanwendungen aus.

Eine einfache und kostengünstige Analyse der Luft ist mit Gassensoren möglich, die auf der Basis von halbleitenden Metalloxiden arbeiten. Bei diesem Sensortyp nutzt man die Leitfähigkeitsänderung von Metalloxiden in Abhängigkeit von der Luftzusammensetzung [6 – 10] aus. Diese Sensoren sind einfach realisierbar und können daher preiswert und in kleinsten Dimensionen hergestellt werden. Kleinheit und geringe Leistungsaufnahme machen diesen Sensortyp für den mobilen Betrieb geeignet, womit sich ein weites Einsatzgebiet auch in Haushalt und Kfz erschließt. In Japan sind Leitfähigkeits-Gassensoren in Haushalten als Leckagemelder für Stadtgas schon weit verbreitet [3].

Mit der Einfachheit des Nachweisprinzips dieser Sensoren ist jedoch eine mangelnde Selektivität verbunden. Dies erschwert den Nachweis eines bestimmten Gases, wenn mehrere Gaskomponenten nebeneinander vorliegen. Diesem Problem versuchte man einerseits durch gezielte Auswahl geeigneter Metalloxide [11] zu begegnen. Andererseits wurde versucht, durch eine Dotierung mit katalytisch aktiven Fremdmetallen die Selektivität zu steuern [12, 13]. Doch insbesondere bei Mischungen organischer Gase ist die Selektivität nach wie vor unzureichend. Ein weiterer Nachteil dieses Sensortyps ist die bisher ungenügende Langzeitstabilität an Luft.

Am Forschungszentrum Karlsruhe wird ein anderes Konzept verfolgt, das auf der Selektivitätssteuerung von Metalloxidgassensoren durch Beschichtung des Metalloxids mit einer selektiv permeablen, keramischen Membran beruht [14]. Die Selektormembran ist ein aktiver Baustein des Sensorsystems, denn sie nimmt Einfluß darauf, welche Luftkomponenten zur Detektorschicht gelangen. Modifikationen der Membran sollen eine gezielte Steuerung der Selektivität unabhängig vom Detektormaterial ermöglichen. Neben der Selektorfunktion soll die Membran chemischen und mechanischen Schutz für das Detektormaterial bieten und dadurch die Lebensdauer des Sensorsystems erhöhen. In bisherigen Arbeiten wurde dazu SiO_2 als Membranmaterial auf SnO_2 -Detektorschichten eingesetzt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Selektormembranen aus Al_2O_3 auf ebene SnO_2 -Detektorschichten aufzubringen und ihre Eignung für den gassensorischen Einsatz zu erproben. Dabei waren verschiedene Schichtpräparationsverfahren versuchsweise anzuwenden und deren Ergebnis chemisch zu charakterisieren. Al_2O_3 wurde als Basismaterial für die Selektormembranen ausgewählt, da es thermisch resistent ist und andere chemische Eigenschaften als SiO_2 aufweist. Bei der Beschichtung sollten mikrosystemfähige Verfahren getestet werden, da der Einsatz der Selektorschichten auch für Gassensor-Mikrosysteme [16] geplant ist. Durch Modifikationen der Al_2O_3 -Selektormembran sollen deren Eigenschaften gezielt verändert und dadurch die Selektivität beim Nachweis organischer Gase gesteuert werden. Erstmals sollte auch ein mehrstufiger Aufbau des Selektors realisiert werden, der in einer Beschichtung der Al_2O_3 -Membran mit Palladium bestand. Diese Metallisierung sollte die gezielte Oxidation bestimmter Gase bewirken [17] und außerdem die Haftung der Gasmoleküle auf der Membran erhöhen [18].

2 Grundlagen

2.1 Funktionsweise von halbleitenden Metalloxid-Sensoren

In Reinluft haben n-halbleitende Metalloxide wie SnO_2 eine niedrige Leitfähigkeit, bedingt durch die Chemisorption von Sauerstoff an der Oberfläche des Oxids. Gasförmiger Sauerstoff wird dabei als Ion unter Elektronenaufnahme aus dem Halbleiter gebunden, woraus eine Immobilisierung der Ladungsträger im Oberflächenbereich resultiert. Es entsteht eine an Ladungsträgern verarmte, oberflächennahe Zone, was mit einer Leitfähigkeitsabnahme des Metalloxids einhergeht. Bei Raumtemperatur in Atmosphäre bildet der adsorbierte Sauerstoff überwiegend O_2^- an der Oberfläche. Bei höheren Temperaturen dissoziiert O_2^- in die reaktivere Form O^- [7], es stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den adsorbierten Sauerstoffspezies ein.

Mit brennbaren, bzw. reduzierenden Gasen reagiert der chemisorbierte Sauerstoff unter Bildung gasförmiger Produkte, dabei werden Elektronen wieder freigesetzt und erhöhen die Leitfähigkeit des Halbleiters [8]. Auch andere Mechanismen können eine Leitfähigkeitsänderung hervorrufen: Wasser bewirkt ebenfalls eine Leitfähigkeitserhöhung, indem H_2O mit O^- zu OH-Gruppen reagiert. NO_2 verursacht eine Widerstandserhöhung durch die sogenannte charge-transfer-Adsorption [8].

Die Entfernung des adsorbierten Sauerstoffs durch die Nachweisreaktion ist in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei genügend hoher Temperatur reversibel. Wenn in der Atmosphäre kein reduzierendes Gas mehr vorliegt, dann kann sich das ursprüngliche Gleichgewicht mit adsorbiertem Sauerstoff wieder einstellen. Die Leitfähigkeit des Metalloxids nimmt folglich wieder ab.

Für die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ vom Partialdruck eines reagierenden Gases gilt das empirische Potenzgesetz [8]:

$$\sigma(c) - \sigma_0 = A \cdot c^\beta \quad (1)$$

- $\sigma(c)$: elektrische Leitfähigkeit in einer Atmosphäre mit reagierendem Gas der Konzentration c
- σ_0 : elektrische Leitfähigkeit in Reinluft (Referenzatmosphäre)
- A, β : gasspezifische Konstanten

Die Leitfähigkeitsänderung des Metalloxids ist also ein Maß für die Konzentration des reagierenden Gases. Auf der Grundlage dieses Effekts lassen sich daher aus halbleitenden Metalloxiden Sensoren zur Detektion von Gasen herstellen.

2.2 Konzept der Selektormembranen

Das neuartige Konzept der Beschichtung eines Metalloxid-Detektors mit einer Selektormembran („Selektor“), s. Abb. 1, bewirkt eine räumliche Trennung von Rezeption und Detektion beim Gasnachweis [14, 15]. Der Detektion vorgeschaltet sind mindestens zwei Schritte: die Adsorption der Komponenten eines Gasgemisches am Selektor und die nachfolgende Diffusion durch die Selektorschicht. Anschließend findet die Detektion der Komponenten am halbleitenden Metalloxid statt.

Der Selektor kann durch seine chemischen Eigenschaften und seine Morphologie den Adsorptions- und den Diffusionsvorgang beeinflussen und damit die Selektivität des Sensorsystems verändern. Durch das Selektormaterial selbst oder seine Dotierung kann eine katalysierte Reaktion hinzukommen, die dazu führt, daß die Gase mit anderer Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Es läßt sich auch ein mehrstufiger Aufbau des Selektors realisieren, wobei in diesem Fall jede Stufe die Selektivität unterschiedlich beeinflusst.

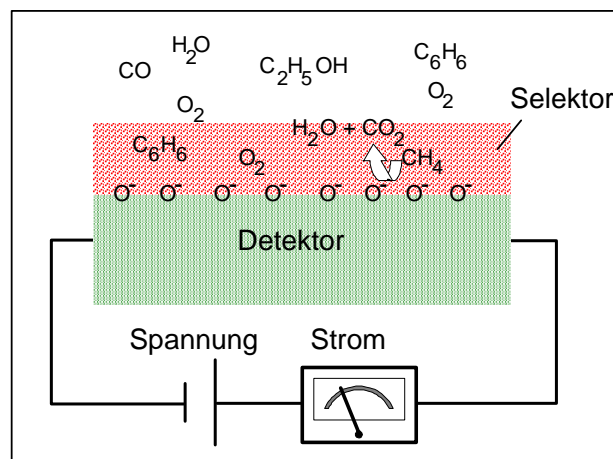


Abb. 1: Konzept der Selektormembranen, Sensoraufbau im Querschnitt.

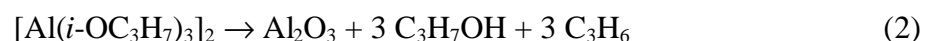
Die Steuerung der Selektivität durch eine Membran beinhaltet mehr Variationsmöglichkeiten als eine Dotierung des Detektormaterials. Äußerst vorteilhaft ist die Tatsache, daß die Eigenschaften des Selektors unabhängig von denen des Detektormaterials variiert werden können. Neben der Selektorfunktion soll die Membran chemischen und mechanischen Schutz für das darunterliegende Detektormaterial bieten und dadurch die Lebensdauer des Sensorsystems erhöhen. Da die halbleitenden Metalloxidfilme eine Betriebstemperatur des Sensors von ca. 300 – 500°C bedingen, muß die Selektorschicht aus thermisch resistentem Material bestehen.

2.3 Herstellungsverfahren für ultradünne Schichten

2.3.1 Chemische Gasphasenabscheidung

Die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD = Chemical Vapor Deposition) ist eine gängige Methode, z.B. in der Halbleitertechnik, zur Herstellung dünner Schichten. Bei der CVD-Technik werden eine oder mehrere flüchtige Substanzen (Vorläufersubstanz oder Precursor) verdampft, in der Gasphase zu einem Substrat transportiert und bilden dort durch eine chemische Reaktion, z.B. im einfachsten Fall durch thermischen Abbau (Pyrolyse), als Reaktionsprodukt eine feste Schicht. Diese Methode ist flexibel und erlaubt die einfache Variation von Schichtzusammensetzung und Morphologie. Die Schicht kann sukzessiv aus Moleküllagen aufgebaut werden, wodurch eine gezielte Membranherstellung für bestimmte Anforderungen möglich ist. Im Gegensatz zu physikalischen Methoden läßt sich mit CVD die gleichmäßige Beschichtung von Substraten unterschiedlichster Struktur erzielen.

Die ursprünglichen CVD-Verfahren der Halbleitertechnik zur Herstellung von Aluminiumoxid-Isolatorschichten arbeiten bei Temperaturen über 850°C, wobei meist AlCl₃ als Ausgangssubstanz eingesetzt wird [19]. Die hohen Zersetzungstemperaturen stellen jedoch eine große Beanspruchung für das Substrat dar. Durch die Verwendung von metallorganischen Verbindungen im sogenannten MOCVD-Verfahren, kann bei niedrigeren Abscheide-Temperaturen gearbeitet werden. Die Pyrolyse von Aluminiumtriisopropylat (ATIP) beginnt beispielsweise schon ab 270°C [20] und läuft nach folgender Reaktionsgleichung (mit Abscheideraten von 0,6 µm/min bei 420°C) ab [21]:



Bei dieser Reaktion ist von Vorteil, daß kein zusätzlicher Sauerstoff angeboten werden muß, außerdem entstehen keine aggressiven Nebenprodukte, wie z.B. HCl bei der Verwendung von AlCl₃. Diese Tatsache ist vor allem bei der Präparation in Ultra-Hoch-Vakuum-Anlagen (UHV-Anlagen) von großer Bedeutung.

Metallische Palladiumschichten können aus Palladiumacetylacetonat erhalten werden [22], welches durch Pyrolyse bei 350– 450°C metallisches Palladium liefert:



2.3.2 Physikalische Gasphasenabscheidung

Die Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD = Physical Vapor Deposition) umfaßt Verfahren wie die Bedampfung, die Ionenplattierung sowie die Materialzerstäubung durch Ionenbeschuß.

Mit der Kathodenzerstäubung, auch *Sputtern* genannt, lassen sich Schichten im Dickenbereich weniger Nanometer herstellen. Diese Methode wird schon seit einiger Zeit erfolgreich am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe zur Herstellung sensitiver Schichten angewandt [23]. Die Vorteile des Verfahrens liegen in der Vielfalt der übertragbaren Materialien (Metalle, Verbindungen) und den wenigen Einschränkungen bezüglich des Substratmaterials (Metalle, Glas, Kunststoffe). Es lassen sich sehr reine Schichten herstellen, denn der Einbau von Verunreinigungen während des Herstellungsprozesses ist durch Hochvakuumtechnik minimal. Bei ebenen Substraten können die abgeschiedenen Schichten mit Masken strukturiert werden.

Bei der Kathodenzerstäubung wird im Sputtergas (Inertgas, z.B. Ar, oder Reaktivgas, z.B. O₂) bei Drücken zwischen 10⁻³ und 10⁻² mbar eine Gasentladung erzeugt. Im elektrischen Feld zwischen Kathode und Substrat werden die Gasionen beschleunigt und treffen mit einigen keV auf das Target, wobei Atome und Molekülfragmente abgelöst werden. Das zerstäubte Material (zu 99% Neutralteilchen) scheidet sich in der Randzone der Gasentladung auf dem Substrat in dünnen Schichten ab. Zum Zerstäuben von Isolatoren muß ein Hochfrequenzfeld (f = 13,56 MHz) angelegt werden, da beim DC-Verfahren der Zerstäubungsprozeß durch die positive Aufladung des Targets zum Erliegen kommen würde. Zur Erhöhung der Abscheiderate wird beim *Magnetron* dem elektrischen Feld der Glimmentladung ein magnetisches Feld durch Permanentmagnete hinter der Kathodenplatte überlagert. Dadurch werden die Elektronen in der Nähe der Targetoberfläche konzentriert, der Ionisationsgrad des Plasmas steigt und die Erosion des Targets nimmt zu.

Im allgemeinen kann das Targetmaterial unter Erhaltung der vorgegebenen Stöchiometrie übertragen werden. Die Abscheidung von Oxiden entsprechend der Targetzusammensetzung gelingt jedoch nur durch Reaktivsputtern, d.h. mit sauerstoffhaltigem Sputtergas (z.B. Ar/O₂ 80/20 Vol%).

2.4 Analytische Methoden

Mit den eingesetzten analytischen Methoden soll einerseits die Oberfläche der Membranen charakterisiert werden, da diese entscheidenden Einfluß auf die Adsorption von Gasen hat. Andererseits sind die Elementverteilung im Membraninnern und die Übergangszone zwischen Membran und Detektor zu analysieren. Diese Aufgaben können nur mit oberflächensensitiven und zusätzlich mit tiefenauflösenden Analyseverfahren bewältigt werden.

2.4.1 Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

2.4.1.1 Grundprinzip

Die Methode der Photoelektronenspektroskopie [24] beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Wird ein Festkörper mit Röntgenlicht von ausreichender Energie bestrahlt, können auch Elektronen aus den inneren Schalen der Elektronenhülle der Atome (Rumpfelektronen) herausgelöst werden. Die ausgesandten Elektronen nennt man Photoelektronen. Um ein Photoelektronenspektrum zu erhalten, wird die Anzahl und die Energielage der Photoelektronen bestimmt, die unter Beschuß mit Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge ausgesandt werden. Die Differenz aus der Energie der Strahlung und der Bindungsenergie E_B des Elektrons in dem jeweiligen Orbital wird dem Photoelektron als kinetische Energie mitgegeben:

$$E_{kin}^0 = h\nu - E_B \quad (4)$$

E_{kin}^0 : kinetische Energie des Photoelektrons beim Verlassen der Probe
 h : Plancksche Konstante
 ν : Frequenz der Anregungsstrahlung

Zur Messung der kinetischen Energie müssen die Elektronen einen Analysator passieren, dessen effektive Austrittsarbeit ϕ ist in Gl. 5 berücksichtigt:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (5)$$

Obwohl die resultierenden Signale nach Gl. 4 scharf sein sollten, weisen sie eine gewisse Breite auf. Diese Verbreiterung wird hauptsächlich durch die Auflösung des Analysators und die Energiebreite der Anregung bestimmt. Es treten Intensitätsmaxima, sogenannte Peaks mit einer Breite im Bereich von 1 eV auf. Die Intensität der Elektronen, die den Festkörper ohne Energieverlust verlassen, nimmt exponentiell mit der Tiefe ihres Entstehungsorts ab. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper zwischen zwei inelastischen Stößen

beträgt nur einige nm, daher stammen 95% der gemessenen Elektronen aus einer Tiefe kleiner 10 nm. Dies macht XPS zu einer oberflächenempfindlichen Methode.

2.4.1.2 Elementidentifizierung

Die kinetische Energie eines austretenden Rumpfelektrons ist charakteristisch für das Element, aus dem es stammt, da die Bindungsenergie dieser Elektronen in erster Näherung von der Kernladungszahl abhängt. Durch die Energielage der Photoelektronen ist also eine Identifizierung der in der betreffenden Verbindung vorliegenden Elemente möglich. Ein Photopeak wird mit dem Elementsymbol und dem Kürzel des Herkunftsorbitals bezeichnet, z.B. C 1s, O 1s, Si 2p_{3/2} oder Sn 3d_{5/2}. Der Index gibt die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls bei Spin-Bahn-Kopplung an. Diese tritt bei Elektronen mit einer Nebenquantenzahl ungleich Null auf und führt zu einer Aufspaltung des Signals zu Dubletts.

2.4.1.3 Chemische Speziation

Je nach chemischer Umgebung eines Elements können Elektronen eines Orbitals Unterschiede in den Ionisierungsenergien aufweisen. Diese sogenannte chemische Verschiebung beruht auf der Tatsache, daß die Valenzelektronen auch eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe besitzen. Sie tragen damit zur Abschirmung der Kernladung bei, wodurch die Bindungsenergie der Rumpfelektronen beeinflußt wird. Durch die Ausbildung einer chemischen Bindung kommt es zu einer Veränderung der Elektronendichte der Valenzorbitale in Kernnähe. Stark elektronegative Bindungspartner verringern diese, daraus resultiert eine schwächere Abschirmung der Kernladung und eine höhere Bindungsenergie der Rumpfelektronen. Dabei gilt: je höher die Oxidationsstufe des Atoms ist, desto schwächer wird die Kernladung abgeschirmt und desto höher ist die Bindungsenergie der Rumpfelektronen. Die chemische Verschiebung hat je nach Element eine Größenordnung bis zu einigen eV. Durch sie sind also Aussagen über die chemische Umgebung eines Elements bzw. dessen Oxidationsstufe möglich.

2.4.1.4 Quantifizierung der Signale

Die Halbwertsbreite der Photopeaks ist hauptsächlich bedingt durch die Linienbreite der anregenden Röntgenstrahlung, das Auflösungsvermögen des Energieanalysators, sowie durch eine eventuell auftretende Aufladung der Probe. Um ein Signal quantitativ auszuwerten, wird die Fläche unter dem untergrundkorrigierten Signal bestimmt. Ursache des Untergrunds sind inelastische Streuvorgänge, die die Elektronen auf ihrem Weg durch den Festkörper erleiden, wodurch sie kinetische Energie verlieren. Der Untergrund steigt im Spektrum zu höheren Werten der Bindungsenergie an.

Die Gleichung zur Quantifizierung der Elementkonzentration in einer Probe mit *homogener* Tiefenverteilung lautet:

$$I_A = I_0 \cdot N_A \cdot A \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A(E_{kin}) \cdot T(E_{kin}) \cdot L \quad (6)$$

- I_A : Intensität eines Photopeaks für Element A
 I_0 : Röntgenfluß
 A : bestrahlte Probenfläche
 N_A : Zahl der Atome des Elementes A im beobachteten Volumen
 σ_A : Wirkungsquerschnitt der Photoionisation des betrachteten Orbitals
 $\lambda_A(E_{kin})$: mittlere freie Weglänge des Elektrons aus Element A im Festkörper
 $T(E_{kin})$: Transmission des Spektrometers
 L : Asymmetriefunktion; die den Anteil der räumlichen Intensitätsverteilung beschreibt, der vom Spektrometer erfaßt wird.

Zur Bestimmung von Konzentrationsverhältnissen zweier Elemente in *homogener Tiefenverteilung* in einer Verbindung kann man Intensitätsverhältnisse verwenden, wobei sich einige apparative Parameter und die Asymmetriefunktion L eliminieren lassen:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A / \sigma_A \cdot \lambda_A \cdot T_A}{I_B / \sigma_B \cdot \lambda_B \cdot T_B} \quad (7)$$

Die Größen σ , λ und T werden zum sogenannten *atomaren Empfindlichkeitsfaktor* S zusammengefaßt, damit folgt aus Gl. 7:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A / S_A}{I_B / S_B} \quad (8)$$

Die Werte für S basieren auf empirischen Daten und können der Literatur entnommen werden. Eine Erweiterung von Gl. 8 ermöglicht die Berechnung von Atomkonzentrationen c_x für ein beliebiges Element in der Probe:

$$c_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_i I_i / S_i} \quad (9)$$

2.4.2 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

Beschießt man einen Festkörper mit Ionen der Energie über ca. 100 eV, z.B. mit Ar^+ , so erfolgt ein Abtrag der Probe, der als Sputtern bezeichnet wird. Bei diesem Prozeß werden positive, negative und neutrale Teilchen von der Probenoberfläche abgelöst. Werden die neutralen Teilchen massenspektrometrisch analysiert, spricht man von Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS). Da die Sekundärteilchen im Festkörper eine kleine mittlere freie Weglänge aufweisen und daher aus den obersten drei Atomlagen stammen [25], ist SNMS besonders oberflächenempfindlich. Bedingt durch den ständigen Materialabtrag ist mit SNMS eine tiefenaufgelöste Elementanalyse möglich.

2.4.2.1 Konzentrationsbestimmung

Der größte Teil (> 95%) der gesputterten Teilchen sind neutrale Atome [26, 27], daher ist mit den atomaren SNMS-Signalen eine Elementquantifizierung möglich.

Für eine Probe im Sputtergleichgewicht (d.h. unter den stationären Bedingungen, bei denen der Fluß der abgetragenen Teilchen die gleiche Zusammensetzung wie die Probe hat) gilt folgender linearer Zusammenhang zwischen gemessener Intensität eines Elementes a und seiner Konzentration im Festkörper [26, 28, 29]:

$$I_a = i_p \cdot A \cdot c_a \cdot Y \cdot D^0(a) \quad (10)$$

$$\text{mit} \quad D^0(a) = \alpha_a \cdot \beta_a \cdot g_a \cdot T_a = \alpha_a \cdot G_a \quad (11)$$

- I_a : Summenintensität aller Isotope des Elementes a
- i_p : Primärstromdichte
- A : analysierte Probenfläche
- c_a : Atomkonzentration von Element a in der Probe (bei reinen Verbindungen stöchiometrischer Anteil)
- Y : totale Sputterausbeute der Probe
- $D^0(a)$: absoluter Elementdetektionsfaktor von a
- α_a : effektive, atomare Ionisierungswahrscheinlichkeit für a
- β_a : Anteil der Atome a , die den Festkörper als neutrales Atom verlassen
- g_a : Geometriefaktor
- T_a : Transmissionsfunktion des Spektrometers
- G_a : ionisationsunabhängiger Empfindlichkeitsanteil

Die Sputterausbeute Y gibt die Anzahl der gesputterten Atome des Feststoffs pro Primärion an und ist ein Maß für den Abtrag. Einen Zusammenhang zwischen makroskopischen Größen und der Sputterausbeute haben SIGMUND [30, 31] und andere für Primärionenenergien unter 1 keV hergeleitet:

$$Y \propto \gamma \cdot k \cdot E_0 \cdot \frac{1}{U_B} \cdot f(\theta) \quad (12)$$

- γ : Energieübertragungsfaktor eines elastischen Stoßes
 k : Korrekturfaktor für Rückstreuprozesse
 E_0 : Energie des Primärions (Projektils)
 U_B : Oberflächenbindungsenergie der Probenatome
 $f(\theta)$: Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute

Nach Gl. 12 ist die Sputterausbeute umgekehrt proportional zur Oberflächenbindungsenergie der Probenatome. Die Winkelabhängigkeit $f(\theta)$ gibt die Abhängigkeit der Sputterausbeute vom Einfallswinkel θ der Primärionen an. Für kleine und mittlere Beschußwinkel wird eine Zunahme mit steigendem Winkel nach einer cos-Funktion [32] gemäß Gl. 13 gefunden:

$$f(\theta) = \cos^{-1.7}(\theta) \quad \text{mit } \theta < 70^\circ \quad (13)$$

- θ : Einfallswinkel der Primärionen relativ zur Oberflächennormalen

Bei Einfallswinkeln $> ca. 70^\circ$ tritt eine rapide Abnahme der Sputterausbeute auf, da die Anzahl der gestreuten Primärionen stark wächst.

In der Praxis werden relative Detektionsfaktoren benutzt, um Elementkonzentrationen zu berechnen. Bildet man das Verhältnis aus den atomaren, isotonenkorrigierten Intensitäten zweier Elemente nach Gl. 10 erhält man:

$$\frac{I_a}{I_r} = \frac{c_a \cdot D^0(a)}{c_r \cdot D^0(r)} = \frac{c_a}{c_r} D_r(a) \quad (14)$$

$D_r(a)$ wird als relativer Detektionsfaktor des Elementes a bezüglich Element r (Referenz) bezeichnet. Nach Gl. 14 können aus den Intensitätsverhältnissen von Reinstverbindungen mit definierten stöchiometrischen Atomzahlverhältnissen relative Detektionsfaktoren bestimmt werden. Andererseits können mit bekannten relativen Detektionsfaktoren die Elementkonzentrationen in einer unbekannt Probe berechnet werden.

Damit die relativen Detektionsfaktoren miteinander verglichen werden können, müssen sie sich auf die gleiche Referenz beziehen. Bei den zur Konzentrationsberechnung benutzten Literaturwerten handelte es sich um Detektionsfaktoren, die auf $AM = \text{Average Metal}$ bezogen

sind. Sie unterscheiden sich lediglich um einen konstanten Faktor von den nach Gl. 14 bestimmten D_r [42]:

$$D_{AM}(a) = D_r(a) \cdot D_{AM}(r) \quad (15)$$

$D_{AM}(a)$: relativer Detektionsfaktor von a bezogen auf AM

$D_r(a)$: relativer Detektionsfaktor von a bezogen auf Referenzelement

$D_{AM}(r)$: relativer Detektionsfaktor des Referenzelements r bezogen auf AM

2.4.2.2 Tiefenskalierung

Erfasst man während des Sputterns den zeitlichen Verlauf der Intensität einer Spezies, so erhält man ein Zeitprofil, dessen Zeitachse mit der sogenannten Erosionsrate (oder Tiefenvorschub in nm/s) \dot{z}_i in eine Tiefenskala konvertiert werden kann. Nach Gl. 16 ist die Erosionsrate in einer homogenen Schicht proportional zur Primärstromdichte und zur Sputterausbeute:

$$\dot{z}_i = i_p \cdot \frac{1}{F} \cdot \frac{Y_i \cdot M_i}{\rho_i \cdot \nu_i} \quad (16)$$

\dot{z}_i : Erosionsrate der Verbindung (Komponente) i

i_p : Primärstromdichte

F : Faradaykonstante

Y_i : totale Sputterausbeute von Verbindung i

M_i : Molmasse der Verbindung i

ρ_i : Dichte von Verbindung i

ν_i : Zahl der Atome in der stöchiometrischer Einheit der Verbindung i

Aus dem zeitlichen Intensitätsverlauf einer Spezies kann daher mit bekannter Erosionsrate die Dicke einer Schicht bestimmt werden. Definitionsgemäß ist man an der Schichtgrenze angelangt, wenn 50% der Intensitätsänderung erreicht sind.

2.4.2.3 Tiefenauflösung

Die Tiefenauflösung ist das Maß dafür, wie scharf eine Analysenmethode einen Konzentrationswechsel wiedergeben kann. Sie ist definiert als die Differenz der Tiefenwerte Δz bei 16% und 84% des Intensitätsübergangs [33].

Durch Inhomogenitäten der Ionenstromdichte über die analysierte Probenfläche wird bei Proben mit ursprünglich scharfem Schichtaufbau kein ideal kastenförmiger Intensitätsverlauf (entsprechend dem absoluten Konzentrationswechsel) im Tiefenprofil gefunden (siehe Abb2).

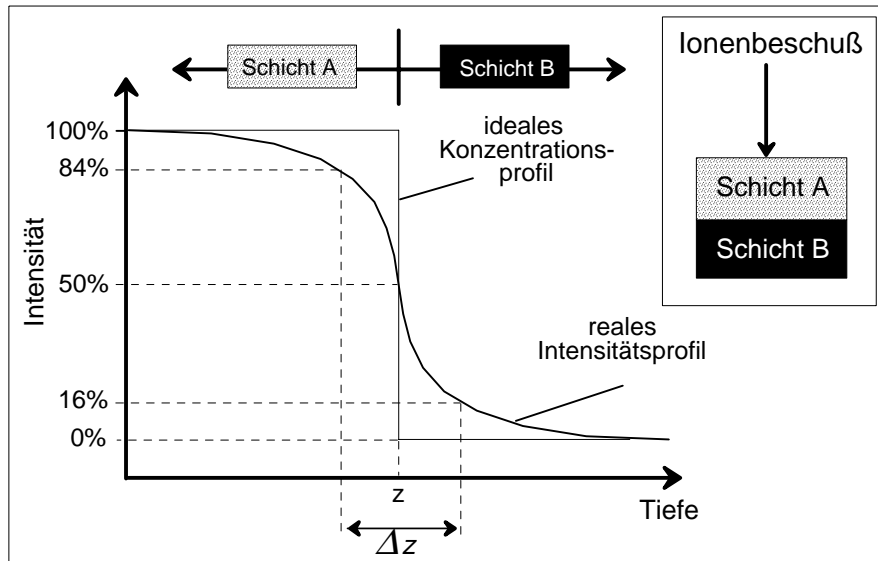


Abb. 2: Definition der Tiefenauflösung.

Mit zunehmender Tiefe des Sputterkraters verschlechtert sich die Tiefenauflösung, d.h. ihre Werte werden größer, weil sich die lateralen Inhomogenitäten der Beschußstromdichte akkumulativ auswirken. Häufig ist dagegen $\Delta z/z$ ungefähr konstant [34]. Diffusionsvorgänge, z.B. im Bereich von Schichtwechseln, können erfaßt werden, wenn die Ausbreitung der Grenzschicht über die Tiefenauflösung hinausgeht.

3 Experimentelles

3.1 Herstellung und Kontaktierung der Detektorschichten

Die Detektorschichten aus Zinndioxid wurden in einer Magnetronsputteranlage, siehe Abb. 3, durch Zerstäubung von festem SnO_2 (99,9%; Fa. LEYBOLD) mittels eines Hochfrequenz-Plasmas (13,56 MHz) hergestellt (vgl. Abschnitt 2.3.2). Als Substrate dienten polierte, quadratische Quarzglasplättchen (Suprasil; Fa. HERAEUS), mit einer Kantenlänge von 15 mm und einer Dicke von 1 mm. Vor der Verwendung wurden die Suprasilplättchen mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt (ca. 10 min), anschließend bei 150°C getrocknet und mit Stickstoff entstaubt.

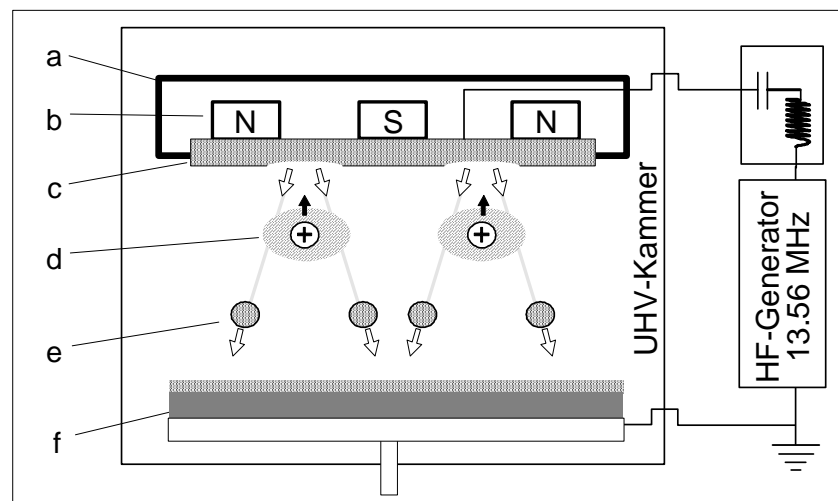


Abb. 3: Magnetronsputteranlage: a) Magnetron-Kathode, b) Permanentmagnet, c) Target, d) Plasma, e) gesputtertes Targetmaterial, f) Substrat.

Da beim Sputtern von Zinndioxid in reinem Argon ein Sauerstoffdefizit auftreten kann, wurde in einer Reaktivgas-Atmosphäre aus 80 Vol% Ar-6.0 und 20 Vol% O_2 -4.8 (Fa. MESSER GRIESHEIM) gesputtert, um die Stöchiometrie des SnO_2 zu erreichen. Die Anlage wurde vor Beginn des Sputterprozesses mit einer Turbomolekularpumpe auf einen Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert. Nach Erreichen dieses Druckes wurde das Reaktivgas über ein Regelventil in der Weise zugeleitet, daß sich ein konstanter Betriebsdruck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar einstellte.

Bei einer Hochfrequenzleistung von 60 W ließ sich eine Wachstumsrate von 0,2 nm/min erzielen. Wachstumsrate und Schichtdicke wurden über ein Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät (XTC/2; Fa. LEYBOLD) bestimmt. Das Gerät mißt die Änderung der Eigenfrequenz eines Schwingquarzes in Abhängigkeit von der Massebelegung, bei bekannter

Dichte des deponierten Materials kann daraus die Schichtdicke berechnet werden. In dieser Arbeit wurden ausschließlich SnO_2 -Schichten verwendet, deren Dicke mittels Schwingquarzmessungen unter Verwendung der Dichte $d_{\text{SnO}_2} = 6,95 \text{ g/cm}^3$ [35] zu 300 nm berechnet wurde. Bei SNMS-Untersuchungen (Abschnitt 4.2) beschichteter Sensoren wurden für die SnO_2 -Schichten Dicken zwischen 280 und 340 nm bestimmt.

Ebenfalls durch Sputterdeposition, wurden in einem anschließenden Schattenmaskenprozeß auf die SnO_2 -Schichten zwei Streifen aus Platin aufgebracht, die als Elektroden für spätere Leitfähigkeitsmessungen dienten. Die Sputterdeposition der Elektroden fand ebenfalls in der oben beschriebenen Magnetronsputteranlage (Abb. 3) statt, wobei ein Platin-Target benutzt wurde.

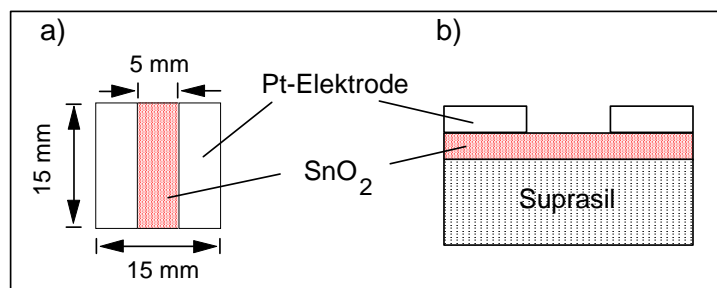


Abb. 4: Struktur und Schichtaufbau der Testsensoren:
a) Aufsicht, b) Querschnitt.

Mit Argon-6.0 (Fa. MESSER GRIESHEIM) als Sputtergas bei einem Druck von $p = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Sputterleistung von 100 W wurde eine Abscheiderate von 6 nm/min erzielt (mit $d_{\text{Pt}} = 21,40 \text{ g/cm}^3$ [35]). Die hergestellten Platinelektroden waren 15 mm lang, 5 mm breit und 300 nm dick, der Abstand zwischen beiden betrug 5 mm, die Fläche des freien SnO_2 war damit ebenso groß wie die einer Elektrode (siehe Abb.4).

3.2 Herstellung der Selektormembranen

Es wurden Selektorschichten aus Aluminiumoxid durch zwei Verfahren hergestellt: einerseits mittels Gasphasenabscheidung (CVD), andererseits durch Sputterdeposition. Bei der Herstellung durch Sputterdeposition wurden zudem drei Schichtvarianten durch Verwendung verschiedener Target- und Sputtergas-Zusammensetzungen erhalten. Die Herstellung von Selektormembranen unterschiedlicher Schichtdicke geschah bei allen Verfahren durch Variation der Beschichtungsdauer.

3.2.1 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Bei der Herstellung von Selektorschichten mit CVD wurde Aluminiumtriisopropylat („ATIP“; 97%; zur Synthese; Fa. MERCK-SCHUCHARDT) als Vorläufersubstanz („Precursor“) eingesetzt (vgl. Kap. 2.3). Wegen der starken Wandkondensation des Precursors wurde für die Gasphasenabscheidung eine spezielle Vakuumapparatur („CVD-Apparatur“) aufgebaut, die in Abb. 5 gezeigt ist.

Die Apparatur wird durch eine Turbomolekularpumpe mit einer Drehschieber-Vorpumpe evakuiert, der Basisdruck liegt bei etwa $1 \cdot 10^{-8}$ mbar (ohne Ausheizen). Durch zwei Torventile kann die CVD-Kammer während der Beschichtung abgeschlossen werden. Der Aufbau erlaubt das Arbeiten im Durchfluß durch eine zusätzliche Pumpleitung (Bypassleitung 1), wobei über eine Kühlfalle abgepumpt wird, um dampfförmige Stoffe auszukondensieren. Während der Gasphasenabscheidung werden die Proben- und Precursor-Verdampfungstemperatur geregelt. Außerdem wird der Druck in Bypassleitung 1 (nach der Kühlfalle) mit einem Wärmeleitungs-Vakuummeter, Typ Thermovac (Fa. LEYBOLD-HERAEUS) erfaßt. Der gemessene Bypassdruck entspricht aus zwei Gründen nur ungefähr dem tatsächlichen Druck an der Probe: erstens ist das Thermovac auf Stickstoffatmosphäre kalibriert und zeigt zu hohe Werte an, wenn überwiegend organische Dämpfe vorhanden sind [36], zweitens wird in einiger Entfernung von der Probe gemessen.

Das ATIP wird in einem Edelstahlschiffchen in den Verdampfer eingebracht. Dieser besteht im wesentlichen aus einem Rohr, um das außen eine elektrische Widerstandsheizung gewickelt ist. Ein Thermoelement zur Temperaturmessung und Heizungsregelung befindet sich an der Rohrwand; es sind Verdampfungstemperaturen bis ca. 200°C erreichbar. Das dampfförmige ATIP entweicht am probenseitigen Rohrende durch eine runde Öffnung mit 2 mm Durchmesser. Zum Beenden der Beschichtung und um eine definierte Beschichtungsdauer zu erreichen, wird über Bypassleitung2 das dampfförmige ATIP abgepumpt.

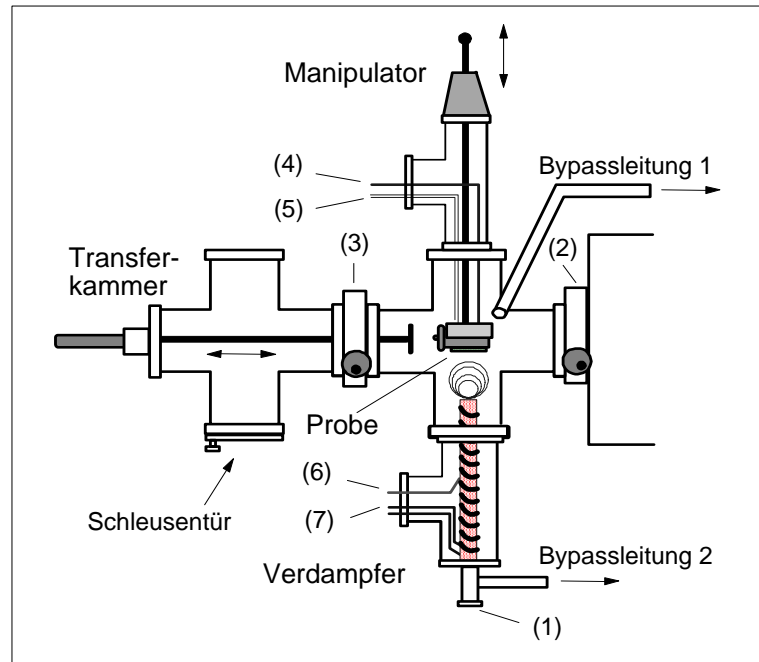


Abb. 5: CVD-Anlage (1) Schleuse für Ausgangsverbindungen; (2), (3) Torventile; (4) Thermoelement der Probe; (5) Elektrische Zuleitung für die Probenheizung; (6) Thermoelement des Verdampfers; (7) Elektrische Zuleitung für die Verdampferheizung.

Die Probe, bzw. der zu beschichtende Sensor, wurde mit einer Maske auf einem Probenhalter befestigt und über die Transferkammer in die CVD-Kammer eingeschleust. In der Beschichtungsposition betrug die Entfernung zwischen Probenoberfläche und Öffnung des Verdampfers ca. 40 mm. Das Maskenfenster war etwas breiter als die freie Zinndioxidfläche der Sensoren, so daß die hergestellten Aluminiumoxidschichten auf beiden Seiten ca. 1 mm auf die Platin-Kontaktstreifen überlappten, s. Abb. 6. Eine Beschichtung der gesamten Platin-Elektroden wurde vermieden, um Kontaktprobleme bei den Leitfähigkeitsmessungen zu verhindern. Der Probenhalter war mit einer elektrischen Widerstandsheizung und einem Thermoelement zur Temperaturkontrolle und Heizungsregelung ausgestattet, die Proben temperatur wies bei der Beschichtung eine Schwankung von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ auf.

Zunächst wurde die Probe auf die gewünschte Temperatur geheizt, anschließend die Verdampferheizung eingeschaltet. Hatte der Verdampfer die gewünschte Endtemperatur erreicht, wurde das Ventil zur Bypassleitung 1 leicht geöffnet, wobei sich im Bypass typischerweise ein Druck von ca. 0,2 mbar einstellte. Um die Beschichtung zu beenden, wurde zunächst Bypassleitung 2 und anschließend Bypassleitung 1 ganz geöffnet.

Das ATIP wurde im Verdampfer auf eine Temperatur von 120°C erhitzt, es liegt bei dieser Temperatur in geschmolzenem Zustand vor (Schmelzpunkt 118°C) und weist einen Sättigungsdampfdruck von 5 Torr auf [20]. Die Abscheidung wurde stets bei einer Substrattemperatur von 300°C durchgeführt, wobei sich eine Abscheiderate von ca. 2 nm/min ergab. Die Dicke der hergestellten Schichten lag zwischen 2 und 117 nm.

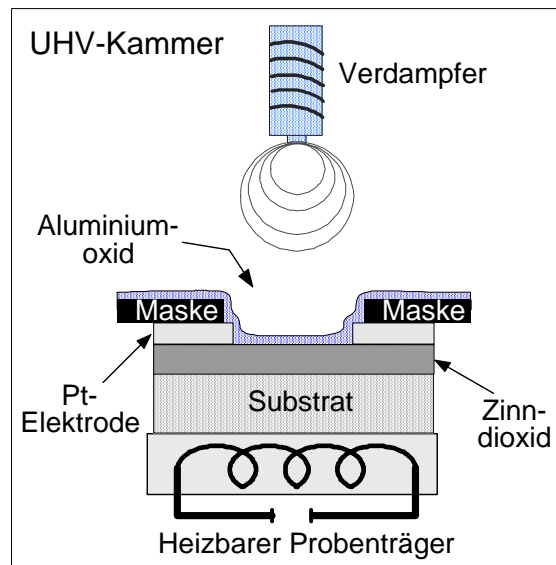


Abb. 6: CVD-Verfahren, schematische Darstellung.

3.2.2 Deposition durch Reaktivputtern (RS)

Alle durch Reaktivputtern erhaltenen Schichten wurden in der in Kap. 3.1, S. 15 beschriebenen Anlage hergestellt. Die Sensoren wurden mit einer Maske auf einem Substratteller befestigt (siehe Abb. 7). Das Maskenfenster war wie beim CVD-Verfahren etwas breiter als die freie SnO_2 -Fläche, vgl. Abb. 6. Durch Zuleitung des Reaktivgases (Ar/O_2 oder O_2) wurde ein Betriebsdruck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt.

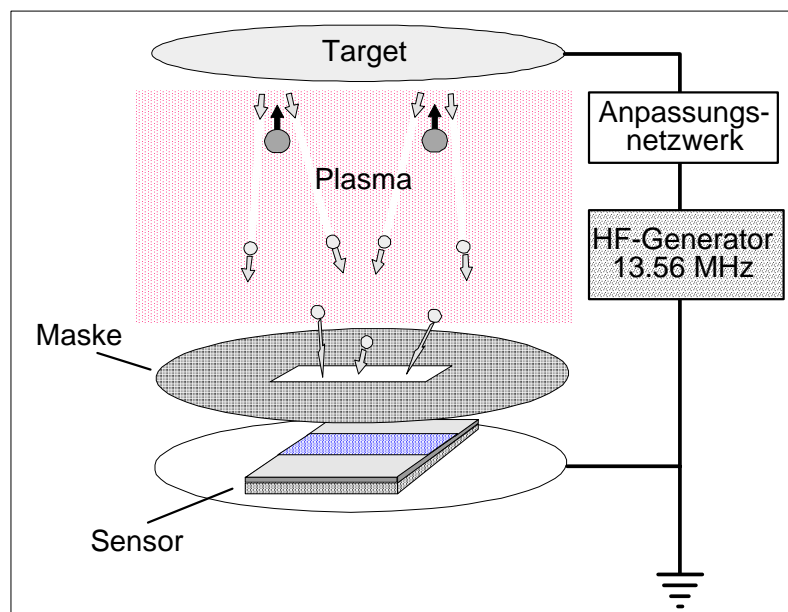


Abb. 7: Sputterdeposition zur Herstellung der Selektormembranen.

Während der Deposition stellte sich am Substrat eine Temperatur von ca. 80°C ein, abgeschätzt aus Messungen am Substratteller unter ähnlichen Bedingungen [43]. Wachstumsraten und Schichtdicken wurden wiederum mit dem Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät bestimmt, wobei für Al₂O₃ eine Dichte von $d = 3,97 \text{ g/cm}^3$ [35] (dies entspricht etwa der Dichte von α -Al₂O₃) verwendet wurde.

Insgesamt wurden 3 Typen von Schichten durch Verwendung unterschiedlicher Targets und Reaktivgasatmosphären hergestellt:

3.2.2.1 Reaktivputtern eines Al-Targets in Ar/O₂-Atmosphäre

Durch Reaktivputtern eines Aluminium-Targets in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre (80 Vol% Ar-6.0; 20 Vol% O₂-4.8; Fa. MESSER GRIESHEIM) bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar wurden mit „RS(Al)“ bezeichnete Schichten hergestellt. Mit einer Hochfrequenzleistung von 200 W resultierten Wachstumsraten von ca. 0,2 nm/min. Es wurden Schichten mit Dicken von 11 bis 135 nm hergestellt.

3.2.2.2 Reaktivputtern eines Al-Targets in O₂-Atmosphäre

Die nachfolgend mit „RS-O(Al)“ bezeichneten Schichten wurden ebenfalls aus einem Aluminium-Target erhalten, das in reiner Sauerstoff-Atmosphäre (O₂-4.8; Fa. MESSER GRIESHEIM) bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar mit einer Hochfrequenzleistung von 200 W reaktiv gesputtert wurde. Die Abscheiderate lag unter diesen Bedingungen bei ca. 0,1 nm/min. Die Dicke der hergestellten Schichten lag zwischen 70 und 92nm.

3.2.2.3 Reaktivputtern eines Al₂O₃-Targets in Ar/O₂-Atmosphäre

In diesem Fall wurden die Selektorschichten, nachfolgend „RS(Al₂O₃)“ genannt, durch Reaktivputtern eines Aluminium-Oxid-Targets in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre (80 Vol% Ar-6.0; 20 Vol% O₂-4.8; Fa. MESSER GRIESHEIM) bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar erzeugt. Bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W wurde eine Abscheiderate von 0,1 nm/s erzielt. Es wurden Schichten mit einer Dicke von 25nm hergestellt.

3.3 Metallisierung der Selektormembranen mit Palladium

Die Metallisierung der Selektorschichten wurde nach zwei Verfahren hergestellt: zum einen durch Gasphasenabscheidung und zum anderen durch Sputterdeposition.

3.3.1 Metallisierung durch CVD

Metallisierungen mit CVD („CVD-Pd“) wurden in der CVD-Apparatur durchgeführt, die ebenfalls zur Herstellung der Aluminiumoxidschichten eingesetzt wurde, siehe Kap. 3.2.1, S. 17. Als Precursor diente hierbei Palladium(II)acetylacetonat ($\text{Pd}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$; > 99%; zur Synthese; MERCK-SCHUCHARDT), welches bei 150°C verdampft und bei 375°C am Substrat pyrolytisch zu Palladium zersetzt wurde [22]. Es ergab sich eine Abscheiderate von ca. 0,3 nm/min. Die Pt-Kontakte waren bei diesem Prozeß vollständig durch eine Maske abgedeckt, das Maskenfenster war also etwas kleiner als bei den Beschichtungen mit Aluminiumoxid. Dies sollte verhindern, daß die leitende Pd-Schicht elektrischen Kontakt zwischen den Pt-Elektroden herstellt und einen Kurzschluß verursacht.

Die Probe wurde zunächst wieder auf die gewünschte Temperatur gebracht und anschließend die Verdampferheizung eingeschaltet. Hatte der Verdampfer die Temperatur von 150°C erreicht, wurde die Bypassleitung 1 leicht geöffnet. Im Bypass stellte sich während der Bedampfung ein Druck von ca. $8 \cdot 10^2$ mbar ein (zur Druckmessung siehe Abschnitt 3.2.1).

3.3.2 Metallisierung durch Sputterdeposition

Die Metallisierung durch Sputterdeposition („Sp-Pd“) wurde in der in Kap. 3.1, S. 15 beschriebenen Anlage durchgeführt. Ein Palladium-Target (99,99999%; Fa. HERAEUS) ist hierbei mit Argon-6.0 (Fa. MESSER GRIESHEIM) bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar gesputtert worden. Die Proben waren mit einer Maske auf einem Substratteller befestigt, die, wie bei der Metallisierung durch CVD, die Pt-Elektroden vollständig abdeckte. Bei 25 W Hochfrequenzleistung wurde mit $d_{Pd} = 12,038 \text{ g/cm}^3$ [35] eine Depositionsrate von 0,4 nm/min bestimmt.

3.4 Sensortests

3.4.1 Versuchsdurchführung

Die Sensoren wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 250 - 550°C einem genau definierten Gemisch aus Prüfgas und synthetischer Luft („*Testgasgemisch*“) ausgesetzt, um die Leitfähigkeitsänderung zu messen. Da die verwendeten SnO₂-Detektorschichten im unbeschichteten Zustand ein Empfindlichkeitsmaximum bei 350°C aufweisen [14], wurde meist bei dieser Betriebstemperatur gearbeitet. Die Gasexposition fand entweder pulsweise im Wechsel mit unkontaminierter, trockener, synthetischer Luft („*Reinluft*“) statt, oder es wurde ein additives Dosierverfahren [14] angewandt, bzw. eine Kombination aus beiden Verfahren, vgl. Abb. 9, S. 23. Bei dem additiven Dosierverfahren wird unmittelbar nach dem ersten Testgaspuls die nächste Konzentration eingestellt, ohne die Regenerationzeit des Sensors abzuwarten. Die Dauer eines Testgaspulses betrug 10 – 45 min in Abhängigkeit von der Höhe der Konzentration. Bei allen Messungen wurde ein Gesamtgasfluß von 1l/min eingehalten.

Nach der Präparation und vor dem Sensortest wurden die Sensoren bei der späteren Betriebstemperatur getempert. Durch das Tempern („*Konditionierung*“) sollte die Einstellung eines konstanten Widerstands der Detektorschicht erreicht werden, denn ein zeitlich stark veränderlicher Detektorwiderstand würde beim sensorischen Einsatz stören.

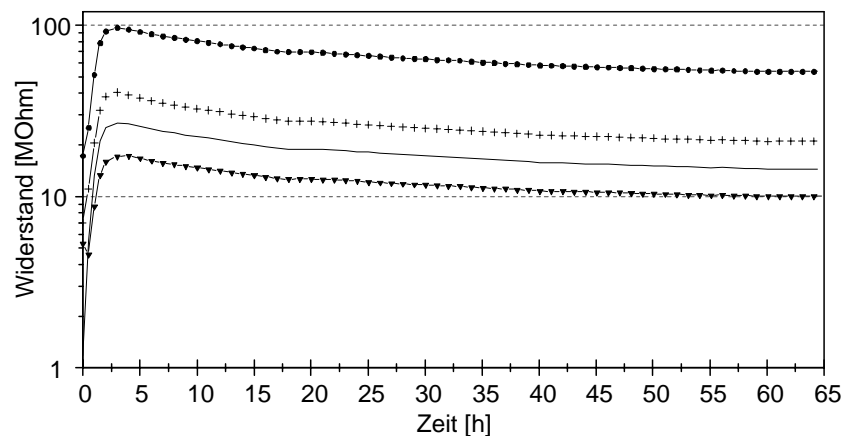


Abb. 8: Konditionierung von vier nackten Sensoren in Reinluft (ca. 0,2 l/min) bei 350°C in der Testapparatur. Gezeigt ist die Widerstandsänderung mit der Zeit.

Zur Konditionierung wurden die Sensoren in die in Abschnitt 3.5 beschriebene Apparatur eingebaut und 3 d bei Betriebstemperatur unter einem Strom von ca. 0,2 l/min Reinluft getempert. Abb. 8 zeigt die Widerstandsänderung von vier nackten Sensoren während der Konditionierung, man erkennt, daß sich nach etwa 60 h bei allen Sensoren ein konstanter Widerstandswert einstellte.

Nach Abschluß der Sensortests wurden die Sensoren bei 350°C in Laboratmosphäre gelagert.

3.4.2 Auswertung der Leitfähigkeitsuntersuchungen bei Gasexposition

Abb. 9 zeigt die Widerstandsänderung eines unbeschichteten Sensors bei Testgas-Exposition im Wechsel mit Reinluft bei 350°C.

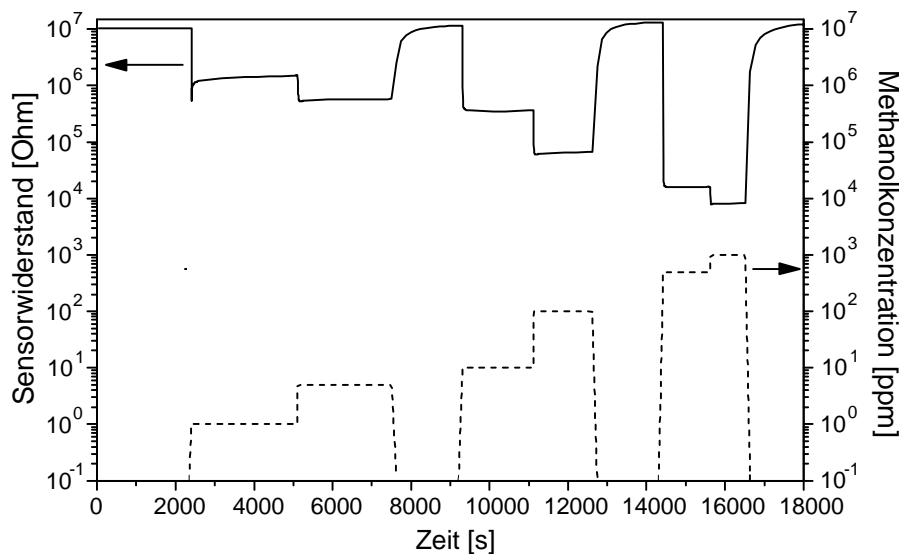


Abb. 9: Resultierende Widerstandsänderungen eines nackten Sensors bei Testgas-Exposition (Methanol in synthetischer Luft) verschiedener Konzentrationen im Wechsel mit Reinluft bei 350°C. Gezeigt ist die vorgegebene Methanolkonzentration und die gemessene Widerstandsänderung des Sensors.

Die *relative Leitfähigkeit*, das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeit unter Testgasatmosphäre der Konzentration c zur elektrischen Leitfähigkeit in Reinluft σ_0 (Referenzleitfähigkeit), wird gemäß Gl.17 als *Sensorsignal* $S(c)$ definiert:

$$S(c) = \frac{\sigma_{gas}(c)}{\sigma_0} = \frac{R_0}{R_{gas}(c)} \quad (17)$$

$\sigma_{gas}(c)$, $R_{gas}(c)$: elektrische Leitfähigkeit, bzw. Widerstand unter Testgasatmosphäre der Konzentration c

σ_0 , R_0 : elektrische Leitfähigkeit in Reinluft (Referenzleitfähigkeit), bzw. Widerstand in Reinluft

Zur Signalberechnung werden die Widerstandswerte nach Erreichen des stationären Zustands herangezogen. Die doppeltlogarithmische Auftragung von $S(c)-1$, der *relativen Leitfähigkeitsänderung*, gegen die Prüfgaskonzentration liefert die Kalibrier-Gerade für den entsprechenden Sensor. Die Steigung dieser Geraden entspricht dem Exponenten β des

Potenzgesetzes für den Gasnachweis (Gl. 1, S. 3) der Achsenabschnitt gibt die Konstante A wieder. Je empfindlicher der Nachweis eines Gases ist, desto höher ist die Geradensteigung, bzw. der Exponent des Potenzgesetzes.

Um den Einfluß einer Beschichtung auf die Empfindlichkeit des Sensors für ein bestimmtes Gas beschreiben zu können, wurde das *relative Sensorsignal* S_{rel} definiert (siehe Gl. 18). S_{rel} ist das Sensorsignal nach Beschichtung für ein Gas i der Konzentration c , bezogen auf das Signal vor der Beschichtung für dasselbe Gas, gleicher Konzentration.

$$S_{rel} = \frac{S_i^{besch.}}{S_i^{nackt.}} \quad (18)$$

$S_i^{besch.}$: Signal des beschichteten Sensors für Gas i der Konzentration c

$S_i^{nackt.}$: Signal des nackten Sensors für Gas i der Konzentration c

Liegt das relative Sensorsignal über 1, wird durch die Beschichtung eine Empfindlichkeitszunahme hervorgerufen, bei Werten unter 1 verursacht die Membran eine Empfindlichkeitsverringerng.

Um den Einfluß der Beschichtung auf die Selektivität zu beschreiben, wurde der sogenannte *Selektivitätskoeffizient* P benutzt, wie er in Gl. 19 definiert ist:

$$P_{(i;j)} = \frac{S_{i,rel}}{S_{j,rel}} \quad (19)$$

$S_{i,rel}$: relative Signal des beschichteten Sensors für Gas i der Konzentration c

$S_{j,rel}$: relative Signal des beschichteten Sensors für Gas j der Konzentration c

Wird die Empfindlichkeit für die Gase i und j in gleicher Weise durch eine Beschichtung verändert ergibt sich für $P_{(i;j)}$ ein Wert von 1. Eine Bevorzugung des Gases i gegenüber j führt zu einem Selektivitätskoeffizienten >1 , im umgekehrten Fall erhält man Werte <1 .

Das Zeitverhalten eines Sensors bei Gasexposition wird durch die sogenannte *Ansprechzeit* t_{90} charakterisiert. Dies ist die Zeit, die vergeht, bis nach einer plötzlichen Gasexposition 90% des Endsignals erreicht sind. Durch t_{90} kann beurteilt werden, welche Verzögerung beim Nachweis durch eine Membran, bzw. durch einen Selektor verursacht wird.

3.4.3 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsmessungen bei Gasexposition wurde überprüft, indem sieben unbeschichtete und vier beschichtete Sensoren an aufeinanderfolgenden Tagen (bis zu drei) jeweils einem sensorischen Test unterzogen wurden. Dabei wurden die Sensoren verschiedenen Methan- und Propankonzentrationen bei 350°C ausgesetzt. Über die Kalibrier-

Gerade wurde jeweils das Signal für 1000 ppm des entsprechenden Gases berechnet. Es ergab sich bei allen Sensoren und für beide Gase eine maximale Abweichung von $\pm 20\%$ vom Mittelwert der Signale für 1000 ppm.

3.5 Sensortestapparatur

Für die Leitfähigkeitsuntersuchungen der Sensoren wurde die in Abb. 10 gezeigte Apparatur verwendet.

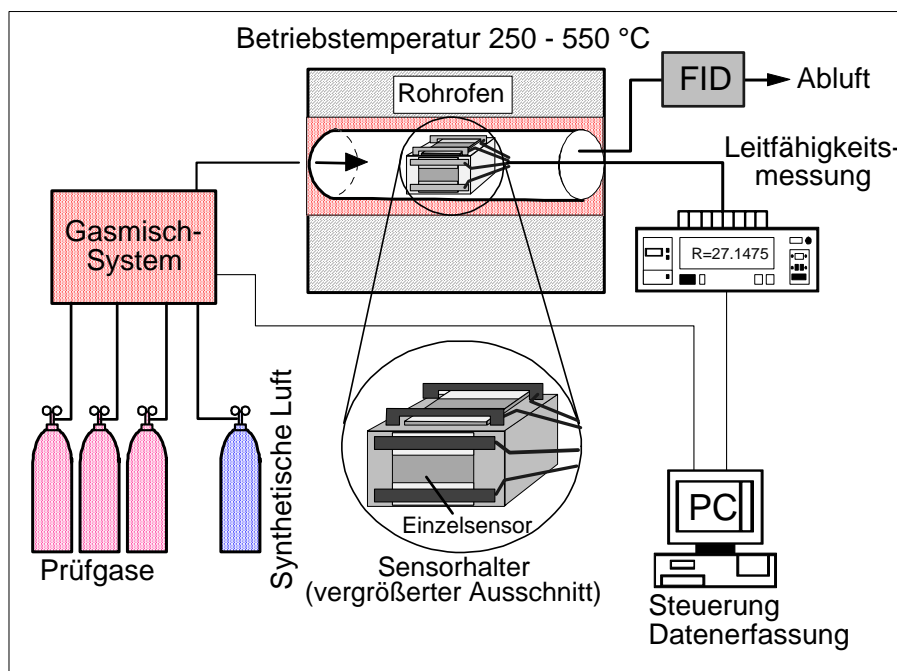


Abb. 10: Schematischer Aufbau der Testapparatur für die Leitfähigkeitssensoren, mit Ausschnittsvergrößerung des Sensorhalters; FID= Flammenionisationsdetektor.

Es wurde ein Sensor-Halter entworfen und gebaut, der auf den Seitenflächen eines Keramikquaders Plätze für maximal vier Sensoren bietet. Die Sensorplätze sind rotationsymmetrisch bezüglich des Gasstroms angeordnet (siehe Ausschnittsvergrößerung Abb. 10), um gleiche Anströmung und gleiches Testgasangebot zu gewährleisten. Metallbügel mit integrierten Platinspitzen dienen zur Halterung der Sensoren und zur elektrischen Kontaktierung.

Die Sensorwiderstände wurden durch eine Zweipunkt-Widerstandsmessung mit einem Multimeter, Modell 199, der Fa. KEITHLEY ermittelt, wobei eine konstante Spannung von 4,5 V an den Sensor angelegt und der fließende Strom gemessen wurde. Das Multimeter, dessen Meßbereich von 300 Ω bis 300 M Ω reicht, war über eine *IEEE*-Schnittstelle mit einem Rechner (PC) verbunden. Von dort wurde mit einem Meßprogramm, das gleichzeitig zur Steuerung des Gasmischsystems diente (siehe unten), die sequentielle Messung der Widerstände mit automatischer Meßbereichumschaltung gestartet. Die Meßwerte des

Multimeters wurden vom Rechner gespeichert; bei der sequentiellen Messung von vier Sensoren ergab sich eine zeitliche Auflösung der Meßwerte von ca. 5s.

Der gesamte Sensorhalter war umgeben von einem abgeschlossenen Quarzglasrohr (Durchmesser 2,7 cm; Länge 55 cm), in dem die Sensoren dem Testgasgemisch ausgesetzt wurden. Das Quarzglasrohr befand sich in einem Rohrofen, um die Sensoren auf die Betriebstemperatur zu bringen. Die beheizte Strecke betrug ca. 35 cm, das Glasrohr wurde so positioniert, daß sich die Sensoren im Zentrum des Rohrofens befanden.

Mischungen von verschiedenen Prüfgaskonzentrationen in synthetischer Luft wurden mit einem speziell für diesen Zweck aufgebauten Gasmischsystem (siehe Abschnitt 3.6) hergestellt. Es wurden die in Tab. 1 aufgeführten, in Stickstoff oder synthetischer Luft verdünnten Prüfgase verwendet, die in Druckgasflaschen vorlagen. Um verschiedene Substanzklassen abzudecken, wurden die Prüfgase aus der Gruppe der Alkane, Aromaten und Alkohole ausgewählt. Die Wahl von je zwei Vertretern pro Gruppe sollte Hinweise dafür liefern, ob eine durch die Membran hervorgerufene Nachweisveränderung eine ganze Substanzklasse betrifft. Zusätzlich wurde Kohlenmonoxid als Prüfgas eingesetzt, da es ähnlich wie Kohlenwasserstoffe nachgewiesen wird und eine kleinere Molekülgröße aufweist.

Tab. 1: Benutzte Prüfgase. Die Konzentrationsangaben und deren Genauigkeit sind Herstellerangaben.

Gas	Konzentration [ppm]	Trägergas	Hersteller
Methan	2000 ± 2%	synthetische Luft	ALPHAGAZ
Propan	2000 ± 1%	synthetische Luft	ALPHAGAZ
Benzol	2000 ± 2%	Stickstoff	MESSER GRIESHEIM
Toluol	1000 ± 2%	Stickstoff	MESSER GRIESHEIM
Methanol	2000 ± 5%	synthetische Luft	MESSER GRIESHEIM
Ethanol	2000 ± 3%	Stickstoff	MESSER GRIESHEIM
Kohlenmonoxid	2000 ± 2%	synthetische Luft	ALPHAGAZ

Im Gasmischsystem kann die synthetische Luft in einem Befeuchter mit Wasserdampf gesättigt werden. Die befeuchtete Luft kann dann den Sensoren direkt angeboten oder mit trockener Luft verdünnt werden, um verschiedene Luftfeuchten herzustellen.

3.6 Rechnergesteuertes Gasmischsystem

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein rechnergesteuertes Gasmischsystem mit elektronischen Massendurchflußmessern (Mass Flow Controller = MFC) aufgebaut (siehe Abb. 11). Die MFCs (Typ 1259CC, Fa. MKS INSTRUMENTS) messen den Durchfluß eines Gases über dessen Wärmekapazität und weisen nach Herstellerangaben eine Genauigkeit von 0,8% des jeweiligen Maximaldurchflusses auf. Die MFCs werden von einem Betriebsgerät (Typ 147C, Fa. MKS INSTRUMENTS) gesteuert, das über eine *IEEE*-Schnittstelle mit dem Steuer- und Meßrechner (PC) verbunden ist.

Konzentration und Dauer von Testgasexpositionen, bzw. Reinluftphasen werden in einem Meßprogramm vorgewählt, welches die Durchflüsse errechnet und über das Betriebsgerät an die MFCs weitergibt. Das Programm übernimmt außerdem die Steuerung von pneumatischen Faltenbalgventilen (Fa. FUJIKIN), wodurch Gasleitungen nach Bedarf geöffnet und geschlossen werden können. Die Gasleitungen sind aus electropoliertem Edelstahlrohr bzw. aus Teflonschlauch, jeweils mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Wandstärke von 1 mm. Bei diesen Materialien sind vergleichsweise geringe Adsorptionseffekte der Prüfgase an den Leitungswänden zu erwarten.

Zur Erzeugung der Mischungen werden vorverdünnte Prüfgase und synthetische Luft aus Druckflaschen entnommen, über die MFCs dosiert und miteinander gemischt. Die Durchflußmengen der MFCs erlauben eine Verdünnung der Prüfgase bis in den ppb-Bereich. Bei der Luftfeuchtigkeit ergab sich eine Untergrenze von 200 ppm, eine weitere Verdünnung ist aufgrund der Genauigkeit der MFCs nicht sinnvoll. Die Prüfgase können wahlweise mit trockener oder befeuchteter synthetischer Luft verdünnt werden, darüberhinaus sind auch Mischungen zweier beliebiger Prüfgase möglich.

Direkt vor dem Glasrohr der Testapparatur (Abb. 10) befinden sich pneumatische Faltenbalgventile, die das schnelle Umschalten zwischen Testgasgemisch und Reinluft ermöglichen. In Kombination mit der kurzen Gasleitung von diesen Ventilen bis zu den Sensoren lassen sich so schnelle Wechsel zwischen Testgasgemisch und Reinluft erreichen, um die Ansprechzeiten der Sensoren zu bestimmen. Testgasgemische wurden stets schon vor Beginn des jeweiligen Testgaspulses hergestellt und zunächst in die Abluft geleitet. Dies sollte stabile Mischungsverhältnisse im Gasstrom erzeugen, durch eine weitgehende Minimierung von Wandeffekten (Adsorption-Desorptions-Gleichgewicht zwischen Gasmolekülen und Leitungswand).

Um das Testgasgemisch zu prüfen, wird es nach dem Passieren der Sensoren in einen Flammenionisationsdetektor (= FID; Modell 3-100, Fa. JUM ENGINEERING) geleitet, der den Gesamtkohlenwasserstoffgehalt des Gasstromes analysiert. Durch die kurze Ansprechzeit des FID kann der reale, zeitliche Konzentrationsverlauf des Testgasgemisches gut erfaßt werden.

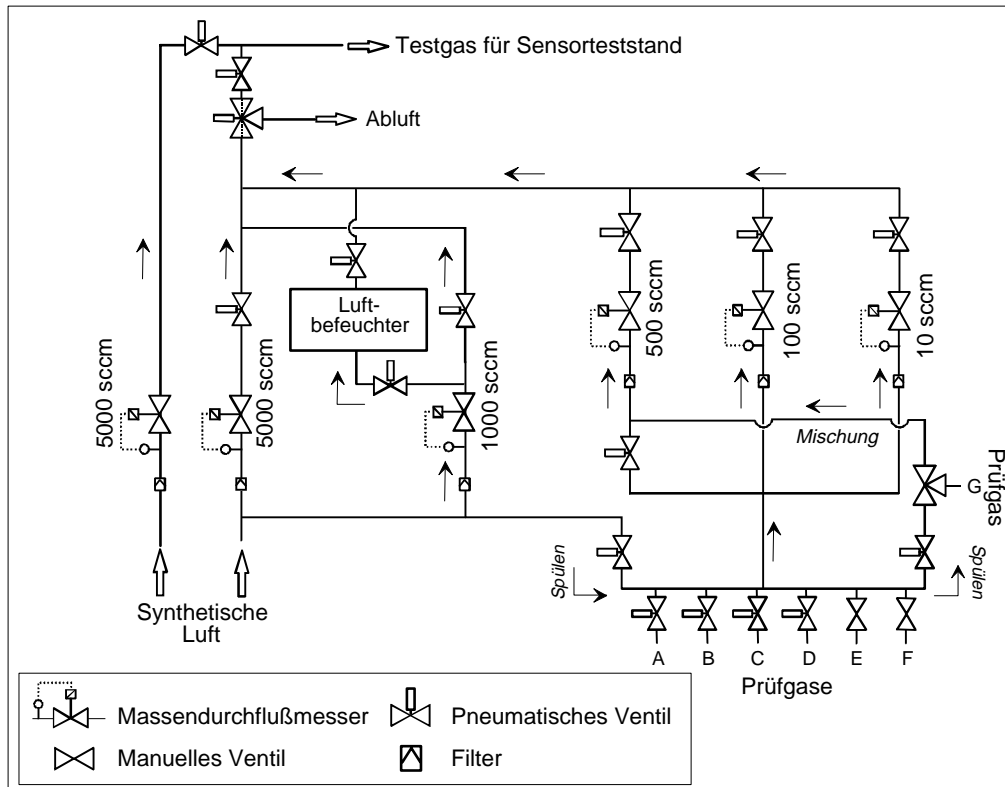


Abb. 11: Fließbild des rechnergesteuerten Gasmischsystems.

In Abb. 12 ist das Ergebnis der Überprüfung des Gasmischsystems mit dem FID und Propan als Prüfgas gezeigt. Dargestellt ist der im Steuerprogramm gewählte Konzentrationsverlauf (Sollkonzentration Propan) und die mit dem FID gemessene tatsächliche Konzentration (FID-Meßwert). Insgesamt wurden sechs verschiedene Konzentrationen eingestellt, nach jeder zweiten Konzentrationsstufe folgte eine Reinluftphase.

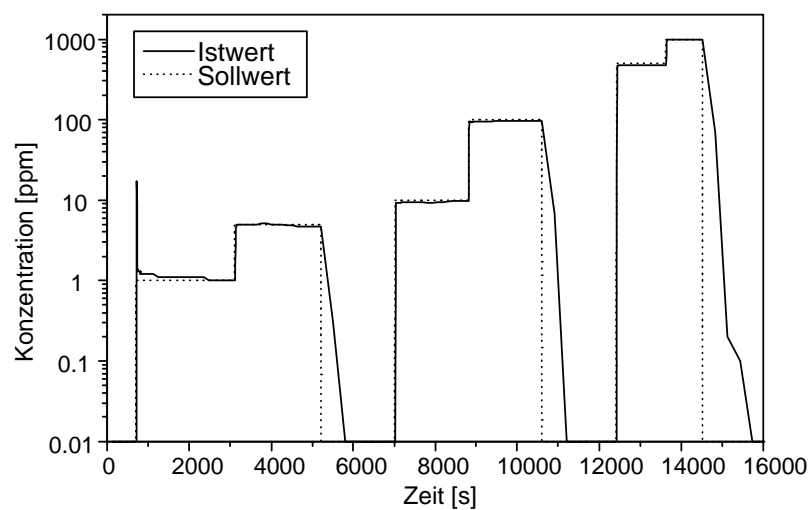


Abb. 12: Überprüfung des Gasmischsystems mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) und dem Prüfgas Propan. Mit „Istwert“ wurde der Meßwert des FID bezeichnet, mit „Sollwert“ die vorgebene Konzentration.

Man erkennt gute Übereinstimmung zwischen Soll- und Istkonzentration bei den Plateaus der Konzentrationsstufen. Der FID-Meßwert ist gegenüber der Sollkonzentration zeitlich um ca. 20 s verzögert, dies erklärt sich aus der Wegstrecke, die das Gas bis zum FID zurücklegen muß; die Sensoren werden jedoch schon nach wenigen Sekunden vom Gasgemisch erreicht.

Beim Sensortest sind vor allem schnelle Konzentrationswechsel wichtig, was mit dem Gasmischsystem gut realisiert werden kann. Die Anstiegsflanke des FID-Signals ist steil und zeigt nahezu idealen kastenförmigen Verlauf. Die Abstiegsflanke ist etwas flacher, dies liegt an Testgasresten in den Gasleitungen, die durch die nachströmende Reinluft erst verdrängt werden müssen.

3.7 Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

3.7.1 Beschreibung der Analyseanlage

Die XPS-Messungen wurden in einem Multimethoden-Gerät der Fa. VACUUM GENERATORS (VG, East Grinstead, UK) durchgeführt. Die Anlage besteht aus einer Probenschleuse, einer Präparationskammer und einer Analysenkammer und ist bis auf den Energieanalysator (CLAM 100) baugleich mit dem Typ ESCALAB 5.

In der Analysenkammer wird durch Turbomolekularpumpen mit zweistufigen Drehschiebervorpumpen ein Druck von $p < 10^{-9}$ mbar erzeugt. Die Probe wird durch einen hochpräzisen XYZ-Manipulator positioniert, der Drehungen in alle Raumrichtungen ermöglicht. Zur Erzeugung der Anregungsstrahlung wurde eine Röntgenröhre mit Aluminiumanode benutzt, die maximal erreichbare Leistung beträgt 600 W. Die von der Probe emittierten Photoelektronen werden durch eine elektrostatische Linse auf den Eintrittsspalt des Energieanalysators fokussiert. Der Analysator besteht aus zwei Hemisphären, deren Querschnitt einem Kreissektor von 150° mit einem mittleren Radius von 100 mm entspricht. Der Analysator kann entweder mit konstanter Durchlaßenergie (CAE = Constant Analysier Energy) oder mit konstantem Verzögerungsverhältnis (CRR = Constant Retard Ratio) betrieben werden. Im CAE-Betriebsmodus wird die kinetische Energie der Photoelektronen durch ein veränderliches Bremsfeld auf eine konstante Durchlaßenergie (Passenergie) verringert. Durch diesen Betriebsmodus wird über den gesamten Energiebereich eine gleichbleibende Energieauflösung von ca. 1,3 eV erzielt. Am Ausgang des Analysators werden die Elektronen in einem Einzelkanal-Elektronenvervielfacher (Channeltron) gezählt. Die analysierte Probenoberfläche hat einen Durchmesser von ca. 8mm.

3.7.2 Meßbedingungen und Probenvorbereitung

Die XPS-Spektren wurden durch Anregung mit Al $K\alpha$ -Strahlung ($E = 1486,6$ eV) der Leistung 200 Watt (10 kV / 20 mA) erhalten. Es wurden Detailspektren der interessierenden Bindungsenergieregionen aufgenommen (Bereiche von 15 bis 20 eV) mit Energieschritten von 0,1 eV und einer Meßdauer von 100 ms pro Schritt. Jede Bindungsenergieregion wurde insgesamt 50mal durchfahren. Der Energieanalysator wurde mit einer konstanten Passenergie von 50 eV betrieben. Die Spektren wurden mit dem Programmpaket *VGS 2000* (Fa. VACUUM GENERATORS) aufgenommen und exportiert, anschließend wurden sie auf einem PC ausgewertet.

Die Linearität der Energieskala des Spektrometers wurde durch Messungen an Kupfer überprüft. Dazu wurden die Signale Cu $2p_{3/2}$ ($E_B = 932,67$ eV [37]) und Cu $3p$ ($E_B = 75,14$ eV [37]) aufgenommen, deren Bindungsenergien weit auseinander liegen. Es wurde eine Energiedifferenz von 857,8 eV ermittelt, welche gut mit dem aus den Literaturangaben berechneten Wert von 857,53 eV übereinstimmt.

Die Proben befanden sich während der Messung auf Erdpotential. Pt-Elektroden von Sensoren wurden mit einer Maske aus Indiumfolie abgedeckt, um störende Platinsignale in der Al $2p$ -Region auszuschließen (die intensivste Platinlinie, Pt $4f_{7/2}$, hat eine Bindungsenergie von 71,2 eV [37]). Alle Proben hatten vor der Messung Atmosphärenkontakt. Es wurde bei Raumtemperatur gemessen.

3.7.3 Auswertung der Meßergebnisse

Der Verlauf des Untergrunds wurde nach der Shirley-Methode [38] berechnet und abgezogen. Die Festlegung der Bindungsenergieskala wurde durch Referenzierung auf den C $1s$ -Peak kleinster Bindungsenergie durchgeführt, dessen Lage nach [24] auf $E_B = 284,6$ eV festgesetzt wurde. Dieser Peak wird von einer Kontaminationschicht hervorgerufen, die sich auf allen Proben befindet und aus graphitischem Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffen besteht.

Die Photolinien wurden durch symmetrische Gauß-Kurven angepaßt, wobei Höhe, Halbwertsbreite und Energielage der Peaks variabel waren. Aus den Flächen unter den Gaußkurven und mit Empfindlichkeitsfaktoren aus der Literatur [24] wurden die Atomkonzentrationen der Elemente berechnet. Dabei wurde vereinfachend angenommen, daß eine homogene Tiefenverteilung der Elemente vorliegt.

3.7.4 Standardproben

3.7.4.1 Indiumfolie

Da Indiumfolie (99,99%; Fa. JOHNSON MATTHEY) bei den XPS-Untersuchungen als Maske für die Proben (Sensoren) diente, siehe Abschnitt 3.7.1, mußte überprüft werden, ob die relevanten Bindungsenergiebereiche ungestört sind. Im Bereich der Al 2p-Photolinie zeigte sich dabei bei $E_B = 77,2$ eV ein Peak, der als In 4p_{3/2}-Signal identifiziert wurde. Diese Photolinie weist jedoch nur geringe Intensität auf und ist genügend weit vom Al 2p-Peak entfernt, um von diesem gut unterschieden werden zu können.

In der Sn 3d_{5/2}-Bindungsenergie-region wurden zwei schwache, zum In gehörende Peaks bei $E_B = 486,0$ und $494,7$ eV mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 1 gefunden. Da diese Photolinien aufgrund ihrer Lage und der Energiedifferenz ($\Delta E_B = 8,7$ eV) bei der Quantifizierung des Sn 3d-Peaks stören könnten, wurde eine Konzentrationsberechnung durchgeführt. Für eine homogene Tiefenverteilung der Elemente und mit Empfindlichkeitsfaktoren aus der Literatur [24] ergab sich, daß diese Signale lediglich 0,2 at-% zur Sn-Konzentration betragen würden. Da sich bei XPS-Messungen an Sensoren die Indiumfolie außerdem nur am Rand der untersuchten Fläche befand, wurde das Signal in der Sn 3d-Region als nicht störend betrachtet.

3.7.4.2 Palladiumfolie

Palladiumfolie (99,95%; Fa. GOODFELLOW) wurde als Vergleichsprobe gemessen, um überprüfen zu können, ob bei der Metallisierung der Selektormembranen (Kap. 3.3) metallisches Palladium abgeschieden wurde.

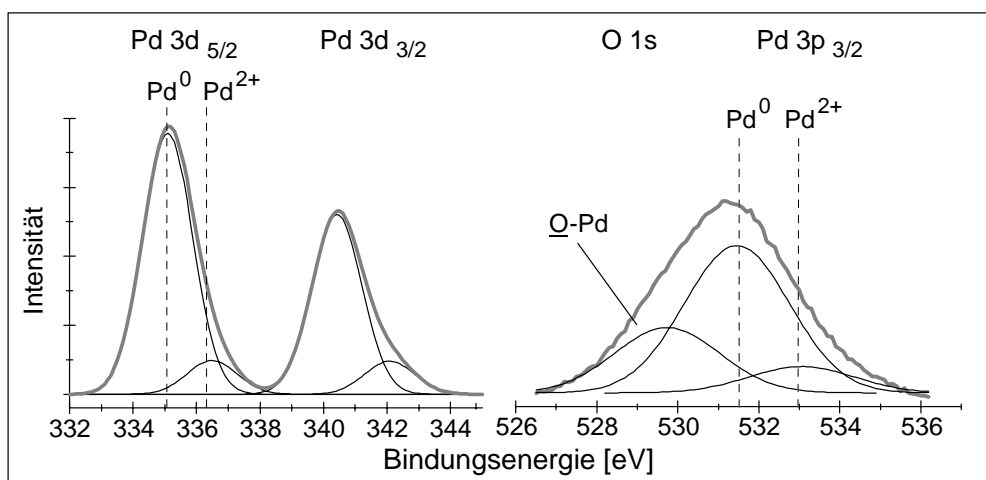


Abb. 13: XPS-Spektrum von Pd-Folie (nach Reinigung durch Ar⁺-Beschluß, s. Text) mit Peakanpassung. Gezeigt sind die Bereiche der Pd 3d- und die O 1s-, bzw. Pd 3p-Photolinien. Die Bindungsenergie wurde referenziert auf Cls = 284,6 eV.

Abb. 13 zeigt die Bindungsenergiebereiche der Pd 3d-, O 1s- und Pd 3p-Photolinien eines XPS-Spektrums von Pd-Folie; die Probe wurde vor der Messung durch Ar⁺-Beschluß (5 keV, ca. 50 µA/cm², 2 h) gereinigt. Zur Orientierung sind die Energielagen der Photolinien für die Spezies Pd⁰ und Pd²⁺ als Linien eingezeichnet. In der Pd 3d-Region ist ein Signal-Duplett zu erkennen, das durch Kurvenanpassung in vier Einzelpeaks zerlegt wurde. Die beiden intensivsten Linien bei 335,1 und 340,4 eV sind dem Pd 3d_{5/2}- bzw. Pd 3d_{3/2}-Signal von metallischem Palladium zuzuordnen, deren Energielage und Aufspaltung ($\Delta E_B = 5,3$ eV) mit den Literaturangaben [37, 39] übereinstimmt. Außerdem treten zwei schwache Signale bei 336,5 und 342,1 eV auf, bei denen es sich um die Pd 3d_{5/2}- bzw. Pd 3d_{3/2}-Signale aus PdO handeln dürfte. In der Literatur findet sich für das Pd 3d_{5/2}-Signal des PdO eine Bindungsenergie von 336,3 eV [39] (bezogen auf C 1s = 284,4 eV).

In der O 1s-Region tritt ein Signal auf, das sich mittels Kurvenanpassung in drei Bestandteile aufspalten läßt. Der Peak bei 529,7 eV wurde als O 1s-Signal des PdO, die Peaks bei 531,5 und 533,1 eV als Pd 3p_{3/2}-Signale aus metallischem Pd, bzw. aus PdO interpretiert. Es zeigt sich gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Literaturdaten [39]: 529,3 eV für PdO (O 1s); 531,4 eV für Pd (Pd 3p_{3/2}) und 532,7 eV für PdO (Pd 3p_{3/2}), jeweils referenziert auf C 1s = 284,4 eV.

3.8 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

3.8.1 Beschreibung der Analyseanlage

Sekundärmassenspektrometrische Analysen wurden in einem Ionen-Neutralteilchen-Analysator (INA-3) der Fa. LEYBOLD durchgeführt. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Analysenanlage ist in der Literatur zu finden [26]. Die Anlage besteht im wesentlichen aus Probentransferkammer, Plasmakammer und Analysenkammer.

Über die getrennt gepumpte Probentransferkammer können bis zu fünf Probenhalter gleichzeitig eingeschleust werden. Durch einen Transferstab werden die Probenhalter per Rechnersteuerung in die Analyseposition in der Plasmakammer gebracht.

In der Plasmakammer wird ein elektrodenloses Argon-Plasma erzeugt, das einerseits als Primärionen-Quelle für den Zerstäubungsprozeß und andererseits zur Ionisation zerstäubter Neutralteilchen dient. Durch Anlegen eines negativen Probenpotentials (100 – 2000 V) werden die Argonionen des Plasmas auf die Probe beschleunigt und zerstäuben diese.

Die Sekundärteilchen gelangen über eine Blendenöffnung in der Plasmakammerwand in die Analysenkammer, bestehend aus Ionenoptik, Massenanalysator und Detektor. Die Ionenoptik dient zur Entfernung ungeladener Teilchen und zur Energieselektion. Kernbestandteil der Ionenoptik ist ein simuliertes 90°-Segment eines Kugelkondensators. Durch ein vorangestelltes Bremsfeld werden Teilchen niedriger Energie zurückgehalten, vor allem Argonionen des Plasmas. In einem nachgeschalteten Quadrupol-Massenanalysator [25] werden die Ionen nach Massen separiert. Es ist eine Trennung von Massen zwischen 1 D und 512 D mit einer Auflösung von 1 möglich. Die Ionen, die das Massenfilter verlassen, werden in einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) in elektrische Zählimpulse umgewandelt. Der SEV arbeitet im Zählbetrieb, seine maximale Zählrate beträgt ca. $5 \cdot 10^7$ cps, bei einem Grundrauschen von maximal 2cps.

Die Steuerung der Anlage und die Aufzeichnung der Spektren geschieht mit dem Programmpaket *DS100* der Fa. LEYBOLD-HERAEUS, das auch das Exportieren der Daten auf einen PC gestattet.

3.8.2 Probenvorbereitung und Meßbedingungen

Die Proben wurden mit Masken aus Tantalblech (Dicke 0,2 mm) auf dem Probenträger befestigt. Die Masken hatten eine kreisrunde Öffnung mit einem Durchmesser von 3 mm, wodurch sich eine freie, zu analysierende Probenfläche von $7,1 \text{ mm}^2$ ergibt. Bei den

verwendeten Probenträgern befindet sich planparallel über der Maske, im Abstand von 3,6 mm, eine Blende aus Tantal mit einer ebenfalls kreisrunden Öffnung des Durchmessers 7 mm. Ist der Probenträger in der Analyseposition, grenzt diese Blende an das Argon-Plasma. Die Distanz zwischen Maske und Blende entspricht damit praktisch dem Abstand zwischen Probe und Plasma. Um bei dieser Geometrie einen bestmöglichen planaren Abtrag und damit eine bestmögliche Tiefenauflösung zu erreichen, wurde mit einer Probenspannung von $U_T = 360$ V gemessen [40]. Es resultiert daraus eine Energie der Argon-Primärionen von 400 eV, die sich aus der Summe des Plasmapotentials, ca. 40 V [41], und der Probenspannung ergibt.

Es wurden ausschließlich Zeitprofile aufgenommen. Bei diesen Spektren wird die Intensität der verschiedenen Massen als Funktion der Zeit aufgezeichnet.

3.8.3 Auswertung der Meßergebnisse

3.8.3.1 Untergrundabzug und Konzentrationsberechnung

Die Zeitprofile wurden zunächst durch gewichtete Mittelung über fünf Meßwerte geglättet. Anschließend wurde bei jeder Masse ein individueller Untergrundabzug durchgeführt. Die Werte für den Untergrund von Al, Sn, O und Pd wurden durch Vergleichsmessungen an SiO₂/Si-Wafern erhalten, die vor der Messung der eigentlichen Proben durchgeführt wurden. Nach dem Untergrundabzug wurden die Elementintensitäten isotonen- und empfindlichkeitskorrigiert. Letzteres geschah, indem sie durch die jeweiligen relativen Detektionsfaktoren (aus [40, 42, 44]) dividiert wurden. Die korrigierten Elementintensitäten wurden durch Bezug auf die Summe der korrigierten Intensitäten aller betrachteten Elemente in Konzentrationen (at-%) umgerechnet.

3.8.3.2 Tiefenskalierung

Die Zeitachse von Zeitprofilen wurde mit individuellen Erosionsraten für die entsprechenden Schichtverbindungen in eine Tiefenskala konvertiert. Im Bereich von Schichtwechselln wurde nach Gl. 20 für jeden Zeitpunkt die Gesamterosionsrate $\dot{z}_{ges}(t)$ aus den individuellen Erosionsraten durch anteilmäßige Linearkombination bestimmt [40]:

$$\dot{z}_{ges}(t) = \sum_i c_i(t) \cdot \dot{z}_i \quad (20)$$

$\dot{z}_{ges}(t)$: Gesamterosionsrate der Probe zur Zeit t

\dot{z}_i : Erosionsrate der Komponente i

$c_i(t)$: atomare Konzentration der Komponente i, dabei gilt stets $\sum_i c_i(t) = 1$

Die Meßpunkte eines Zeitprofils werden in zeitlichen Abstand von Δt aufgenommen, aus dieser Zeitdifferenz und der Gesamterosionsrate errechnet sich die Tiefe $z(t)$ zur Zeit t nach:

$$z(t) = \sum_t \dot{z}_{ges}(t) \cdot \Delta t \quad (21)$$

3.8.3.3 Bestimmung von Erosionsraten

Da z.B. die individuellen Erosionsraten der verschiedenen Membranmaterialien nicht bekannt waren, mußten diese zunächst bestimmt werden, um eine Tiefenskalierung der Zeitprofile durchführen zu können. Nachfolgend werden drei Methoden zur Ermittlung von Erosionsraten vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit angewandt wurden:

Methode A: Die einfachste Methode kann an Schichtstrukturen bekannter Dicke durchgeführt werden. Bestimmt man die zum Erreichen der Grenzschicht notwendige Sputterzeit, kann mit der bekannten Schichtdicke der Tiefenvorschub berechnet werden. Dieser gilt für den gemessenen Primärstrom.

Methode B: Mißt man nach Abbruch des Sputtervorgangs die Tiefe des Sputterkraters aus, ergibt sich aus der Sputterzeit und der gemessenen Tiefe die Erosionsrate (für den jeweiligen Primärstrom). Bei Proben, die aus mehreren Schichten aufgebaut sind – wie beschichtete Sensoren (Membran auf SnO₂-Detektorschicht) – muß berücksichtigt werden, daß sich die Erosionsrate nach einem Schichtwechsel ändern kann. Zur genauen Bestimmung der Erosionsrate in den Aluminiumoxid-Membranen, wurde deshalb der Sputtervorgang vor oder beim Erreichen der Schichtgrenze zum SnO₂ abgebrochen.

Methode C: Der Tiefenvorschub einer Verbindung kann mit Hilfe der Sputterausbeute nach Gl. 16, S. 12 für jede Primärstromdichte berechnet werden. Ist die Sputterausbeute unbekannt, kann sie durch Vergleich mit einer Verbindung ermittelt werden, für die die Sputterausbeute bekannt ist. Bildet man nach Gl. 10, S. 10 das Verhältnis der atomaren SNMS-Intensitäten der Elemente a und d , aus Verbindung b und Verbindung e erhält man:

$$\frac{I_{a,b}}{I_{d,e}} = \frac{c_{a,b} \cdot Y_b \cdot D^0(a)}{c_{d,e} \cdot Y_e \cdot D^0(d)} \quad (22)$$

$c_{a,b}; c_{d,e}$: Konzentration der Elemente a , bzw. d in Verbindung b , bzw. e

$Y_b; Y_e$: Sputterausbeute von Verbindung b , bzw. e

$D^0(a); D^0(d)$: absoluter Detektionsfaktor von a , bzw. d

Ist beispielsweise die Sputterausbeute von Verbindung b bekannt, kann mit Gl. 22 die Sputterausbeute von Verbindung e und damit nach Gl. 16 auch die Erosionsrate errechnet werden. Statt der absoluten Detektionsfaktoren können zur Berechnung auch die relativen Detektionsfaktoren benutzt werden, da die Verhältnisse nahezu gleich sind.

3.8.4 Vorbereitende Messungen

3.8.4.1 Tiefenauflösung

Um die Tiefenauflösung bei den gewählten Analysebedingungen zu überprüfen, wurden Zeitprofile von definierten Schichtsystemen¹ (SiO₂ mit einer spezifizierten Dicke von 107 nm auf Si) aufgenommen; ein solches Zeitprofil ist in Abb14 dargestellt.

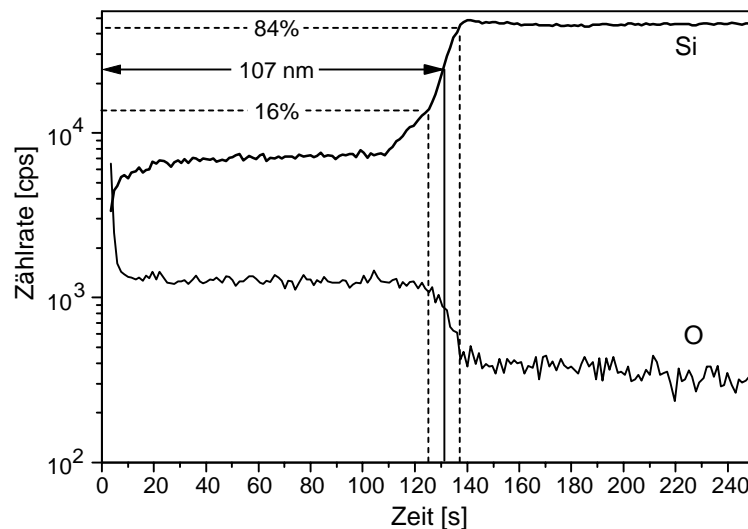


Abb. 14: Bestimmung der Tiefenauflösung für Plasma-SNMS aus dem Tiefenprofil einer 107 nm dicken SiO₂-Schicht auf Si (Beschuß Ar⁺ 400 eV, 1 mA/cm²).

Aus dem Intensitätsverlauf des Si-Signals bestimmt man die Tiefenauflösung über die Differenz der Zeiten (Δt) bei denen 16% und 84% der Intensitätsänderung erreicht werden (Kap. 2.4.2.3). 50% der Intensitätsänderung werden definitionsgemäß als Grenze zwischen SiO₂-Schicht und Si angesehen. Im vorliegenden Tiefenprofil werden 50% der Intensitätsänderung nach 132 s erreicht. Aus dieser Zeit und der bekannten Schichtdicke errechnet sich eine Erosionsrate von 0,8 nm/s. Daraus und mit $\Delta t = 11,7$ s ergibt sich eine Tiefenauflösung von $\Delta z = 9,4$ nm. In einer weiteren Messung wurde $\Delta z = 10,5$ nm ermittelt. SCHURICHT [40] gibt für eine Probenspannung von $U_T = 360$ V (bei Verwendung der gleichen Probenträger) eine Tiefenauflösung von $\Delta z = 11$ nm an.

3.8.4.2 Primärstromdichte

Die Primärstromdichte i_p ist die Anzahl der Primärionen, die pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Probenoberfläche treffen; Signalintensität und Erosionsrate hängen linear von i_p ab (Gl. 10, S. 10 und Gl. 16, S. 12). Da die Primärstromdichte durch veränderte Plasmaparameter

¹ Die Proben wurden freundlicherweise vom Institut für Mikroelektronik Stuttgart zur Verfügung gestellt.

und Potentialverhältnisse variieren kann, ist es wichtig, sie während einer Meßreihe zu überprüfen. Die Bestimmung von i_p kann nach Gl. 23 geschehen, die durch Umformen aus Gl. 16 erhalten wurde:

$$i_p = \frac{\dot{z}_{Cu} \cdot F \cdot \rho_{Cu}}{Y_{Cu} \cdot M_{Cu}} \quad (23)$$

- i_p : Primärstromdichte
 \dot{z}_{Cu} : Erosionsrate von Kupfer
 F : Faradaykonstante
 ρ_{Cu} : Dichte von Kupfer
 Y_{Cu} : Sputterausbeute von Kupfer
 M_{Cu} : Molmasse von Kupfer

Zunächst wurde die Erosionsrate von Kupfer bestimmt, dazu wurde ein Blech aus reinstem Kupfer auf einen Probenträger montiert und ca. 1 h gesputtert, anschließend wurde die Tiefe des Sputterkraters mit einem Profilometer (P-2 Long Scan Profiler, Fa. TENCOR) ausgemessen. Dieses Gerät tastet mit einer Diamantnadel die Probenoberfläche ab. Es können damit Höhenunterschiede < 1 nm aufgelöst werden. Aus der Tiefe des Sputterkraters und der bekannten Zerstäubungszeit ergab sich eine Erosionsrate von $\dot{z}_{Cu} = 1,2$ nm/s. Zur Berechnung der Primärstromdichte nach Gl. 23 ist außerdem die Sputterausbeute von Kupfer notwendig, die der Literatur entnommen werden kann ($Y_{Cu} = 1,8 \pm 40\%$; [45]), mit diesen Werten ergab sich eine Primärstromdichte von $i_p = 0,93$ mA/cm². Eine zweite Messung wurde an Palladiumblech durchgeführt, mit $Y_{Pd} = 1,7 \pm 40\%$ [46] und $\dot{z}_{Pd} = 1,4$ nm/s ergab sich hier eine Primärstromdichte von $i_p = 0,92$ mA/cm², beide Werte liegen innerhalb der Schwankungsbreite von $\pm 10\%$, die normalerweise für i_p gefunden wird [40].

3.8.4.3 Bestimmung des Detektionsfaktors von Palladium

Um die Konzentration des Palladiums nach den Metallisierungen der Selektormembranen bestimmen zu können, wurde der relative Detektionsfaktor $D_{AM}(Pd)$ für Palladium ermittelt. Zu diesem Zweck wurde nacheinander von Pd-Blech und von Cu-Blech je ein Zeitprofil aufgenommen. Es wurde jeweils so lange gesputtert bis sich eine konstante Signalintensität einstellte (ca. 550 s). Nach Gl. 24, die durch Umformen aus Gl. 22 erhalten wurde, kann aus dem isotonenkorrigierten Intensitätsverhältnis von Pd zu Cu der relative Detektionsfaktor von Pd berechnet werden:

$$\frac{I_{Pd}}{I_{Cu}} = \frac{D_{AM}(Pd) \cdot Y_{Cu}}{D_{AM}(Cu) \cdot Y_{Pd}} \quad (24)$$

Aus dem Intensitätsverhältnis $I_{Pd}:I_{Cu} = 1,22$ ergab sich mit $D_{AM}(Cu) = 0,35$ [40]; $Y_{Cu} = 1,8$ [45] und $Y_{Pd} = 1,7$ [46] ein relativer Detektionsfaktor von Palladium $D_{AM}(Pd) = 0,45$. Die

Wiederholung der Messungen lieferte $I_{Pd}:I_{Cu} = 1,06$ und damit einen Wert von $D_{AM}(Pd) = 0,39$. Für die Auswertung der Tiefenprofile wurde der Mittelwert $D_{AM}(Pd) = 0,42$ benutzt. Der Fehler beträgt ca. 55%, abgeschätzt aus den Unsicherheiten der zur Berechnung von $D_{AM}(Pd)$ benutzten Werte.

Nach Gl. 11, S. 10 ist der relative Detektionsfaktor proportional zur effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeit α und einem ionisationsunabhängigen Empfindlichkeitsanteil G ; G hängt im wesentlichen von der Transmissionsfunktion des Spektrometers T ab, die etwa umgekehrt proportional zur Wurzel der Masse ist [40]. Das Verhältnis der relativen Detektionsfaktoren kann daher nach Gl. 25 abgeschätzt werden:

$$\frac{D_{AM}(Pd)}{D_{AM}(Cu)} = \frac{\alpha_{Pd} \cdot G_{Pd}}{\alpha_{Cu} \cdot G_{Cu}} = \frac{\alpha_{Pd} \cdot \sqrt{M_{Pd}}}{\alpha_{Cu} \cdot \sqrt{M_{Cu}}} \quad (25)$$

Die effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeiten wurden von WUCHER [47] für die benutzte Analysenanlage berechnet (Genauigkeit $\pm 40\%$). Mit $\alpha_{Pd} = 0,26$ und $\alpha_{Cu} = 0,22$ ergibt sich ein Verhältnis der relativen Detektionsfaktoren von 1,53.

Bei der Bestimmung der relativen Detektionsfaktoren aus den Intensitätsverhältnissen nach Gl. 24 beträgt das Verhältnis $D_{AM}(Cu):D_{AM}(Pd) = 1,20$. Unter Berücksichtigung der angegebenen Fehler, zeigt sich also eine gute Übereinstimmung mit der Abschätzung aus den effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeiten.

3.9 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)

Es wurden raster-elektronen-mikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der Selektormembranen gemacht, um morphologische Unterschiede der verschiedenen Membrantypen erkennen zu können. Die REM-Untersuchungen wurden mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop, Modell SR-50A (INTERNATIONAL SCIENTIFIC INSTRUMENTS INC., Milpitas; USA) durchgeführt. Bei diesem Gerät werden die von einer Haarnadelkathode aus Wolfram emittierten Elektronen mit Spannungen von 0,5 bis 30 kV beschleunigt. Es lassen sich Elektronenstrahldurchmesser kleiner 4 nm erreichen und 15- bis 200 000 fache Vergrößerungen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Durch die Beschichtung mit Aluminiumoxid-Membranen sollte die Nachweisselektivität von Zinndioxid-Gasdetektoren für organische Gase gezielt beeinflusst werden. Die hergestellten Membranen wurden zum einen im Hinblick auf ihre Zusammensetzung an der Oberfläche und im Schichtinnern untersucht, zum anderen wurde in Sensortests der Membraneinfluß auf die sensorischen Eigenschaften beurteilt. Zur Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung wurde röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt. Die Elementverteilung im Membraninnern und die Schichtdicke wurden mit Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) ermittelt. In den Sensortests wurde u. a. die Wirkung unterschiedlicher Membrandicken auf das sensorische Verhalten untersucht. Dies hatte zum Ziel, Effekte, die schon bei der Beschichtung mit dünnsten Membranen auftreten (die Veränderung der SnO_2 -Oberfläche und der Adsorptionsoberfläche), von solchen unterscheiden zu können, die sich durch den Transporteinfluß der Membran ergeben. Die Präparation von Selektormembranen unterschiedlicher Schichtdicke geschah bei allen Herstellungsverfahren durch Variation der Beschichtungsdauer. Von den verschiedenen Membrantypen wurden Schichten mit Dicken zwischen 2 und 135nm hergestellt.

4.1 Oberflächencharakterisierung mit XPS

4.1.1 Selektormembranen

Die Oberflächenzusammensetzung der verschiedenen Membrantypen wurde untersucht, um herstellungsbedingte Unterschiede feststellen zu können, die sich wiederum auf die sensorischen Eigenschaften der Membranen auswirken. Insgesamt wurden vier verschiedene Membrantypen hergestellt (vgl. Abschnitt 3.2): die Präparation von „CVD-Al₂O₃“-Membranen geschah mittels Chemischer Gasphasenabscheidung (CVD). Durch Reaktivsputtern eines Aluminium-Targets in Ar/O₂-Atmosphäre wurden „RS(Al)“-Membranen, oder bei Verwendung von reinem O₂ als Sputtergas „RS-O(Al)“-Schichten erhalten. Als vierte Schichtvariante wurden „RS(Al₂O₃)“-Membranen durch Reaktivsputtern eines Aluminium-Oxid-Targets in Ar/O₂-Atmosphäre erzeugt.

In Abb. 15 sind exemplarisch für die verschiedenen Membrantypen Ausschnitte des XPS-Spektrums eines RS(Al)-beschichteten Sensors (nach Sensortest) gezeigt. Dargestellt sind die Bindungsenergiebereiche der Al2p- und O 1s-Photolinien.

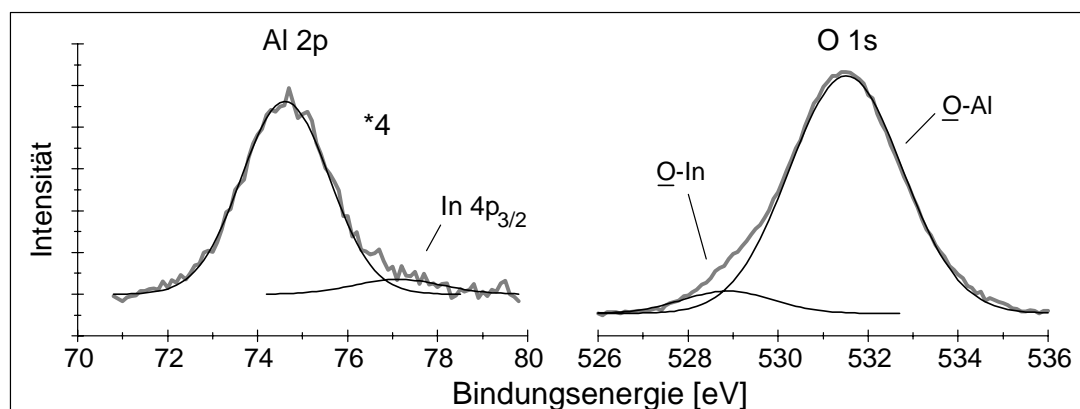


Abb. 15: XPS-Spektrum eines Sensors mit *RS(Al)*-Membran nach Sensorbetrieb, gezeigt sind die Bereiche der Al 2p- und O 1s-Photolinien. Die Bindungsenergie wurde referenziert auf C 1s = 284,6 eV.

Durch eine Kurvenanpassung wurden in der Al 2p-Region zwei Peaks gefunden. Der intensivere liegt bei 74,6 eV, was der Energielage der Al 2p-Photolinie von Al_2O_3 entspricht [48]. Die Schulter im Bereich höherer Bindungsenergien ist auf den In $4p_{3/2}$ -Peak bei 77,1 eV [37] zurückzuführen, der von der Indium-Maske hervorgerufen wird (vgl. Kap. 3.7.4.1). Der Peak in der O 1s-Region wurde durch Kurvenanpassung ebenfalls in zwei Signale zerlegt: das Hauptsignal liegt bei 531,5 eV und wurde dem Sauerstoff in Al_2O_3 [48] zugeordnet. Ein kleiner Peak erscheint bei 528,9 eV, der vom Indiumoxid der Maske herrührt [49]. Die Differenz der Bindungsenergien von Al 2p- und O 1s-Signal ergibt einen Wert von 456,9 eV, was für das Vorliegen von Al_2O_3 spricht. Die Berechnung der Elementkonzentrationen mit Empfindlichkeitsfaktoren aus der Literatur [24] unter Annahme einer homogenen Tiefenverteilung für die Aluminiumoxidschicht ergab 62,3 at-% Sauerstoff und 37,7 at-% Aluminium, wobei der Sauerstoffanteil des In_2O_3 subtrahiert wurde. Aus diesen Werten errechnet sich ein Atomverhältnis O:Al von 1,7. Es liegt demnach nahezu stöchiometrisches Al_2O_3 vor, wobei der leichte Sauerstoffüberschuß durch Hydroxylgruppen am Al_2O_3 bedingt sein könnte.

In Tab. 2 sind die Bindungsenergien der Al 2p- und O 1s-Photolinien für alle vier Membrantypen, sowie die entsprechenden Literaturwerte aufgeführt.

Tab. 2: Bindungsenergien der Al 2p- und O 1s-Photolinien für verschiedene Membrantypen im Vergleich zu Literaturdaten. Alle Bindungsenergien sind bezogen auf den Peak des Kontaminations-Kohlenstoffs C 1s = 284,6 eV.

Membrantyp	O 1s-Bindungsenergie [eV]		Al 2p-Bindungsenergie [eV]	
	diese Arbeit	Literatur	diese Arbeit	Literatur
<i>CVD-Al₂O₃</i>	531,5 ± 0,4	531,3 aus [48]	74,4 ± 0,4	74,3 aus [48]
<i>RS(Al)</i>	531,3 ± 0,4		74,3 ± 0,4	
<i>RS-O(Al)</i>	531,6 ± 0,3		74,6 ± 0,3	
<i>RS(Al₂O₃)</i>	531,0 ± 0,2		73,8 ± 0,2	

Der Vergleich der Bindungsenergien mit den Literaturwerten läßt bei allen Membranen auf das Vorliegen von Al_2O_3 schließen. In Abb. 16 werden die Al_2O_3 -Membrantypen anhand der jeweiligen XPS-Ergebnisse miteinander verglichen. Es ist die Bindungsenergie des Al 2p- und des O 1s-Peaks dargestellt, sowie deren Energiedifferenz (jeweils der Mittelwert aus allen Messungen an einem Membrantyp und die Variationsbreite).

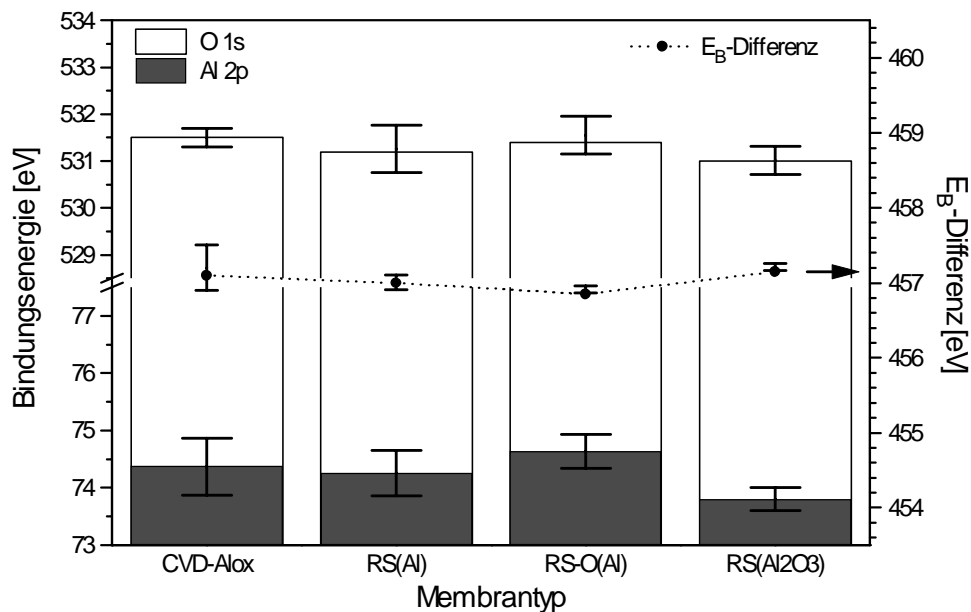


Abb. 16: Vergleich der Ergebnisse aus XPS-Untersuchungen an verschiedenen Al_2O_3 -Membrantypen (E_B = Bindungsenergie). Es sind die Bindungsenergien des Al 2p- und des O 1s-Peaks, sowie deren Energiedifferenz gezeigt (eingezeichnet ist jeweils der Mittelwert aus allen Messungen an einem Membrantyp und die Variationsbreite). Die Bindungsenergie wurde referenziert auf C 1s = 284,6 eV.

Man erkennt, daß die Mittelwerte der Bindungsenergien des Al 2p- und des O 1s-Signals bei allen Membrantypen nahe beieinander liegen und daß die Variationsbreite die gleiche Größenordnung aufweist. Alle Werte der Bindungsenergiedifferenzen liegen bei den RS-Membranen im Bereich von 456,8 bis 457,2 eV; die Variationsbreite ist etwas kleiner als bei den CVD-AlOx-Membranen. Aus den Literaturangaben [37] lassen sich als Bindungsenergiedifferenzen des O 1s- und des Al 2p-Signals Werte von 456,6 eV (für Saphir) bis 457,9 eV (für α - Al_2O_3) berechnen. Innerhalb dieser Spanne liegen die Werte aller Membranen.

In Abb. 17 ist für alle Membrantypen das Verhältnis der Atomkonzentrationen von Sauerstoff zu Aluminium aus den XPS-Analysen gezeigt. Zur Berechnung der jeweiligen Elementkonzentrationen wurden Empfindlichkeitsfaktoren aus der Literatur [24] verwendet. Es wurde eine homogene Elementverteilung für die Aluminiumoxidschicht angenommen.

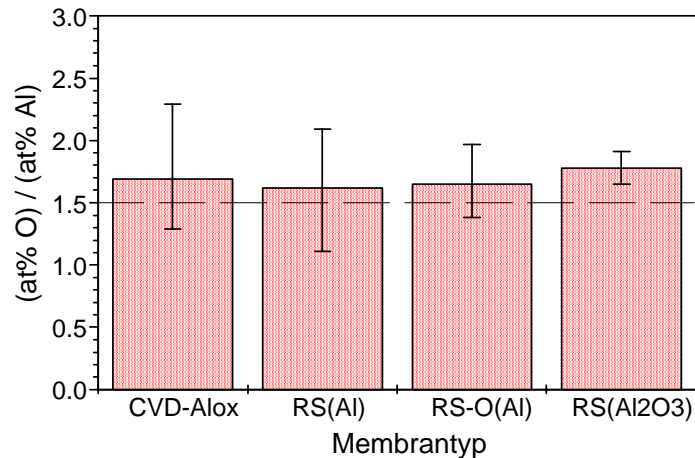


Abb. 17: Verhältnis der Atomkonzentrationen von Sauerstoff zu Aluminium aus den XPS-Analysen, für die unterschiedlichen Membrantypen. Es sind jeweils die Mittelwerte und die Variationsbreiten für alle Messungen an einem Membrantyp aufgetragen. Das Verhältnis von stöchiometrischem Al_2O_3 ist als Linie eingezeichnet.

Das Verhältnis der Atomkonzentrationen von O und Al spricht bei allen Membranen für das Vorliegen von stöchiometrischem Al_2O_3 . Im Mittel wird bei allen Membrantypen ein leichter Sauerstoffüberschuß gefunden, der von Hydroxylgruppen an der Oberfläche stammen könnte. Ein O:Al-Verhältnis von 2 würde bedeuten, daß an jedem Aluminiumatom des Oxids eine Hydroxylgruppe gebunden ist. Aus dem Sauerstoffüberschuß, der bei den Membranen auftritt, läßt sich daher berechnen, daß 20 bis 50% der Oberflächenatome des Al eine Hydroxylgruppe tragen.

Die XPS-Untersuchungen der Selektormembranen ergeben somit, daß mit den verschiedenen Präparationsmethoden stets Schichten aus stöchiometrischem Al_2O_3 hergestellt wurden. Im Rahmen der Genauigkeit der Methode zeigen sich zwischen den einzelnen Membrantypen keine signifikanten chemischen Unterschiede, die eine unterschiedliche Wirkung der Membranen auf das Sensorverhalten hervorrufen könnten.

4.1.2 Metallisierte Selektormembranen

Die Metallisierung der Selektormembranen mit Pd wurde aus zwei Gründen durchgeführt: erstens, um die gezielte Oxidation bestimmter Gase zu erreichen [17] und zweitens, um die Haftwahrscheinlichkeit der Gasmoleküle auf der Membran zu erhöhen [18]. Pd-Metallisierungen wurden zum einen durch Chemische Gasphasenabscheidung („CVD-Pd“), zum anderen durch Sputterdeposition („Sp-Pd“) hergestellt. Exemplarisch für beide Metallisierungsarten ist in Abb. 18 das XPS-Spektrum einer frisch präparierten Sp-Pd-Schicht gezeigt. Es sind die Bindungsenergieregionen der Pd 3d-, bzw. Pd 3p-Peaks abgebildet. Die eingezeichneten Linien geben die Literaturwerte [39] der entsprechenden Pd 3d_{5/2}-Photolinien für die Spezies Pd⁰, Pd²⁺ und Pd⁴⁺ an.

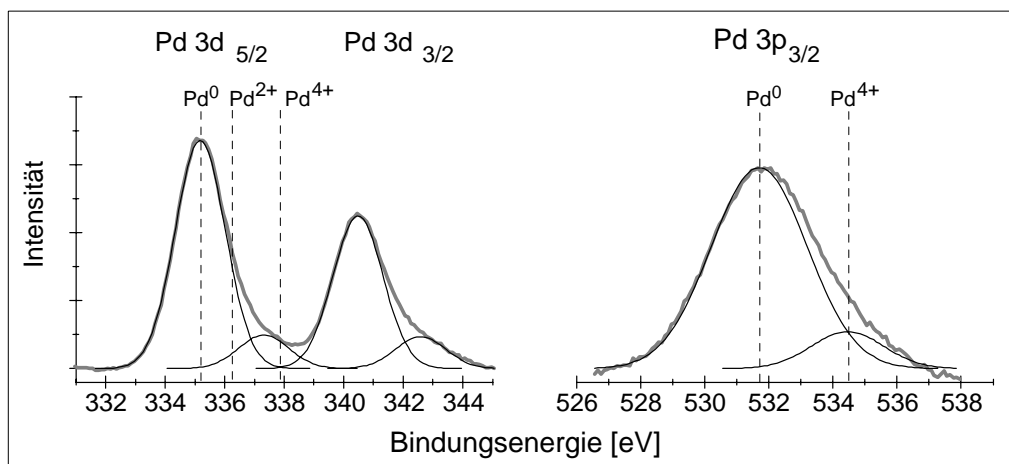


Abb. 18: XPS-Spektrum einer frisch hergestellten Sp-Pd-Metallisierung auf einem Si₃N₄/Si-Substrat. Gezeigt sind die Bereiche der Pd 3d- bzw. Pd 3p-Photolinien. Die Bindungsenergie wurde referenziert auf C 1s = 284,6 eV.

Der Peak in der Pd 3d-Region setzt sich aus vier Photolinien zusammen, die mittels Kurvenanpassung gefunden wurden, es liegen demnach zumindest zwei Pd-Spezies vor. Bei 335,2 und 340,5 eV erscheinen die Pd 3d_{5/2}- und Pd 3d_{3/2}-Photolinien ($\Delta E_B = 5,3$ eV) von Pd⁰. Diese Energielage wurde auch bei Standardmessungen an reiner Pd-Folie gefunden (siehe Abschnitt 3.7.4.2). Die Signale bei 337,3 und 342,6 eV stammen von einer oxidischen Form des Pd, dabei spricht die starke Verschiebung zu höheren Bindungsenergien eher für PdO₂ als für PdO [39]. Eine Kurvenanpassung des Signals in der O 1s-Region lieferte zwei Peaks bei 531,7 eV und 534,4 eV. Beim ersten handelt es sich um die Pd 3p_{3/2}-Photolinie von Pd⁰, beim zweiten um die Pd 3p_{3/2}-Photolinie von Pd⁴⁺ aus PdO₂ [39]. Der O 1s-Peak aus PdO₂ ist nach Literaturangaben nicht auflösbar [39]. Die Schichtherstellung mittels Sputterdeposition liefert demzufolge zum überwiegenden Teil metallisches Pd, der oxidische Anteil macht im vorliegenden Fall ca. 14% aus. Diese partielle Oxidation des Pd tritt wahrscheinlich bei der Entnahme der frisch präparierten Schichten aus der Herstellungsanlage auf. Aufgrund seiner feinen Verteilung reagiert das Pd dabei leicht mit dem Luftsauerstoff. Bei der Herstellung der

Pd-Schichten durch CVD wird nach der Herstellung ebenfalls metallisches Pd gefunden. Die Bindungsenergie der entsprechenden Pd 3d_{5/2}- und Pd 3d_{3/2}-Photolinien betrug in diesem Fall 335,5 und 340,8 eV.

In Abb. 19 sind Ausschnitte aus dem XPS-Spektrum eines *CVD-Pd*-metallisierten Sensors (mit *RS-O(Al)*-Membran) gezeigt. Das Spektrum wurde nach Sensorbetrieb aufgenommen, d.h. nachdem sich der Sensor mehrere Wochen auf der Betriebstemperatur von 350°C befunden hatte. Das Signal in der Al 2p-Region setzt sich, wie auch in anderen Fällen, aus zwei Peaks bei 74,7 und 77,3 eV zusammen. Es handelt sich beim ersten um die Al 2p-Photoelektronen von Al₂O₃ [48] (der *RS-O(Al)*-Membran) beim zweiten um das In 4p_{3/2}-Signal der In-Maske [37].

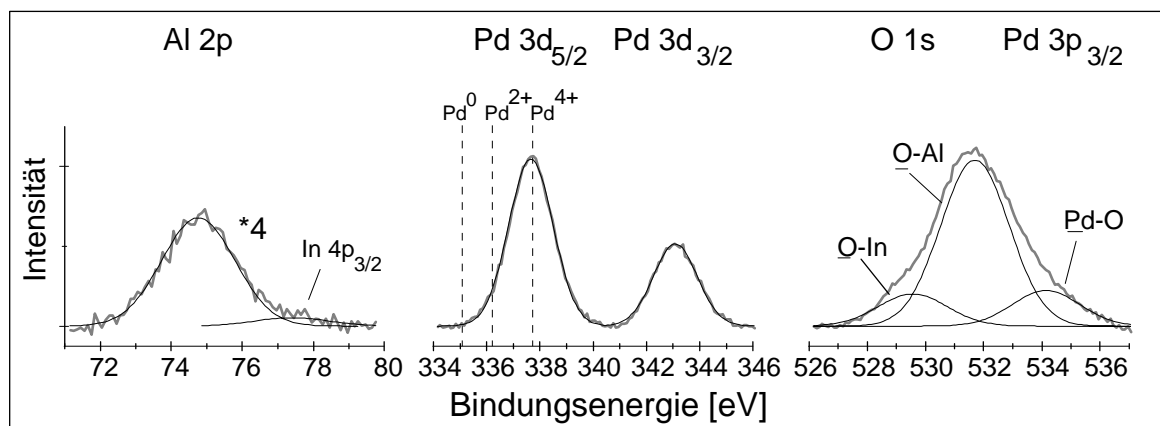


Abb. 19: XPS-Spektrum eines *CVD-Pd*-metallisierten Sensors mit *RS-O(Al)*-Membran, nach Sensorbetrieb. Gezeigt sind die Bereiche der Al 2p-, Pd 3d- und O 1s-, bzw. Pd 3p-Photolinien. Die Bindungsenergie wurde referenziert auf Cls = 284,6 eV.

In der Pd 3d-Region zeigt sich das Signalduplett von Pd 3d_{5/2} und Pd 3d_{3/2} mit einer Aufspaltung von 5,4 eV und Bindungsenergien von 337,7 bzw. 343,1 eV. Die Linien in Abb. 19 zeigen die Energielage der entsprechenden Pd 3d_{5/2}-Peaks für Pd⁰, Pd²⁺ und Pd⁴⁺ an, die der Literatur entnommen wurden [39]. Die Bindungsenergie der Photolinien beim untersuchten *CVD-Pd* legt den Schluß nahe, daß ausschließlich PdO₂ vorliegt. Mittels Kurvenanpassung läßt sich das Signal in der O 1s-Region in drei Peaks aufspalten. Der intensivste Peak bei 531,7 eV wurde dem O 1s-Signal des Al₂O₃ [48] (*RS-O(Al)*-Membran), derjenige bei 529,6 eV dem O 1s-Signal des In₂O₃ [49] (Maske) zugewiesen. Die Bindungsenergie des Peaks bei 534,2 eV entspricht der Energielage der Pd 3p_{3/2}-Photolinie von Pd⁴⁺ bzw. PdO₂, dies bestätigt die Zuordnung der Photolinien in der Pd 3d-Region. Die Konzentrationsberechnung aus den empfindlichkeitskorrigierten Peakflächen ergab 59,5 at-% Sauerstoff, 30,2 at-% Aluminium und 10,3 at-% Palladium. Das Spektrum in Abb. 19 läßt erkennen, daß während des Sensorbetriebs eine vollständige Oxidation von Pd zu PdO₂ stattgefunden hat. Gleiches Verhalten zeigen auch die durch Sputterdeposition hergestellten Pd-Schichten.

Bei XPS-Untersuchungen zeigte sich das ähnliche Verhalten der beiden Pd-Metallisierungen, *Sp-Pd* und *CVD-Pd*. Nach der Präparation liegt in beiden Fällen metallisches Pd vor, wie ein Vergleich mit Literaturdaten und Standardmessungen zeigt. Nach dem Sensorbetrieb, bei dem die Pd-Schichten mehrere Tage bei 350°C Testgasgemischen und synthetischer Luft ausgesetzt waren, zeigt sich, daß das Pd vollständig oxidiert wurde. Die Pd 3d_{5/2}-Signale erscheinen bei 337,7 eV und weisen damit eine gegenüber der metallischen Form ca. 2,5 eV höhere Bindungsenergie auf. Nach einem Vergleich mit Literaturwerten kann aufgrund dieser starken Verschiebung auf das Vorliegen von PdO geschlossen werden.

4.2 Untersuchung des Schichtinnern mit SNMS

Messungen mit SNMS wurden durchgeführt, um Informationen über die Zusammensetzung der Schichten im Innern und im Übergangsbereich zwischen zwei Schichten (Grenzschicht oder Interface) zu erhalten. Mit diesen Untersuchungen wurde außerdem die Dicke der hergestellten Membranen ermittelt.

4.2.1 Membranen hergestellt durch CVD

Zur Dickebestimmung der durch CVD hergestellten *CVD-Al₂O₃*-Membranen und um die Zeitachse von Zeitprofilen dieser Schichten in eine Tiefenskala konvertieren zu können, wurde der Tiefenvorschub für *CVD-Al₂O₃* benötigt.

Wie nachfolgend näher ausgeführt wird (Abschnitt 4.2.6.1), weisen die verschiedenen Membranmaterialien unterschiedliche Sputterausbeuten auf, die wiederum zu unterschiedlichen Erosionsraten führen (aufgrund der Proportionalität der Erosionsrate zur Sputterausbeute, vgl. Gl. 16, S. 12). Durch Vergleich mit anderen Membrantypen (siehe S. 59, Abb. 26) wird für die *CVD-Al₂O₃*-Schichten eine Sputterausbeute von $Y_{CVD-Al_2O_3} = 0,65$ bestimmt, woraus sich nach Gl. 16, S. 12 eine Erosionsrate von $\dot{z}_{CVD-Al_2O_3} = 0,41 \text{ nm/s}$ berechnet², die nachfolgend zur Tiefenskalierung benutzt wurde.

Um diese Erosionsrate zu überprüfen wurde sie zusätzlich nach *Methode B* aus Abschnitt 3.8.3.3 bestimmt. Zu diesem Zweck wurde von einem *CVD-Al₂O₃*-beschichteten Sensor ein Zeitprofil aufgenommen, wobei der Sputtervorgang an der Grenze Membran/SnO₂-Detektorschicht abgebrochen wurde. Das Erreichen der Schichtgrenze wurde durch Verfolgen der Al-Signals festgestellt, dessen Intensität infolge des Schichtwechsels von einem Maximal- oder Plateauwert auf Untergrundwerte abnimmt (vgl. Abb. 20). Bei 50% dieser Intensitätsänderung wird definitionsgemäß die Grenze der Membran/SnO₂ erreicht (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Nach dem Abbruch des Sputtervorgangs wurde die Tiefe des Sputterkraters mit einem Profilometer (P-2 Long Scan Profiler, Fa. TENCOR) ausgemessen. Aus der Tiefe des Kraters und der Sputterzeit wurde eine Erosionsrate von 0,41 nm/s für *CVD-Al₂O₃* berechnet. Dies bestätigt den obigen Wert, der aus dem Vergleich von Sputterausbeuten erhalten wurde.

In Abb. 20 ist das Tiefenprofil eines Sensors mit *CVD-Al₂O₃*-Membran (nach Sensorbetrieb) abgebildet. Die Intensitäten des ursprünglichen Zeitprofils wurden nach dem in Abschnitt 3.8.3.1 beschriebenen Verfahren isotopen- und untergrundkorrigiert. Anschließend wurden sie mit den relativen Detektionsfaktoren $D_{AM}(Al) = 1,6$ [40], $D_{AM}(O) = 0,049$ [42] und $D_{AM}(Sn) = 0,41$ [44] in Konzentrationen umgerechnet. Um die Zeitachse des Zeitprofils in eine

² für eine Primärstromdichte von $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ und eine Dichte von $d_{Al_2O_3} = 3,4 \text{ g/cm}^3$ [50]

Tiefenskala zu konvertieren (nach Gl. 20 und 21, S. 34), wurden die individuellen Erosionsraten $\dot{z}_{CVD-AlOx} = 0,41 \text{ nm/s}$ und $\dot{z}_{SnO_2} = 1,28 \text{ nm/s}$ benutzt (zur Bestimmung der Erosionsrate von SnO_2 siehe nächsten Abschnitt).

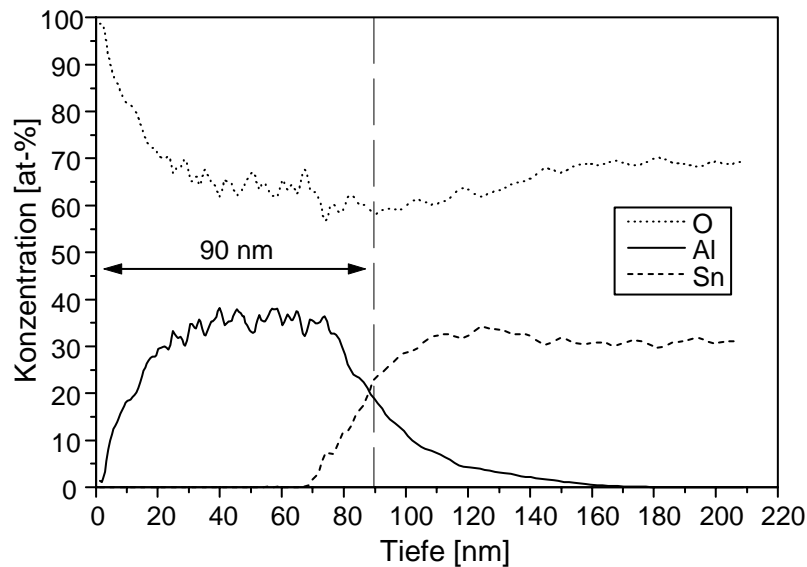


Abb. 20: SNMS-Tiefenprofil eines Sensors (nach Sensorbetrieb) mit *CVD-AlOx*-Membran (der Dicke 90 nm). Es wurden die Isotope ^{120}Sn und ^{16}O gemessen (Beschuß Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²).

Da sich zu Beginn des Sputterprozesses zunächst das *Sputtergleichgewicht*³ einstellt, werden bei jedem Zeitprofil erst nach einer kurzen Anfangsphase stationäre Intensitäten erreicht. Im Tiefenprofil in Abb. 20 ist zu erkennen, daß sich bei Al und O nach ca. 30 nm nahezu konstante Konzentrationen einstellen. Bei einer Erosionsrate von 0,41 nm/s entspricht dies einer Dauer von ca. 73 s. Im untergrundkorrigierten *Zeitprofil* erreicht das Al-Signal schon nach 40 s einen stationären Wert (dies entspricht ca. 16 nm bei $\dot{z}_{CVD-AlOx} = 0,41 \text{ nm/s}$). Nach der Untergrundkorrektur kann davon ausgegangen werden, daß das verbleibende Al-Signal lediglich von der Probe stammt⁴ (im Gegensatz zum O-Signal, wie nachfolgend diskutiert wird). Es ist daher anzunehmen, daß sich das Sputtergleichgewicht bei der Probe schon nach 40 s eingestellt hat. Der anfängliche Konzentrationsverlauf von Al und O in Abb. 20 ist daher nicht nur durch die Einstellung des Sputtergleichgewichts bei der Probe bedingt.

Das O-Signal erreicht im untergrundkorrigierten *Zeitprofil* erst nach ca. 75 s eine stationäre Intensität. Dies liegt wahrscheinlich an einer unsicheren Untergrundkorrektur (auf die nachfolgend näher eingegangen wird). Da bei der Konzentrationsberechnung (siehe Abschnitt 3.8.3.1) auf die Summenintensität der betrachteten Elemente bezogen wird, ergeben sich durch

³ Dies ist das stationäre Gleichgewicht, bei dem der Fluß der abgetragenen Teilchen die gleiche Zusammensetzung wie die Probe hat.

⁴ Da sich der Al-Untergrund gut erfassen läßt (siehe Abschnitt 3.8.3.1).

den O-Signalverlauf erst ab 75 s, bzw. ab einer Tiefe von 30 nm, gleichbleibende Konzentrationen für Al und O.

Der *Sauerstoffuntergrund* stammt zum Teil aus der Analysenanlage selbst, hauptsächlich jedoch vermutlich von der Tantal-Maske, die zur Probenbefestigung diente. Insgesamt findet ein Abtrag durch Primärionen auf einer Kreisfläche mit 7 mm Durchmesser statt (durch die Blendenöffnung des Probenhalters, siehe Abschnitt 3.8.2), davon entfallen 7,1 mm² auf die Maskenöffnung bzw. die analysierte Probenfläche und 31,4 mm² auf die Maske selbst. Es werden deshalb auch von der Maske stammende Sekundärteilchen nachgewiesen, u. a. Sauerstoff einer nach Atmosphärenkontakt vorliegenden Oxidschicht des Tantals. Da die analysierte Probe ebenfalls Sauerstoff enthält, kommen Beiträge zum Sauerstoffsignal sowohl von der Probe als auch von der Maske. Die jeweiligen Anteile sind jedoch nicht bekannt, dies wäre allerdings notwendig, um einen Untergrundabzug durchführen zu können. Es wurde daher durch Vergleichsmessungen an geeigneten Proben der Beitrag der Maske zum Sauerstoffuntergrund (siehe Abschnitt 3.8.3.1) bestimmt und für den Untergrundabzug benutzt. Diese Methode führt jedoch zu Unsicherheiten bei der Untergrundkorrektur. Der von der Maske stammende Sauerstoffuntergrund ist zu Beginn des Sputterprozesses am höchsten, da die Tantaloxidschicht abgetragen wird. Ein unsicherer Untergrundabzug dürfte in dieser Phase demzufolge größere Fehler hervorrufen. Dies könnte der Grund dafür sein, daß beim O-Signal im Tiefenprofil erst nach 75 s (und damit später als beim Al-Signal) eine etwa konstante Konzentration gefunden wird.

Mit durchschnittlich 35 at-% Al und 65 at-% O (zwischen 30 und 80 nm Tiefe) wird gegenüber stöchiometrischem Al₂O₃ etwas zuviel Sauerstoff gefunden. Ähnlich verhält es sich in der SnO₂-Detektorschicht: ab ca. 160 nm liegen im Mittel 31 at-% Sn und 69 at-% O vor, gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis in SnO₂ ist auch hier der Sauerstoffanteil etwas zu groß. Der höhere Sauerstoffanteil könnte durch Hydroxylgruppen in Membran- und Detektorschicht hervorgerufen werden. Es ist jedoch wahrscheinlicher, daß die oben erwähnten Unsicherheiten bei der Untergrundkorrektur dazu führen, daß beim Sauerstoffsignal der Untergrund nicht vollständig erfaßt wurde und daher das Signal zu hoch ist.

In Abb. 20 zeigt sich im Übergangsbereich (Membran/Detektorschicht) eine zu langsame Abnahme des Al-Signals (eine „Schleppe“ im Intensitätsverlauf) im Vergleich zum Sn-Anstieg. Der Al-Signalverlauf, der auch in weiteren Tiefenprofilen *CVD-Al₂O₃*-beschichteter Sensoren auftritt, kann *nicht* durch Interdiffusion erklärt werden. Befände sich das Al in der SnO₂-Detektorschicht, müßte sich das in einem komplementären Intensitätsverlauf beim Sn-Signal zeigen. Die Sn-Intensität würde in diesem Fall ebenso langsam zunehmen wie das Al-Signal abnimmt. Die Schleppe im Al-Intensitätsverlauf könnte durch Al auf der Maske hervorgerufen werden, das dort während des Abtrags der Membran deponiert wurde. Es ist bekannt, daß beim Sputtern von Al vergleichsweise viele positive Sekundärionen emittiert werden. Durch die negative Targetspannung (-360 V) werden positive Sekundärionen mit zu geringer

kinetischer Energie zurückgehalten. Sie fallen nach kurzer Flugzeit zurück und können sich dann auch auf der Maske niederschlagen. Zwar findet dort ebenfalls eine Erosion des Al durch Primärionen statt, doch es dürfte sich im Bereich der Maske ein Gleichgewicht zwischen Deposition und Erosion einstellen. Ist die Schichtgrenze der Membran erreicht, kommt die Deposition zum Erliegen. Das auf der Maske befindliche Al wird nun vollständig abgetragen und bedingt die Schleppe im Intensitätsverlauf. Der beschriebene Intensitätsverlauf des Al-Signals tritt auch bei Tiefenprofilen anderer Membrantypen auf (siehe nachfolgende Abschnitte), dies ist insofern eine Bestätigung für die vorherige Erklärung, als daß die Al-Deposition auf der Maske unabhängig von der Membranart auftreten sollte.

Aufgrund dieses Al-Intensitätsverlaufs beim Schichtwechsel wurde zur Bestimmung von Membran- und Grenzschichtdicken stets das Sn-Signal herangezogen. In obigem Tiefenprofil (Abb. 20) hat das Sn-Signal nach 220 s auf 50% der End-Intensität zugenommen, dies entspricht bei $\dot{z}_{CVD-AlOx} = 0,41$ nm/s einer Membrandicke von 90 nm (die Schichtgrenze ist als gestrichelte Linie eingezeichnet). Aus der Differenz der Zeiten bei denen 16% und 84% der Intensitätsänderung erreicht werden, ergibt sich eine Interfacebreite von ca. 46nm.

4.2.2 Membranen hergestellt durch Reaktivputtern von Al in Argon/Sauerstoff

Abb. 21 zeigt das Tiefenprofil eines Sensors (nach Sensorbetrieb) mit $RS(Al)$ -Membran, die durch Reaktivputtern eines Al-Targets in Ar/O_2 -Atmosphäre hergestellt wurde. Die Intensitäten des ursprünglichen Zeitprofils wurden isotopen- und untergrundkorrigiert und mit den relativen Detektionsfaktoren $D_{AM}(Al) = 1,6$ [40], $D_{AM}(O) = 0,049$ [42] und $D_{AM}(Sn) = 0,41$ [44] in Konzentrationen umgerechnet (zur Vorgehensweise siehe Abschnitt 3.8.3.1). Um die Zeitachse dieses und anderer Zeitprofile in eine Tiefenskala (nach Gl. 20 und 21, S. 34) konvertieren zu können, wurde die Erosionsrate von $RS(Al)$ -Aluminiumoxid ermittelt. Dies geschah nach zwei Verfahren: über Ausmessen der Tiefe des Sputterkraters (*Methode B*) und über die Sputterausbeute, die aus dem Verhältnis atomarer SNMS-Intensitäten erhalten wurde (*Methode C*). Beide Methoden sind in Abschnitt 3.8.3.3 näher beschrieben. Mit der $RS(Al)$ -Erosionsrate wurde anschließend die Erosionsrate von SnO_2 bestimmt.

Zur Bestimmung nach *Methode B* wurde von einem $RS(Al)$ -beschichteten Sensor ein Zeitprofil aufgenommen. Bei 50% der Intensitätsänderung (Abnahme) des Al-Signals infolge des Schichtwechsels wurde der Sputtervorgang abgebrochen, definitionsgemäß war zu diesem Zeitpunkt die Schichtgrenze Membran/ SnO_2 erreicht (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Mit einem Profilometer (P-2 Long Scan Profiler, Fa. TENCOR) wurde anschließend die Tiefe des Sputterkraters ausgemessen. Aus der Tiefe des Kraters und der Sputterzeit wurde eine Erosionsrate von $\dot{z}_{RS(Al)} = 0,45$ nm/s berechnet.

Bei der Ermittlung der Erosionsrate nach *Methode C* wird zunächst die unbekannte Sputterausbeute bestimmt und anschließend mit Gl. 16, S. 12 die Erosionsrate berechnet. Zuerst wurden Zeitprofile von $RS(Al)$ -Schichten auf SiO_2 aufgenommen. Nach Gl. 22, S. 35 ergab sich mit den stationären, isotonenkorrigierten Intensitäten von Si und Al, der bekannten Sputterausbeute von SiO_2 ($Y_{SiO_2} = 1,3 \pm 19\%$ [40]) und den absoluten Detektionsfaktoren für Si ($D^0(Si) = 7,5 \cdot 10^{-11} \pm 23\%$ [40]) und Al ($D^0(Al) = 1,89 \cdot 10^{-10} \pm 27\%$ [40]) eine Sputterausbeute für $RS(Al)$ -Aluminiumoxid von $Y_{RS(Al)} = 0,72 \pm 0,08$ (bei zwei Durchführungen). Bei einer Primärstromdichte von $i_P = 1 \text{ mA/cm}^2$ (vgl. Abschnitt 3.8.4.2) und einer Dichte von $d_{Al_2O_3} = 3,4 \text{ g/cm}^3$ [50] errechnet sich daraus die Erosionsrate $\dot{z}_{RS(Al)} = 0,45 \text{ nm/s}$. Der Gesamtfehler beträgt ca. 45% und ergibt sich aus den Unsicherheiten der zur Berechnung verwendeten Größen Y_{SiO_2} , $D^0(Si)$, $D^0(Al)$ und i_P .

Aus der nach *Methode B* bestimmten Erosionsrate ergibt sich über Gl. 16, S. 12, mit $i_P = 1 \text{ mA/cm}^2$ und $d_{Al_2O_3} = 3,4 \text{ g/cm}^3$ [50], ebenfalls eine Sputterausbeute von $Y_{RS(Al)} = 0,72$. Die beiden angewandten Methoden führen demnach zu übereinstimmenden Werten für die $RS(Al)$ -Erosionsrate, bzw. Sputterausbeute. Dies zeigt, daß beide Verfahren zu vergleichbaren Ergebnissen führen, wobei die Bestimmung über die Kratertiefenmessung (*Methode B*) einen geringeren Fehler aufweisen dürfte.

Mit der nun bekannten Erosionsrate für $RS(Al)$ -Aluminiumoxid konnte die Erosionsrate des SnO_2 bestimmt werden. Dazu wurde profilometrisch die Tiefe des Sputterkraters ($z_{Kratere}$) von vier $RS(Al)$ -beschichteten Sensoren ausgemessen, bei denen der Sputtervorgang in der SnO_2 -Detektorschicht abgebrochen worden war. Die Tiefe der Sputterkraters ergibt sich in diesen Fällen aus den Erosionsraten von Al_2O_3 und SnO_2 und der Sputterzeit nach:

$$z_{Kratere} = t_1 \cdot \dot{z}_{RS(Al)} + t_2 \cdot \dot{z}_{SnO_2} = (t_{ges} - t_2) \cdot \dot{z}_{RS(Al)} + t_2 \cdot \dot{z}_{SnO_2} \quad (26)$$

mit $t_1 + t_2 = t_{ges}$ = Gesamtputterzeit

t_2 : Zeit bei 50% der Intensitätsänderung (Zunahme) des Sn-Signals

Mit $\dot{z}_{RS(Al)} = 0,45 \text{ nm/s}$ wurde eine Erosionsrate von $\dot{z}_{SnO_2} = 1,28 \text{ nm/s} \pm 22\%$ (mittlere relative Abweichung) für SnO_2 bestimmt.

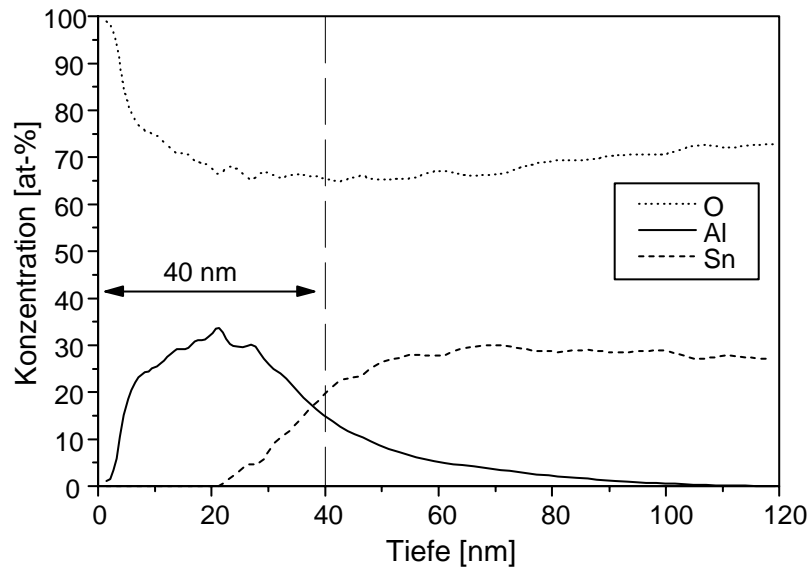


Abb. 21: SNMS-Tiefenprofil eines Sensors (nach Sensorbetrieb) mit $RS(Al)$ -Membran (Dicke 40 nm). Es wurden die Isotope ^{120}Sn und ^{16}O gemessen (Beschuß Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm^2).

Die Einstellung des Sputtergleichgewichts⁵ bewirkt, daß im Tiefenprofil stets erst nach einiger Zeit stationäre Intensitäten erreicht werden. In obigem Tiefenprofil (Abb. 21) findet man nach ca. 16 nm, bzw. 35 s (bei $\dot{z}_{RS(Al)} = 0,45 \text{ nm/s}$) ein etwa konstantes Konzentrationsverhältnis zwischen Al und O. Da jedoch beim Al-Signal im untergrundkorrigierten *Zeitprofil* nach ca. 15 s eine nahezu gleichbleibende Intensität erreicht wird, kann davon ausgegangen werden, daß nach dieser Zeit das Sputtergleichgewicht bei der Probe eingestellt ist (vgl. Abschnitt 4.2.1, S. 47). Ursache für diese Diskrepanz ist wahrscheinlich ein unsicherer Abzug des O-Untergrunds, der hauptsächlich von der Ta-Maske zur Probenbefestigung stammt – die Auswirkung einer unsicheren Untergrundkorrektur ist in Abschnitt 4.2.1, S. 48 ausführlicher diskutiert. In der Membran liegen im Mittel 33 at-% Al und 67 at-% O vor. In der SnO_2 -Detektorschicht werden ab ca. 80 nm Tiefe nahezu konstante Werte mit durchschnittlich 30 at-% Sn und 70 at-% O gefunden. Damit wird sowohl in der Membran als auch in der SnO_2 -Detektorschicht gegenüber den stöchiometrischen Verbindungen etwas zuviel Sauerstoff gefunden. Es ist denkbar, daß der höhere Sauerstoffanteil durch Hydroxylgruppen in Membran- und Detektorschicht bedingt ist. Vermutlich verursacht jedoch die erwähnte unsichere O-Untergrundkorrektur den höheren Sauerstoffanteil, so daß das Sauerstoffsignal trotz Untergrundabzug noch zu hoch ist.

In obigem Tiefenprofil fällt im Bereich des Schichtwechsels (Membran/ SnO_2 -Detektor) beim Al-Signal eine zu langsame Intensitätsabnahme im Vergleich zum Sn-Anstieg auf. Verursacht wird dies vermutlich durch den Abtrag von zuvor auf der Maske deponiertem Al, der nach dem Schichtwechsel stattfindet. Dieser Al-Signalverlauf wird auch in Tiefenprofilen anderer Membrantypen beobachtet und wurde am Beispiel einer *CVD-Al₂O₃*-Membran in

⁵ Dies ist das stationäre Gleichgewicht, bei dem der Fluß der abgetragenen Teilchen die gleiche Zusammensetzung wie die Probe hat.

Abschnitt 4.2.1 (S. 48) ausführlicher diskutiert. Aufgrund des Al-Signalverlaufs wurden die Membran- und Grenzschichtdicken aus dem Sn-Signalverlauf bestimmt. In obigem Tiefenprofil hat das Sn-Signal nach 90 s auf 50% der Maximalintensität zugenommen, dies entspricht einer Tiefe von 40 nm (bei $\dot{z}_{RS(Al)} = 0,45$ nm/s), die Schichtgrenze ist als gestrichelte Linie in Abb. 21 markiert. Aus der Differenz der Zeiten bei 16 und 84% der Intensitätsänderung des Sn-Signals wurde beim vorliegenden Tiefenprofil eine Grenzschichtdicke von 36 nm berechnet.

4.2.3 Membranen hergestellt durch Reaktivputtern von Al in Sauerstoff

Durch Reaktivputtern von Aluminium in Sauerstoff wurden sogenannte *RS-O(Al)*-Membranen hergestellt. Um die Zeitachse von Zeitprofilen dieser Membranen in eine Tiefenskala konvertieren zu können, sowie zur Schichtdickenbestimmung, wurde die Erosionsrate von *RS-O(Al)*-Aluminiumoxid ermittelt.

Nachfolgend wird eingehender ausgeführt (Abschnitt 4.2.6.1), daß sich Unterschiede bei den Sputterausbeuten der verschiedenen Membranmaterialien zeigen. Nach Gl. 16, S. 12 ergeben sich daraus auch unterschiedliche Erosionsraten. Durch Vergleich mit anderen Membrantypen (siehe S. 59, Abb. 26) ergab sich für die *RS-O(Al)*-Schichten eine Sputterausbeute von $Y_{RS-O(Al)} = 0,65$. Nach Gl. 16, S. 12 läßt sich daraus eine Erosionsrate von $\dot{z}_{RS-O(Al)} = 0,41$ nm/s berechnen⁶, die im Folgenden zum Konvertieren der Zeit- in eine Tiefenskala benutzt wurde.

Zur Überprüfung wurde die *RS-O(Al)*-Sputterausbeute zusätzlich aus dem Verhältnis atomarer SNMS-Intensitäten bestimmt (*Methode C* aus Abschnitt 3.8.3.3) und daraus anschließend die Erosionsrate berechnet. Aus dem Tiefenprofil einer *RS-O(Al)*-Schicht auf SiO₂ wurde mit den stationären, isotonenkorrigierten Intensitäten von Si und Al nach Gl. 22, S. 35 eine Sputterausbeute von $Y_{RS-O(Al)} = 0,67$ ermittelt, unter Verwendung der bekannten Sputterausbeute von SiO₂ ($Y_{SiO_2} = 1,3 \pm 19\%$ [40]) und der absoluten Detektionsfaktoren von Si ($D^0(Si) = 7,5 \cdot 10^{-11} \pm 23\%$ [40]) und Al ($D^0(Al) = 1,89 \cdot 10^{-10} \pm 27\%$ [40]). Aus $Y_{RS-O(Al)} = 0,67$ errechnet sich nach Gl. 16, S. 12 eine Erosionsrate⁶ von $\dot{z}_{RS-O(Al)} = 0,42$ nm/s (der Gesamtfehler beträgt ca. 45%, hervorgerufen durch die Unsicherheiten von Y_{SiO_2} , $D^0(Si)$, $D^0(Al)$ und i_p). Die Überprüfung bestätigt damit die Werte für $\dot{z}_{RS-O(Al)}$ und $Y_{RS-O(Al)}$, die durch Vergleich der Sputterausbeuten der verschiedenen Membranmaterialien (siehe oben) erhalten wurden.

Abb. 22 zeigt exemplarisch das SNMS-Tiefenprofil einer *RS-O(Al)*-Membran auf einer SiO₂/Si-Scheibe. Nach Isotopen- und Untergrundkorrektur wurden die Intensitäten mit den relativen Detektionsfaktoren $D_{AM}(Al) = 1,6$ [40], $D_{AM}(O) = 0,049$ [42] und $D_{AM}(Si) = 0,65$ [40]

⁶ für eine Primärstromdichte von $i_p = 1$ mA/cm² und eine Dichte von $d_{Al_2O_3} = 3,4$ g/cm³ [50]

in Konzentrationen umgerechnet (das genaue Verfahren ist in Abschnitt 3.8.3.1 beschrieben). Zur Umrechnung der Zeitachse des Zeitprofils nach Gl. 20 und 21, S. 34 wurden die individuellen Erosionsraten $\dot{z}_{RS-O(Al)} = 0,41 \text{ nm/s}$ und $\dot{z}_{SiO_2} = 0,75 \text{ nm/s}$ benutzt (die Erosionsrate von SiO_2 ist ein mittlerer Wert, der bei Standardproben mit spezifizierter Schichtdicke festgestellt wurde, vgl. Abschnitt 3.8.4.1).

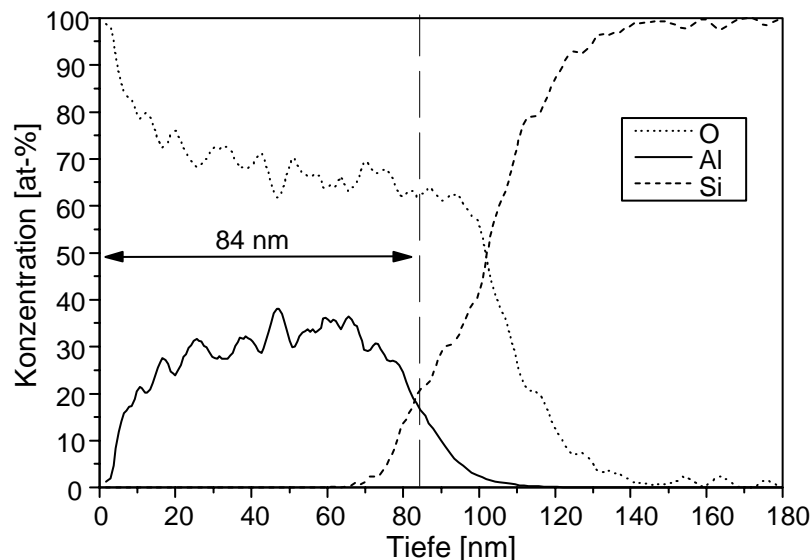


Abb. 22: SNMS-Tiefenprofil einer 84 nm dicken *RS-O(Al)*-Membran auf einer SiO_2/Si -Scheibe. Es wurden die Isotope ^{28}Si und ^{16}O gemessen (Beschuss Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²).

Am Beginn des Sputterprozesses stellt sich zunächst das Sputtergleichgewicht⁷ ein, was dazu führt, daß erst nach einiger Zeit stationäre Intensitäten erreicht werden. Die anfänglichen Konzentrationsverläufe von Al und O in Abb. 22 sind jedoch vermutlich auch durch den unsicheren Untergrundabzug beim O-Signal bedingt (dessen Ursachen sind in Abschnitt 4.2.1, S. 48 eingehender diskutiert). Der unsichere O-Untergrundabzug bewirkt wahrscheinlich, daß das O-Signal im untergrundkorrigierten *Zeitprofil* nach 60 s ein stationäres Signal erreicht. Dagegen dauert dies beim Al-Signal 40 s. Da davon ausgegangen werden kann, daß das untergrundkorrigierte Al-Signal nur von der Probe stammt⁸, hat sich nach 40 s (was bei 0,41 nm/s einer Tiefe von ca. 16 nm entspricht) höchstwahrscheinlich das Sputtergleichgewicht bei der Probe eingestellt. Folglich liegen schon ab dieser Tiefe gleichbleibende Konzentrationen vor. Im Tiefenprofil findet man jedoch wegen des O-Signals und durch die Konzentrationsberechnung (siehe Abschnitt 3.8.3.1) erst nach ca. 25 nm (bei 0,41 nm/s) ein gleichbleibendes Konzentrationsverhältnis bei Al und O.

In der Membranschicht wird mit durchschnittlich 35 at-% Al und 65 at-% O (ab ca. 25 nm) gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis in Al_2O_3 zuviel Sauerstoff gefunden. Dies könnte

⁷ Dies ist das stationäre Gleichgewicht, bei dem der Fluß der abgetragenen Teilchen die gleiche Zusammensetzung wie die Probe hat.

⁸ Da sich der Al-Untergrund gut erfassen läßt (siehe Abschnitt 3.8.3.1).

durch Hydroxylgruppen in der Membran hervorgerufen werden. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß der O-Untergrund bei der Korrektur nicht vollständig erfaßt wurde und deshalb das O-Signal noch zu hoch war. Ab einer Tiefe von 70 nm beginnt das Si-Signal des Substrats anzusteigen. Man erkennt an dem leicht stufenförmigen Verlauf, daß eine Oxidschicht auf dem Si vorliegt. Bei einer Tiefe von 140 nm ist praktisch nur noch Si zugegen, das O-Signal hat auf nahezu Null at-% abgenommen.

Die Dicke der *RS-O(Al)*-Membran beträgt 84 nm, die Schichtgrenze ist als gestrichelte Linie in Abb. 22 eingezeichnet. Die Membrandicke errechnet sich aus der Zeit bis 50% der Intensitätsänderung des Si-Signals (beim Übergang Membran/SiO₂) erreicht sind (204 s) und aus dem Tiefenvorschub von 0,41 nm/s. Beim vorliegenden Tiefenprofil beträgt die Grenzsichtbreite 25 nm (ermittelt aus dem Si-Signalverlauf).

4.2.4 Membranen hergestellt durch Reaktivsputtern von Al₂O₃ in Argon/Sauerstoff

Sogenannte *RS(Al₂O₃)*-Membran wurden durch Reaktivsputtern eines Al₂O₃-Targets in Argon/Sauerstoff hergestellt. Zur Tiefenskalierung von Zeitprofilen und zur Bestimmung von Membrandicken wurde die Erosionsrate für dieses Membranmaterial bestimmt.

Wie nachfolgend (Abschnitt 4.2.6.1) näher ausgeführt wird, zeigen sich Unterschiede bei den Sputterausbeuten der verschiedenen Membranmaterialien. Infolgedessen ergeben sich unterschiedliche Erosionsraten, da die Erosionsrate proportional zur Sputterausbeute (Gl. 16, S. 12) ist. Im Vergleich mit anderen Membrantypen (siehe S. 59, Abb. 26) wird für die *RS(Al₂O₃)*-Schichten eine Sputterausbeute von $Y_{RS(Al_2O_3)} = 0,72$ ermittelt. Nach Gl. 16, S. 12 läßt sich daraus eine Erosionsrate von $\dot{z}_{RS(Al_2O_3)} = 0,45$ nm/s berechnen⁹, die nachfolgend zur Umwandlung der Zeit- in eine Tiefenskala benutzt wurde.

In Abb. 23 ist exemplarisch das SNMS-Tiefenprofil eines Sensors mit *RS(Al₂O₃)*-Membran abgebildet. Die Intensitäten des ursprünglichen Zeitprofils wurden isotonen- und untergrundkorrigiert und mit den relativen Detektionsfaktoren $D_{AM}(Al) = 1,6$ [40], $D_{AM}(O) = 0,049$ [42] und $D_{AM}(Sn) = 0,41$ [44] in Konzentrationen umgerechnet (vgl. Abschnitt 3.8.3.1). Um die Zeitachse des Zeitprofils nach Gl. 20 und 21, S. 34 in eine Tiefenachse zu konvertieren, wurden die individuellen Erosionsraten $\dot{z}_{SnO_2} = 1,28$ nm/s (aus Abschnitt 4.2.2) und $\dot{z}_{RS(Al_2O_3)} = 0,45$ nm/s verwendet.

⁹ für eine Primärstromdichte von $i_p = 1$ mA/cm² und eine Dichte von $d_{Al_2O_3} = 3,4$ g/cm³ [50]

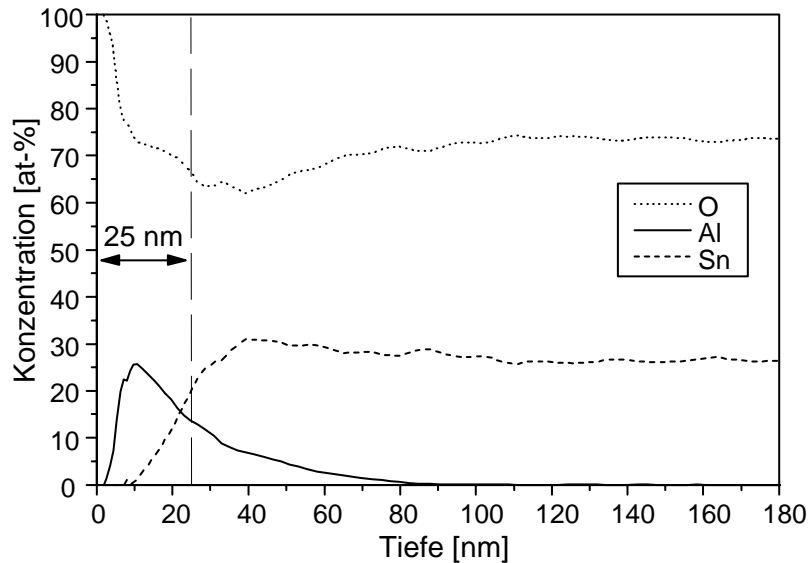


Abb. 23: SNMS-Tiefenprofil eines Sensors (nach Betrieb) mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran. Es wurden die Isotope ^{120}Sn und ^{16}O gemessen (Beschuß Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²).

Man erkennt in Abb. 23, daß die Konzentration des Al bis zu einer Tiefe von ca. 10 nm ansteigt, dort stellt sich für einige Sekunden der Maximalwert von 28 at-% ein. Bei der maximalen Al-Konzentration beträgt die O-Konzentration 70 at-%, neben 2 at-% Sn. Das Sn-Signal erreicht den 50%-Wert der Intensitätsänderung nach 55 s, daraus läßt sich eine Membrandicke von 25 nm berechnen. Aus der Differenz der Tiefenwerte bei 16 und 84% der Intensitätsänderung des Sn-Signals ergibt sich eine Grenzschichtdicke von 32 nm. In der SnO_2 -Detektorschicht stellt sich bei einer Tiefe von ca. 80 nm ein konstantes Konzentrationsverhältnis zwischen Sn und O ein, der stationäre Wert beim Sn liegt bei durchschnittlich 28 at-%, beim O bei 72 at-%. Im Membran- und Detektormaterial liegt damit gegenüber den stöchiometrischen Verbindungen (Al_2O_3 und SnO_2) ein leichter Sauerstoffüberschuß vor.

Die Konzentrationsverläufe am Anfang des Tiefenprofils werden in erster Linie durch die Einstellung des Sputtergleichgewichts¹⁰ hervorgerufen. Einen Einfluß dürfte jedoch auch der unsichere Untergrundabzug beim O-Signal haben (dessen Ursachen in Abschnitt 4.2.1, S. 48 detaillierter diskutiert sind). Das O-Signal ist nach Untergrundkorrektur wahrscheinlich noch zu hoch und bedingt, daß in Membran und SnO_2 -Detektorschicht gegenüber den stöchiometrischen Verbindungen zuviel Sauerstoff gefunden wird. Im Bereich des Schichtwechsels (Membran/ SnO_2) tritt beim Al-Signal eine zu langsame Intensitätsabnahme im Vergleich zum Sn-Anstieg auf. Dieser Al-Signalverlauf ist auch in Tiefenprofilen anderer Membrantypen zu beobachten und wird vermutlich durch den Abtrag von zuvor auf der Maske deponiertem Al verursacht (vgl. Abschnitt 4.2.1, S. 48).

¹⁰ Dies ist das stationäre Gleichgewicht, bei dem der Fluß der abgetragenen Teilchen die gleiche Zusammensetzung wie die Probe hat.

4.2.5 Metallisierte Selektormembranen

In Abb. 24 ist das SNMS-Tiefenprofil eines Sensors mit *CVD-Pd*-Metallisierung auf einer *RS-O(Al)*-Membran zu sehen. Das Tiefenprofil wurde nach dem Sensorbetrieb aufgenommen, der Sensor hatte sich insgesamt acht Wochen auf einer Betriebstemperatur von 350°C befunden. Die Konzentrationen wurden unter Verwendung der relativen Detektionsfaktoren $D_{AM}(Al) = 1,6$ [40], $D_{AM}(O) = 0,049$ [42] und $D_{AM}(Sn) = 0,41$ [44] aus den isoto- und untergrundkorrigierten Intensitäten berechnet (vgl. Abschnitt 3.8.3.1), wobei für Pd der in Abschnitt 3.8.4.3 selbst bestimmte Wert $D_{AM}(Pd) = 0,42$ verwendet wurde.

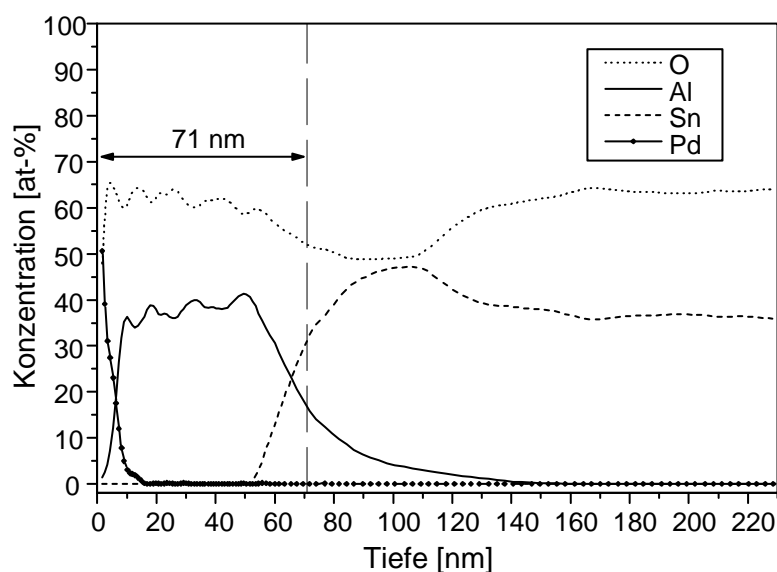


Abb. 24: SNMS-Tiefenprofil eines Sensors (nach Sensorbetrieb) mit *CVD-Pd*-Beschichtung auf einer *RS-O(Al)*-Membran. Es wurden die Isotope ^{120}Sn , ^{106}Pd und ^{16}O gemessen (Beschuß Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²).

Zur Umrechnung der Zeitachse in eine Tiefenskala (nach Gl. 20 und 21, S. 34) wurden die zuvor bestimmten individuellen Erosionsraten für *RS-O(Al)*-Aluminiumoxid ($\dot{z}_{RS-O(Al)} = 0,41$ nm/s; siehe Abschnitt 4.2.3) und SnO_2 ($\dot{z}_{\text{SnO}_2} = 1,28$ nm/s; siehe Abschnitt 4.2.2) verwendet. Bei XPS-Untersuchungen (Abschnitt 4.1.2) wurde die vollständige Oxidation des Pd in der Beschichtung festgestellt. Folglich konnte keine Erosionsrate verwendet werden, die aus tabellierten Sputterausbeuten für metallisches Pd berechnet worden war. Statt dessen wurde für die Pd-Schicht eine mittlere Erosionsrate von 0,4 nm/s benutzt, die von SCHURICHT [40] für eine Reihe von Salzen und Metalloxiden bestimmt wurde. Mit dieser Erosionsrate ist die Tiefenskalisierung von unbekanntem Proben mit einer mittleren Unsicherheit von 45% möglich.

Im Tiefenprofil (Abb. 24) erkennt man den Sensoraufbau aus drei getrennten Schichten: als äußerste Schicht die Pd-Metallisierung, nachfolgend die Membran und zuunterst die SnO_2 -Detektorschicht. Dies zeigt, daß der Schichtaufbau des Sensors in der beabsichtigten Weise realisiert werden konnte. Die Dicke der Pd-Metallisierung wurde zu 4 nm bestimmt, die der

nachfolgenden *RS-O(Al)*-Membran zu 67 nm. Die Konzentration des Pd beträgt am Anfang 52 at-% und hat nach 16 nm auf Null abgenommen. Im Zeitraum zwischen 8 und 11 s verändert sich die Pd-Konzentration wenig und liegt im Mittel bei 30 at-%, die O-Konzentration beträgt zur gleichen Zeit 65 at-%. In der *RS-O(Al)*-Membran erreichen Al und O ab ca. 20 nm etwa konstante Werte mit 36 und 64 at-%. Es liegt somit in der Membran ein leichter Sauerstoffüberschuß gegenüber stöchiometrischem Al_2O_3 vor, der bei anderen *RS-O(Al)*-Membranen in der gleichen Größenordnung liegt und durch die unsichere O-Untergrundkorrektur verursacht sein könnte (siehe Abschnitt 4.2.3). In der SnO_2 -Detektorschicht wird ab ca. 160 nm ein gleichbleibendes Verhältnis von 35 at-% Sn zu 65 at-% O gefunden, was praktisch stöchiometrischem SnO_2 entspricht.

Das SNMS-Tiefenprofil eines Sensors mit *Sp-Pd*-Metallisierung auf einer *RS-O(Al)*-Membran ist in Abb. 25 gezeigt. Das Tiefenprofil wurde aufgenommen, nachdem sich der Sensor insgesamt 25 Wochen (während des Sensorbetriebs und der anschließenden Lagerung) auf einer Betriebstemperatur von 350°C befunden hatte.

Zur Umrechnung der isotonen- und untergrundkorrigierten Intensitäten in Konzentrationen (vgl. Abschnitt 3.8.3.1) wurden die relativen Detektionsfaktoren $D_{AM}(\text{Al}) = 1,6$ [40], $D_{AM}(\text{O}) = 0,049$ [42] und $D_{AM}(\text{Sn}) = 0,41$ [44], für Pd der eigene Wert $D_{AM}(\text{Pd}) = 0,42$ (Bestimmung in Abschnitt 3.8.4.3) verwendet.

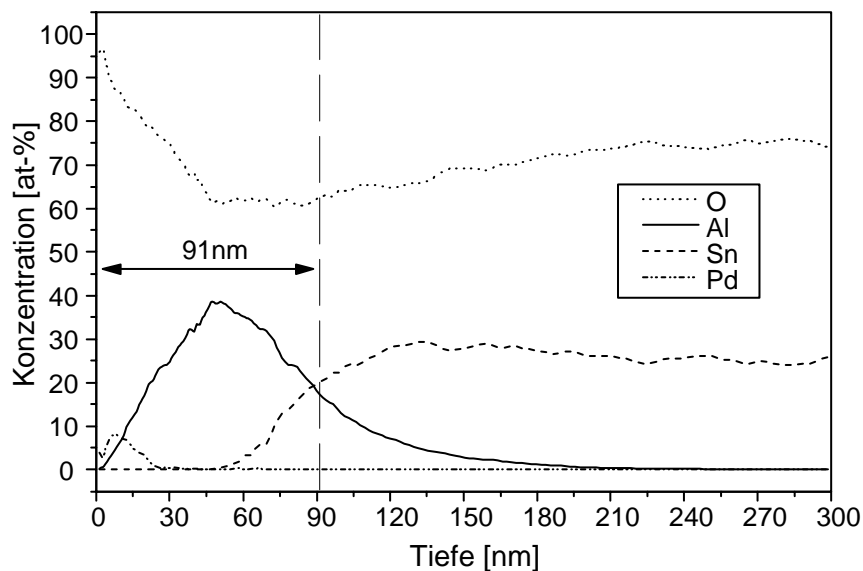


Abb. 25: SNMS-Tiefenprofil eines Sensors (nach Betrieb) mit *Sp-Pd*-Metallisierung auf einer *RS-O(Al)*-Membran. Es wurden die Isotope ^{120}Sn , ^{106}Pd und ^{16}O gemessen (Beschuß Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²).

Die Zeitskala wurde mit individuellen Erosionsraten (nach Gl. 20 und 21, S. 34) in eine Tiefenskala konvertiert. Für *RS-O(Al)*-Aluminiumoxid ($\dot{z}_{\text{RS-O(Al)}} = 0,41$ nm/s; siehe Abschnitt 4.2.3) und SnO_2 ($\dot{z}_{\text{SnO}_2} = 1,28$ nm/s; siehe Abschnitt 4.2.2) wurden die selbst ermittelten Werte verwendet, für die Pd-Beschichtung eine mittlere Erosionsrate (siehe vorherige Seite) von 0,4 nm/s [40].

In Abb. 25 ist eine Durchmischung von Pd-Metallisierung und *RS-O(Al)*-Membran zu erkennen. Die Pd-Konzentration erreicht bei ca. 8 nm den Maximalwert von 8 at-%, neben 87 at-% O; ab einer Tiefe von ca. 40 nm ist kein Pd mehr detektierbar. Im Bereich von 40 bis 50 nm sind die Konzentrationen von Al und O nahezu konstant und betragen im Mittel 38 respektive 62 at-%, was fast stöchiometrischem Al_2O_3 entspricht. Bei einer Tiefe von ca. 55 nm beginnt das Sn-Signal vom Detektormaterial anzusteigen. Die Konzentrationen von Sn und O pendeln sich ab ca. 200 nm auf stationäre Werte ein. Mit durchschnittlich 25 at-% Sn und 75 at-% O wird gegenüber stöchiometrischem SnO_2 etwas zuviel O gefunden. Dies dürfte an der unsicheren O-Untergrundkorrektur liegen, die vermutlich dazu führt, daß der O-Untergrund nicht vollständig erfaßt wird.

4.2.6 Diskussion

4.2.6.1 Selektormembranen

SNMS-Messungen wurden durchgeführt, um Informationen über die Zusammensetzung im Schichtinnern und an den Schichtgrenzen (z.B. Membran/ SnO_2 -Detektor) zu erhalten und damit die Eigenschaften der Aluminiumoxid-Membranen beurteilen zu können. Um die Zeitachse der gemessenen Zeitprofile in eine Tiefenskala konvertieren und damit die Schicht- bzw. Membrandicken bestimmen zu können, wurden die Erosionsraten (vgl. Abschnitt 2.4.2.2) für die verschiedenen Membranmaterialien bestimmt.

Beim Vergleich beschichteter Sensoren muß die Genauigkeit der ermittelten Membrandicke bekannt sein. Die Kenntnis der Reproduzierbarkeit der Dickebestimmung gibt Auskunft über die Unterscheidbarkeit von Membrandicken und erlaubt die Beurteilung von Dickeunterschiede bei Membranen. Die Reproduzierbarkeit wurde untersucht, indem die Dicke von zwei Membranen (verschiedener Membrantypen) jeweils doppelt bestimmt wurde. Dabei ergab sich eine relative Abweichung vom jeweiligen Mittelwert von ca. 6%.

Bei Membranen, die in verschiedenen Chargen, jedoch mit gleicher Dickenvorgabe hergestellt worden waren, ergab sich eine relative Abweichung der Schichtdicke vom Mittelwert von ca. $\pm 10\%$ (je zwei Membranen aus 3 Chargen). Diese Abweichung gibt einerseits die Unsicherheit der Dickebestimmung wieder (s.o.), andererseits auch die Fertigungstoleranz bei der Membranherstellung. Da bei sensorischen Untersuchungen (siehe nachfolgendes Kapitel) oftmals Sensoren verglichen werden, deren Membranen zwar nahezu gleiche Dicke aufweisen, jedoch aus verschiedenen Chargen stammen, wurde von einer relativen Ungenauigkeit der Dickebestimmung von 10% ausgegangen.

In Abb. 26 ist das Verhältnis des Al-Signals (aus der Selektormembran) und des isotopenkorrigierten Sn-Signals (der darunterliegenden Detektorschicht) für alle vier Membrantypen gegen die jeweilige mit SNMS ermittelte Membrandicke aufgetragen.

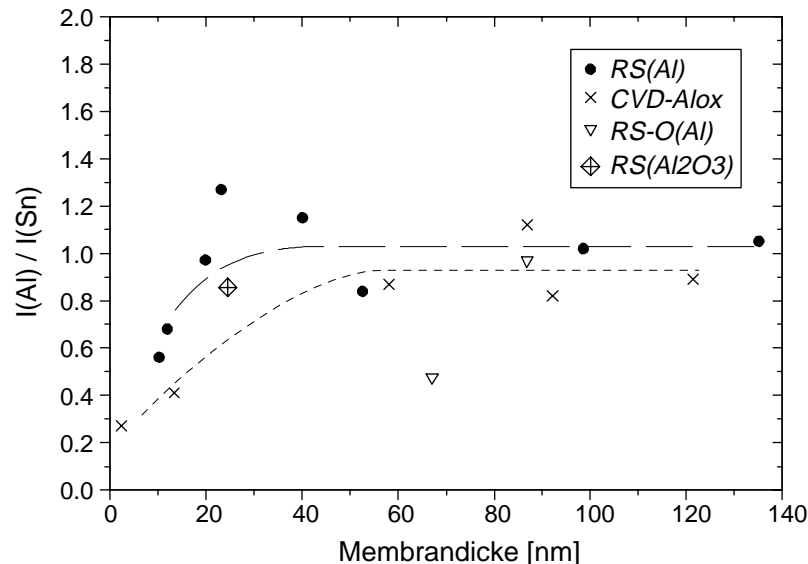


Abb. 26: Verhältnis der isotopenkorrigierten atomaren SNMS-Intensitäten (Beschluß Ar⁺ 400 eV, 1 mA/cm²) eines Tiefenprofils von Aluminium (der Membran) zu Zinn (der darunterliegenden Detektorschicht), aufgetragen gegen die mit SNMS ermittelte Membrandicke für die verschiedenen Selektormaterialien. Die eingezeichneten Linien dienen zur Verdeutlichung des Trends.

Nach Gl. 22, S. 35 ist das Al:Sn-Intensitätsverhältnis den Konzentrationen der Elemente und den Sputterausbeuten von Al₂O₃ und SnO₂ proportional:

$$\frac{I(Al)}{I(Sn)} \propto \frac{c_{Al} \cdot Y_{Al_2O_3}}{c_{Sn} \cdot Y_{SnO_2}} \quad (27)$$

Da die SnO₂-Detektorschichten stets auf die gleiche Weise hergestellt wurden, sollten sowohl die Sn-Konzentration als auch die Sputterausbeute des SnO₂ konstant sein. Bei XPS-Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.1) wurde zudem festgestellt, daß bei allen Membrantypen stöchiometrisches Al₂O₃ vorliegt, folglich kann davon ausgegangen werden, daß die Al-Konzentration ebenfalls konstant ist. Damit ist das Al:Sn-Intensitätsverhältnis lediglich von der jeweiligen Al₂O₃-Sputterausbeute abhängig und erlaubt einen direkten Vergleich der Sputterausbeuten der verschiedenen Membranmaterialien. Da die Sputterausbeute nach Gl. 12, S. 11 umgekehrt proportional zur Oberflächenbindungsenergie der Probenatome ist, gibt das Al:Sn-Intensitätsverhältnis außerdem Aufschlüsse über die Oberflächenbindungsenergien der Membranmaterialien.

Man kann in Abb. 26 erkennen, daß die verschiedenen Membrantypen unterschiedliche Intensitätsverhältnisse aufweisen und deshalb, nach den obigen Ausführungen, auch unterschiedliche Sputterausbeuten und Oberflächenbindungsenergien besitzen. Die Membranen

teilen sich in zwei Gruppen auf: eine Gruppe mit größeren Intensitätsverhältnissen und demnach höheren Sputterausbeuten, sowie kleineren Oberflächenbindungsenergien, der die $RS(Al)$ - und die $RS-(Al_2O_3)$ -Membranen angehören. Die zweite Gruppe umfaßt die $CVD-AlOx$ - und $RS-O(Al)$ -Membranen, hier zeigen sich niedrigere Intensitätsverhältnisse und daher kleinere Sputterausbeuten sowie höhere Oberflächenbindungsenergien.

Der Anstieg der Intensitätsverhältnisse bis zu Membrandicken von ca. 40 nm wird durch die Einstellung des Sputtergleichgewichts bei der Membran verursacht: Bei dünnen Membranen hat sich bis zum Schichtwechsel Membran/SnO₂ das Sputtergleichgewicht nicht eingestellt, daher wird das Al:Sn-Intensitätsverhältnis mit einem instationären, wahrscheinlich zu kleinen Al-Signal berechnet. Erst bei größerer Membrandicke hat sich vor dem Schichtwechsel das Sputtergleichgewicht eingestellt und es resultiert ein nahezu konstantes Al:Sn-Intensitätsverhältnis. Die Differenz der Intensitätsverhältnisse zwischen beiden Membran-Gruppen wurde deshalb im Bereich größerer Schichtdicken (> 60 nm) bestimmt. Dies geschah durch Vergleich der mittleren Intensitätsverhältnisse der jeweiligen Hauptvertreter, $RS(Al)$ bzw. $CVD-AlOx$, die als repräsentativ für die jeweilige Gruppe angesehen wurden. Bei der ersten Gruppe beträgt das Intensitätsverhältnis im Mittel 1,02 ($RS(Al)$ -Membranen ab 40 nm Dicke), gegenüber durchschnittlich 0,92 bei der zweiten Gruppe ($CVD-AlOx$ -Membranen ab 60 nm Dicke). Für $RS(Al)$ -Aluminiumoxid war nach zwei Methoden jeweils eine Sputterausbeute von $Y_{RS(Al)} = 0,72$ bestimmt worden¹¹ (siehe Abschnitt 4.2.2), weshalb dieser Wert als besonders verlässlich beurteilt wurde. Er diene als Bezugswert, um die Sputterausbeuten der anderen Membrantypen entsprechend den Unterschieden bei den Intensitätsverhältnissen zu berechnen. Da $RS(Al)$ - und $RS-(Al_2O_3)$ -Membranen einer Gruppe zugeordnet wurden, ergab sich für letztere ebenfalls $Y = 0,72$. Aus dem gegenüber $RS(Al)$ -Aluminiumoxid 10% kleineren Intensitätsverhältnis wurde für $CVD-AlOx$ - und $RS-O(Al)$ -Membranen ein Wert von $Y = 0,65$ berechnet. Für $RS-O(Al)$ -Aluminiumoxid konnte diese Sputterausbeute durch die zusätzliche Bestimmung aus dem Verhältnis atomarer SNMS-Intensitäten (*Methode C* aus Abschnitt 3.8.3.3) bestätigt werden (siehe Abschnitt 4.2.3). Mit $Y = 0,65$ berechnet sich nach Gl. 16, S. 12 (für eine Primärstromdichte von $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ und eine Dichte von $d_{Al_2O_3} = 3,4 \text{ g/cm}^3$ [50]) eine Erosionsrate von 0,41 nm/s. Diese Erosionsrate konnte für $CVD-AlOx$ über Ausmessen der Sputterkratertiefe (*Methode B* aus Abschnitt 3.8.3.3) bestimmt und damit bestätigt werden (siehe Abschnitt 4.2.1).

Die ermittelten Sputterausbeuten $Y = 0,65$ für $RS-O(Al)$ - und $CVD-AlOx$ -Membranen, sowie $Y = 0,72$ für $RS(Al)$ - und $RS-(Al_2O_3)$ -Membranen (Gesamtfehler jeweils ca. 40%), stimmen größenordnungsmäßig gut mit der Angabe von SCHURICHT [40] $Y_{Al_2O_3} = 0,54 \pm \text{ca. } 45\%$ (Beschuß Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm^2) überein. Dieser Wert wurde für pulverförmigen Korund (auf Indiumfolie) bestimmt. Da bei Pulverproben mit rauher Oberfläche der

¹¹ Dies belegte auch, daß die beiden angewandten Methoden vergleichbare Ergebnisse liefern, vgl. Abschnitt 4.2.2.

Einfallswinkel der Primärionen im Mittel größer als bei glatten Proben ist, sollte nach Gl. 13, S.11 eine höhere Sputterausbeute resultieren. Dieser Effekt kann jedoch durch vermehrte Redeposition von zerstäubtem Material wieder ausgeglichen werden, weshalb die Sputterausbeuten von Proben mit rauher Oberfläche auf solche mit glatter Oberfläche übertragbar sind [40].

Die aus Sputterausbeuten berechneten bzw. aus Kratermessungen bestimmten Erosionsraten¹² sind mit 0,41 und 0,45 nm/s deutlich höher als der von SCHURICHT [40] angegebene Wert¹² mit $\dot{z}_{Al_2O_3} = 0,15$ nm/s für gleiche Beschußbedingungen (Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²). Dies ist zum einen durch die höheren Sputterausbeuten der Membranmaterialien bedingt, die nach Gl. 16, S. 12 zu 20 – 33% höheren Erosionsraten führen. Andererseits liegt es vermutlich auch an der unterschiedlichen Dichte der zerstäubten Materialien. Der Wert von SCHURICHT [40] wurde für Korund bestimmt, der eine Dichte von $d = 3,99$ g/cm³ [50] hat. Da Korund oder α -Al₂O₃ normalerweise erst bei Temperaturen von über 1100°C gebildet wird [51], wurde ausgeschlossen, daß diese Kristallform bei den Selektormembranen auftritt. Bei der Berechnung der Erosionsrate aus der jeweiligen Sputterausbeute wurde die Dichte von γ -Al₂O₃ ($d = 3,4$ g/cm³ [50]) verwendet, repräsentativ für alle γ -Formen des Al₂O₃, die zwischen 400 und 1000°C auftreten und eine Dichte von 3,2 – 3,7 g/cm³ [51] besitzen. Da die Erosionsrate umgekehrt proportional zur Dichte des gesputterten Materials (Gl. 16, S. 12) ist, resultiert aus der kleineren Dichte der Selektormembranen eine um ca. 17% höhere Erosionsrate als beim Korund. Wahrscheinlich liegt die Dichte der Selektormaterialien sogar noch unter der des γ -Al₂O₃, da alle Schichten maximal einer Temperatur von 350°C ausgesetzt waren.

Unabhängig von der Herstellungsmethode werden bei allen Membranschichten mit einer Dicke über 30 nm 30 – 39 at-% Aluminium und 61 – 70 at-% Sauerstoff gefunden. Bei diesen Membrandicken liegt also gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis in Al₂O₃ nur ein leichter Sauerstoffüberschuß vor. Bei Membrandicken unter 30 nm wird ein umso größerer Sauerstoffüberschuß gefunden, je dünner die Membran ist. Der Sauerstoffüberschuß ist bei allen Membrandicken vermutlich auf eine unvollständige Untergrundkorrektur des Sauerstoffsignals zurückzuführen. Zu Beginn des Sputterprozesses ist der Sauerstoffuntergrund am größten¹³, demzufolge dürfte hier eine unsichere Untergrundkorrektur zu größeren Fehlern führen (vgl. Abschnitt 4.2.1, S. 48). Davon sind vor allem Membranen unter 30 nm betroffen. Darüberhinaus hat sich bei noch dünneren Membranen (unter etwa 15 nm) das Sputtergleichgewicht nicht eingestellt, bevor die Schichtgrenze erreicht wird. Dadurch werden andere Intensitätsverhältnisse erzeugt, die auch zu einem scheinbaren Sauerstoffüberschuß führen.

¹² Der Gesamtfehler beträgt ca. 45 %.

¹³ In dieser Phase stammt der Sauerstoffuntergrund vermutlich zum überwiegenden Teil von der Ta-Maske, die zur Probenbefestigung diente.

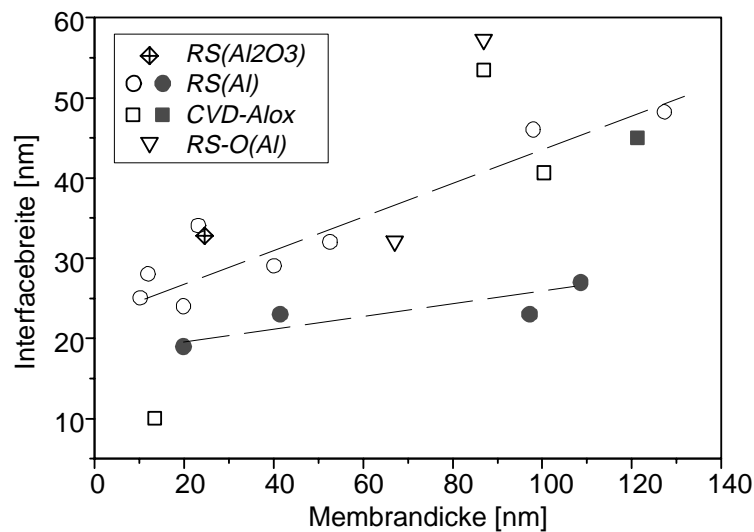


Abb. 27: Breite der Grenzschicht (Interfacebreite) beim Schichtwechsel Membran/SnO₂ für verschiedene Membrantypen in Abhängigkeit von der jeweiligen Dicke der Membran. Offene Symbole markieren Sensoren nach Sensorbetrieb bei 350°C, gefüllte Symbole, bei *RS(Al)* und *CVD-Al₂O₃*, Schichten nach Präparation (ohne Temperung). Zur Ermittlung der Interfacebreite siehe Text. Die Linie dient zur Visualisierung des Trends.

In Abb. 27 ist die aus Tiefenprofilen der verschiedenen Membrantypen auf SnO₂ bestimmte Interfacebreite gegen die Dicke der jeweiligen Membran aufgetragen. Bei *RS(Al)* und *CVD-Al₂O₃* sind sowohl Membranen nach Präparation als auch nach Sensorbetrieb vertreten. Die Interfacebreite wurde aus der Differenz der Tiefenwerte bei 16 und 84% der Intensitätsänderung des Sn-Signals bestimmt. Erwartungsgemäß zeigt sich eine Zunahme der Interfacebreite mit der Membrandicke, da sich Inhomogenitäten der Beschußstromdichte akkumulativ auswirken (vgl. Kap. 2.4.2.3). Die etwa lineare Zunahme wird bei allen Membrantypen gefunden. Die Herstellungsweise der Membranen bedingt also keine signifikanten Unterschiede. Bei den *RS(Al)*-Membranen sind die Interfacebreiten nach Präparation kleiner als nach Sensorbetrieb. Möglicherweise führt der Sensorbetrieb über längere Zeit zu einer leichten Verbreiterung der Grenzschicht. Bei ca. 100 nm Membrandicke ist die Interfacebreite (nach Sensorbetrieb) ca. 3mal so groß wie die in vergleichbarer Tiefe an definierten SiO₂/Si-Schichtsystemen bestimmte Tiefenauflösung, siehe Abschnitt 8.4.1.

4.2.6.2 Metallisierungen

In Abb. 24, S. 56 ist das Tiefenprofil eines Sensors mit *CVD-Pd*-Metallisierung auf einer *RS-O(Al)*-Membran nach achtwöchigem Sensorbetrieb bei 350°C dargestellt. Metallisierung und Membran sind deutlich voneinander getrennt, es kann daher angenommen werden, daß keine Diffusion des Pd in die Membran stattgefunden hat. Daß eine solche Diffusion über längere Zeiten dann doch auftritt, wurde zuvor bei *CVD-Pd*-Metallisierungen auf anderen Membrantypen (*RS(Al)*, der Dicke 18 nm und *CVD-Al₂O₃*, der Dicke 64 nm) gefunden. In

diesen Fällen hatte sich das Pd nach ca. 24 Wochen bei 350°C gleichmäßig über die Dicke der Membran verteilt und war bis zur Detektorschicht diffundiert.

Das Tiefenprofil eines Sensors mit *Sp-Pd*-Metallisierungen auf einer *RS-O(Al)*-Membran ist in Abb. 25, S. 57 dargestellt, der Sensor hatte sich insgesamt 25 Wochen auf einer Temperatur von 350°C befunden. Im Tiefenprofil ist eine Durchmischung von Pd und Al₂O₃ über einen Bereich von ca. 35 nm festzustellen, was deutlich eine Diffusion des Pd in die Membran anzeigt. Diese Annahme bestätigt sich, wenn man zum Vergleich das Tiefenprofil einer frisch präparierten *Sp-Pd*-Metallisierung heranzieht. Hier zeigt sich eine Trennung von Metallisierungs- und Membranschicht, wie dies bei der *CVD-Pd*-Beschichtung (Abb. 24) gefunden wurde.

Bei beiden Metallisierungsverfahren verbleibt also das Pd nicht auf der Membran. Durch längeren Sensorbetrieb diffundiert es in die Membran hinein und kann schließlich sogar bis zum Detektormaterial gelangen, was eine unerwünschte Dotierung und ein instabiles Langzeitverhalten zur Folge haben dürfte.

Der Sauerstoffgehalt der Metallisierungen läßt sich nicht genau angeben. Dies ist darin begründet, daß die Schichten sehr dünn sind und sich kein konstantes Konzentrationsverhältnis zwischen Pd und O einstellt, da das Sputtergleichgewicht nicht so schnell erreicht wird. Außerdem muß der Beitrag der Maske zum Sauerstoffuntergrund berücksichtigt werden. Dieser ist am Anfang der Messung am größten (vgl. Abschnitt 4.2.1, S. 48), ein unsicherer Untergrundabzug führt demzufolge zu größeren Fehlern. Aus den SNMS-Ergebnissen kann daher nicht beurteilt werden, ob PdO oder PdO₂ vorliegt.

4.3 Sensorischen Eigenschaften

Mit allen Sensoren wurden stets vor und nach Beschichtung Sensortests durchgeführt, deren Ablauf und Auswertung in Kap. 3.4 beschrieben ist. Aus den Signalen des beschichteten und des nackten Sensors (jeweils für ein Gas der gleichen Konzentration) wurden die relativen Signale S_{rel} (vgl. Gl. 18, S. 24) berechnet. Durch den Bezug auf das Signal des nackten Sensors sollte der Membraneinfluß auf die sensorischen Eigenschaften beurteilt werden. Die Beschichtung und der erneute Test des Sensors fanden innerhalb von 4 – 5 Tagen statt (einschließlich der Konditionierungsphase, vgl. Kap. 3.4.1). In diesem Zeitraum ist keine nennenswerte Alterung der Sensoren zu erwarten [14].

In den Sensortests wurde u.a. die Wirkung unterschiedlicher Membrandicken auf das sensorische Verhalten untersucht. Damit war beabsichtigt, Effekte, die schon infolge dünnster Beschichtungen auftreten (Veränderung der SnO₂-Oberfläche und der Adsorptionsoberfläche), von solchen unterscheiden zu können, die durch den Transporteinfluß der Membran verursacht werden.

Die Ansprechzeiten t_{90} (siehe S. 24) von beschichteten und nackten Sensoren wurden miteinander verglichen, wodurch eine verzögernde Wirkung der Membran auf die Ansprechgeschwindigkeit des Sensors festgestellt werden kann. Um Hinweise auf eine veränderte Nachweisreaktion zu erhalten, wurde die Temperaturabhängigkeit des Gasnachweises untersucht. Dazu wurde bei Betriebstemperaturen von 250 bis 550°C gemessen. Langzeituntersuchungen sollten einen Einfluß der Membran auf die Sensorstabilität zeigen. Zu diesem Zweck wurden beschichtete Sensoren im Abstand von mehreren Wochen bis Monaten wiederholt getestet. Zwischen den Messungen wurden die Sensoren bei 350°C gelagert.

4.3.1 Unbeschichtete Sensoren

4.3.1.1 Sensitivität und Selektivität

Als Detektormaterial dienten stets SnO₂-Schichten, die durch Reaktivsputtern hergestellt wurden (vgl. Abschnitt 3.1). In Abb. 28 sind die Signale eines solchen unbeschichteten Detektors oder Sensors in Abhängigkeit von der Konzentration der verschiedenen Prüfgase bei einer Betriebstemperatur von 350°C dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 3.4.2 erläutert, liefert die doppeltlogarithmische Auftragung von $S(c)-1$ gegen die Konzentration des Prüfgases eine Gerade („Kalibrationsgerade“). In Abb. 28 ist erkennbar, daß dies auch für die verwendeten SnO₂-Detektorschichten gilt und sie damit das in Gl.1, S.3 angegebene Potenzgesetz für den Gasnachweis erfüllen.

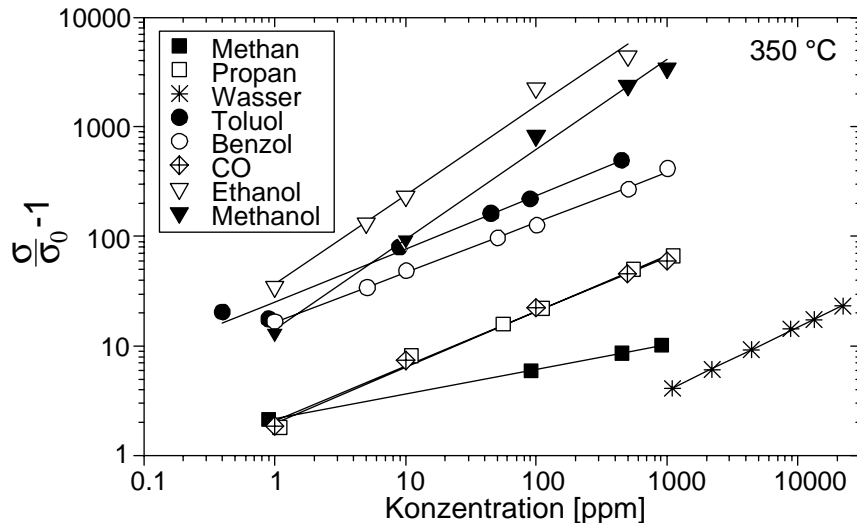


Abb. 28: Signale (relative Leitfähigkeitsänderung) des unbeschichteten Sensors für unterschiedliche Gase in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Die mittlere relative Abweichung von der Ausgleichsgeraden beträgt ca. 10%.

Auffällig ist die hohe Empfindlichkeit der Sensoren für Alkohole. Bei 100 ppm beispielsweise sind die Signale für Methanol und Ethanol etwa 5 bis 10mal größer als für Toluol und Benzol und 100 bis 200mal größer als für Propan und Methan. Dies liegt an der funktionellen Gruppe der Alkohole, die zu einem empfindlicheren Nachweis als bei den homologen Alkanen führt [58]. Bei den Kohlenwasserstoffen steigt die Signalhöhe mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt des nachgewiesenen Moleküls, bedingt durch den höheren Verbrauch an chemisorbiertem Sauerstoff beim Nachweis. Die geringste Empfindlichkeit wird für Wasser beobachtet.

In Abb. 29 sind die Signale von unbeschichteten Sensoren für 1000 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C gezeigt.

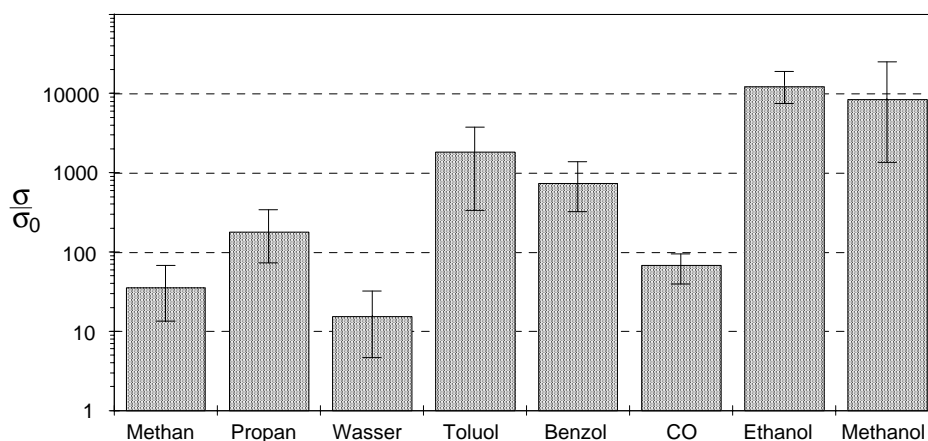


Abb. 29: Signale unbeschichteter Sensoren für 1000 ppm der entsprechenden Gase bei 350°C. Dargestellt sind die Mittelwerte und die 80%-Intervalle (= Variationsbereich, in dem 80% der Signale aller Sensoren liegen).

Dargestellt sind die Mittelwerte von 28 Sensoren und die Variationsbereiche in denen die Signale von 80% der Sensoren liegen. Bei allen Gasen variieren die Signale der einzelnen Sensoren stark um den Mittelwert. Die Variationsbreiten liegen zwischen $\pm 40\%$ bei CO und $\pm 130\%$ bei Methanol. Diese Variationsbreite ist jedoch nicht durch den Meßfehler bedingt, der bei ca. 20% liegt (vgl. Abschnitt 3.4.3), vielmehr drückt sich darin die Fertigungstoleranz aus. Dies führt dazu, daß die Sensoren trotz gleichbleibender Herstellung sehr unterschiedliche Leitfähigkeiten in Reinluft aufweisen, was einen großen Einfluß auf Sensitivität und auch Selektivität hat [14]. Aus diesem Grunde war es erforderlich, mit jedem Sensor vor der Beschichtung Sensortests durchzuführen. Der beschichtete Sensor wurden dann stets im Vergleich zu seinen Werten vor der Beschichtung beurteilt.

4.3.1.2 Ansprechzeit

In Abb. 30 sind die Ansprechzeiten t_{90} von nackten Sensoren für die verschiedenen Gase in Abhängigkeit von der Konzentration gezeigt. Sie liegen bei allen Gasen sehr nahe beieinander, die Ansprechzeiten von Methan und CO sind stets am höchsten. Bei 100 ppm liegen die Ansprechzeiten aller Gase unter 10 s. Bei höheren Konzentrationen nehmen sie noch weiter ab und liegen schließlich unter der zeitlichen Auflösung der Meßpunkte bei der Leitfähigkeitsmessung von 5s.

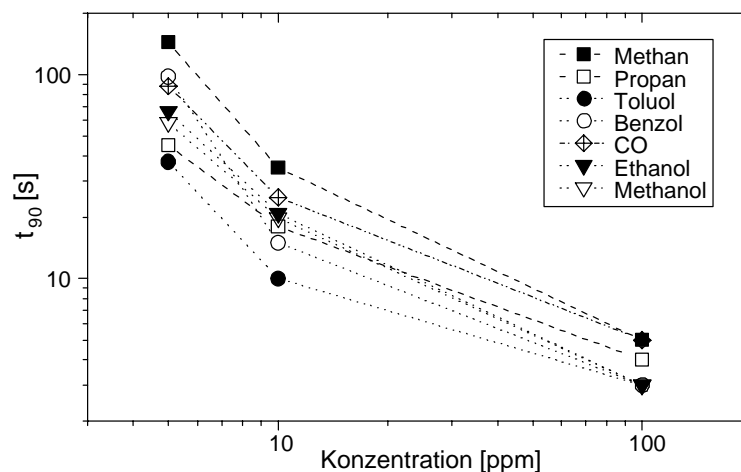


Abb. 30: Ansprechzeiten nackter Sensoren in Abhängigkeit von der Gaskonzentration bei 350°C.

4.3.1.3 Temperaturabhängigkeit des Nachweises

Abb. 31 zeigt die Signale eines unbeschichteten Sensors in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur für 1000 ppm der Gase Methan, Wasser und Benzol. Das Nachweismaximum, d.h. der Nachweis mit größter Empfindlichkeit liegt für alle Gase bei 350°C. Dies ist im Einklang mit Literaturangaben, wonach bei SnO₂ im Temperaturbereich von 350 bis 400°C ein Empfindlichkeitsmaximum beim Nachweis reduzierender Gase auftritt[8] 9].

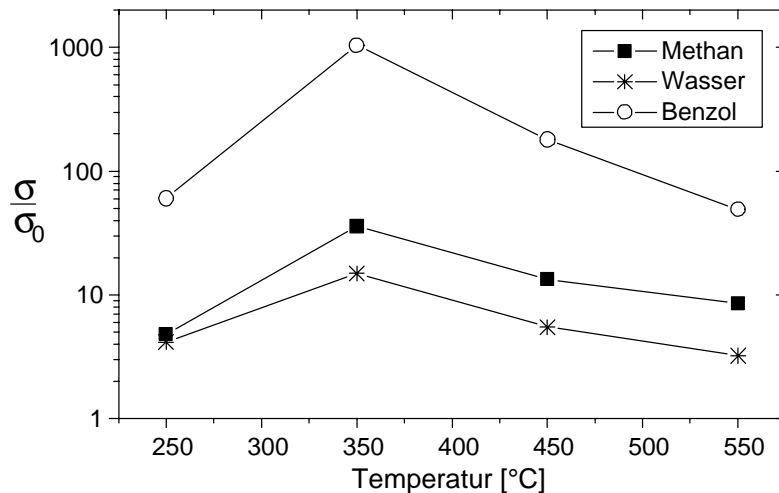


Abb. 31: Signale des unbeschichteten Sensors in Abhängigkeit von der Temperatur für 1000 ppm der Gase Methan, Wasser und Benzol.

Zwischen der maximalen Empfindlichkeit und der Leitfähigkeit des SnO₂ in Reinluft besteht ein Zusammenhang. So wurde bei ungesintertem SnO₂ die größte Nachweisempfindlichkeit gegenüber CO bei einem Minimum der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt[52].

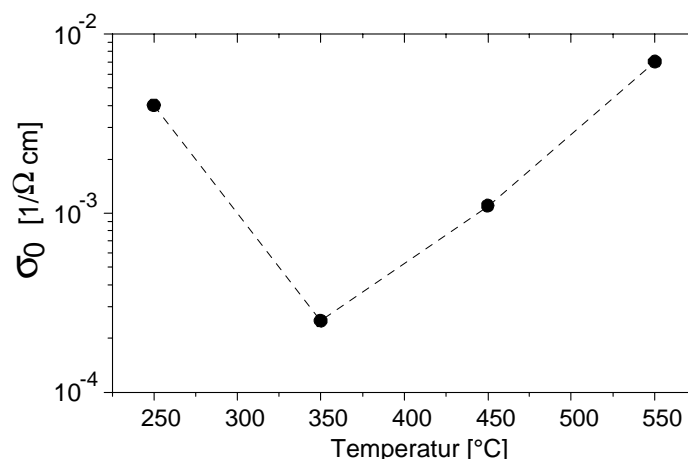


Abb. 32: Elektrische Leitfähigkeit in Reinluft (σ_0) eines unbeschichteten, durch Reaktivspattern hergestellten SnO₂-Detektors in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur, aus [4].

Untersuchungen von DAHLKE [14] zeigen diesen Zusammenhang von maximaler Nachweisempfindlichkeit und Leitfähigkeit in Reinluft auch für reaktivgesputterte SnO₂-Detektoren, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

In Abb. 32 ist die Leitfähigkeit eines solchen SnO₂-Detektors in Reinluft als Funktion der Betriebstemperatur dargestellt. Im Temperaturbereich zwischen 200 und 500°C wird die Leitfähigkeit in Reinluft hauptsächlich dadurch bestimmt, in welcher Form der chemisorbierte Sauerstoff vorliegt. Die dissociative Adsorption von Sauerstoff, die zur Bildung der Spezies O⁻ und O²⁻ und zur Leitfähigkeitserniedrigung des SnO₂ führt (vgl. Abschnitt 2.1), wurde bei kommerziellen Sensoren zwischen 260 und 390°C gefunden [53]. Ab 390°C setzt die Desorption von O⁻ bzw. O²⁻ ein und die Leitfähigkeit nimmt wieder zu.

Das Leitfähigkeitsminimum der verwendeten SnO₂-Detektoren bei 350°C wird demnach wahrscheinlich durch eine maximale Konzentration an O⁻ bzw. O²⁻ hervorgerufen. Da gerade diese Sauerstoffspezies für die Nachweisreaktion (Oxidation organischer Gase) notwendig sind, wird auch die hohe Nachweisempfindlichkeit (gegenüber Methan, Wasser und Benzol, vgl. Abb. 31) bei 350°C verständlich.

Die Nachweisempfindlichkeit wird jedoch auch entscheidend durch die Adsorption der Gase auf dem SnO₂ beeinflusst. Einerseits nimmt die Menge an adsorbiertem Gas mit zunehmender Temperatur ab, was zu einer Verringerung der Signale führt, andererseits weisen die verschiedenen Gase ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten auf.

4.3.1.4 Langzeitverhalten

Das Langzeitverhalten von unbeschichteten, durch Reaktivsputtern hergestellten SnO₂-Sensoren wurde in früheren Arbeiten untersucht [14]. Bei den unbeschichteten Sensoren tritt in den ersten ca. 14 Betriebstagen der größte Sensitivitätsverlust auf. Die Empfindlichkeit nimmt in diesem Zeitraum auf etwa 5 – 15% des Wertes am ersten Meßtag ab. Im weiteren Sensorbetrieb verringert sie sich nur noch wenig und erreicht bei ungefähr 35 bis 40 d ihren Endwert.

4.3.2 Membranen hergestellt durch CVD

4.3.2.1 Sensitivität und Selektivität

Abb. 33 zeigt die relativen Signale S_{rel} (Signal des beschichteten Sensors bezogen auf das Signal des nackten Sensors, siehe Gl. 18, S. 24) von CVD-Al₂O₃-beschichteten Sensoren für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C in Abhängigkeit von der Dicke der Selektormembran. Die relative Abweichung bei S_{rel} beträgt ca. ± 22% (vgl. Abschnitt 3.4.3). Bei der Dickebestimmung der Selektormembran beträgt die Ungenauigkeit etwa ± 10% (siehe Abschnitt 4.2.6.1).

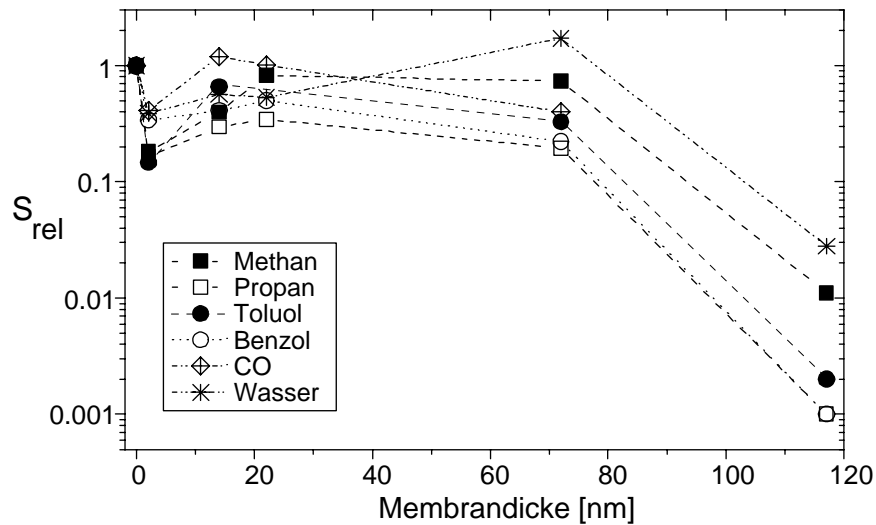


Abb. 33: Relative Sensorsignale (Signal für Gas i nach Beschichtung, bezogen auf das Signal für Gas i vor Beschichtung) CVD-Alox-beschichteter Sensoren in Abhängigkeit von der Membrandicke (aus SNMS-Tiefenprofilen) für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C. Zur Orientierung sind die Meßpunkte für jedes Gas mit Linien verbunden.

In Abb. 33 ist zu erkennen, daß es mit zunehmender Membrandicke zu keiner kontinuierlichen Signalabnahme kommt. Dünne Membranen führen zu einer sprunghaften Signalabschwächung im Vergleich zum nackten Sensor¹⁴. Es folgt ein mittlerer Dickenbereich zwischen 14 und 72 nm Membrandicke, mit geringerer Abschwächung und ungefähr gleichbleibenden Signalen. Im Mittel sind in diesem Dickenbereich die Signale aller Gase etwa um einen Faktor 2 kleiner als beim nackten Sensor. Bei 14 bzw. 22 nm findet sich für alle Gase (außer Wasser) ein schwach ausgeprägtes Empfindlichkeitsmaximum. Nimmt die Schichtdicke auf über 72 nm zu, ist eine starke Signalabnahme um durchschnittlich einen Faktor 115 zu verzeichnen. Ursache für die drastische Signalabnahme bei dünnsten Membranen könnte die Veränderung der Adsorptionsoberfläche oder der signalerzeugenden SnO₂-Oberfläche infolge der Beschichtung sein.

Oberhalb einer Membrandicke von 20 nm werden Propan und Benzol durchgängig am stärksten abgeschwächt, ab 72 nm tritt auch beim Toluol eine starke Signalabnahme ein. Ein deutlicher Einfluß auf die Selektivität zeigt sich erst ab einer Membrandicke von 72 nm durch eine zunehmende Aufspaltung der Signale. Die größte Selektivitätsveränderung wird durch die dickste Membran hervorgerufen.

Der Einfluß auf die Selektivität scheint in erster Linie auf einem grö ßenseparierenden Effekt der Membran zu beruhen. Dies zeigt sich in einer geringeren Signalabschwächung für die kleineren Moleküle Methan und Wasser ab 72 nm und besonders deutlich bei der 117-nm-Membran. Der grö ßenseparierende Effekt sollte sich auch beim kleinen CO-Molekül zeigen, wonach die Signalabschwächung etwa so stark wie bei Methan und Wasser sein sollte. Man

¹⁴ Definitionsgemäß ist das relative Signal des nackten Sensors für alle Gase gleich 1, da der unbeschichtete Sensor als Referenz dient.

findet beim CO jedoch eine stärkere Abschwächung. Dies könnte durch die schlechte Adsorption des CO auf Al_2O_3 bedingt sein [54] oder durch eine Veränderung der signalerzeugenden SnO_2 -Oberfläche hervorgerufen werden. Für einen empfindlichen CO-Nachweis bei Temperaturen bis ca. 350°C sind OH-Gruppen an der SnO_2 -Oberfläche notwendig [9, 55]. Durch die Beschichtung (bei 300°C im Vakuum, vgl. Kap. 3.2.1) könnte die Konzentration der OH-Gruppen verringert worden sein, was die Empfindlichkeitsabnahme für CO erklären würde.

Propan (welches von den untersuchten Alkanen das größte Molekül ist) und Benzol werden ab 22 nm mit zunehmender Membrandicke am stärksten abgeschwächt. Gleichzeitig wird für beide Gase ab 22 nm Membrandicke der Exponent im Potenzgesetz des Gasnachweises (Gl. 1, S. 3) auf durchschnittlich 63% bei Propan und 79% bei Benzol verringert, während er bei dünneren Membranen nahezu unverändert bleibt.

Bei 72 nm, und noch deutlicher bei 117 nm Membrandicke, wird eine Bevorzugung des Toluols beobachtet, d.h. die Signale werden weniger stark abgeschwächt, als man aufgrund der Molekülgröße erwarten würde. Dies äußert sich in einer schichtdickenunabhängigen Erhöhung des Exponenten im Potenzgesetz des Nachweises auf durchschnittlich 105%. Möglicherweise ist die Toluol-Bevorzugung auf eine katalytische Wirkung der Membran zurückzuführen, die beim Toluol auf die reaktive Seitenkette wirkt.

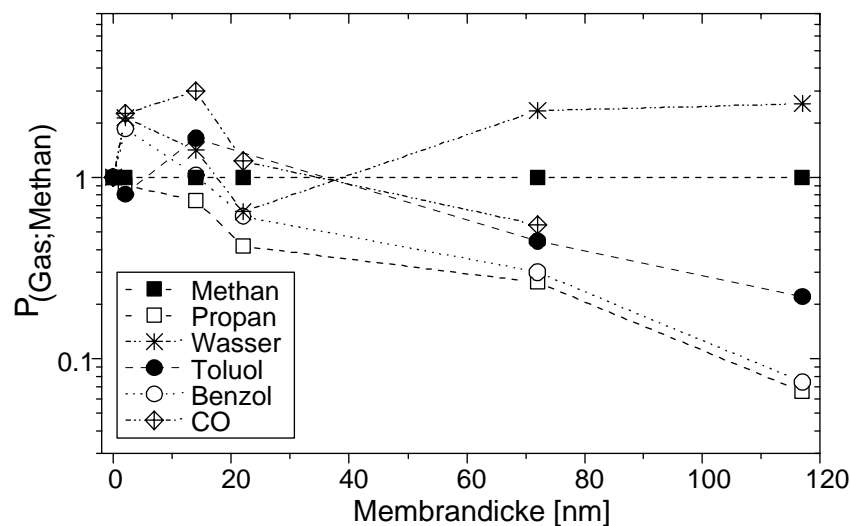


Abb. 34: Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$ (relatives Signal für Gas i bezogen auf das relative Methansignal) in Abhängigkeit von der Dicke der CVD-Alox-Membran für 1000 ppm der entsprechenden Gase bei 350°C . Zur Orientierung sind die Werte für jedes Gas mit Linien verbunden. Die relative Abweichung beträgt ca. $\pm 31\%$.

Ein Indiz für eine solche katalytische Reaktion könnte sein, daß beim Toluol die Ansprechzeit mit zunehmender Membrandicke nicht so stark ansteigt wie beim Benzol, siehe Abb. 35.

Der gröÙenseparierende Effekt der Membranen zeigt sich auch, wenn man die Selektivitätskoeffizienten (vgl. Gl. 19, S. 24) betrachtet. In Abb. 34 sind die auf Methan

bezogenen Selektivitätskoeffizienten dargestellt, in Abhängigkeit von der Membrandicke für verschiedene Gase bei 1000 ppm und 350°C. Ab 22 nm nehmen die Selektivitätskoeffizienten für fast alle Gase ab, außer für die kleinen Moleküle Methan und Wasser. CO stellt aus oben genannten Gründen eine Ausnahme dar. Der Selektivitätskoeffizient von Toluol nimmt nicht so stark ab, wie derjenige von Benzol. Hierin zeigt sich die oben erwähnte Bevorzugung des Toluols gegenüber Benzol. Der größte Selektivitätsgewinn zeigt sich bei der dicksten Membran in sehr unterschiedlichen Werten der Selektivitätskoeffizienten.

Bei allen Sensoren bewirkt die Beschichtung eine Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit in Reinfluft. Dies deutet auf eine elektronische Veränderung des SnO₂-Detektormaterials hin. Bei der gemessenen Leitfähigkeit handelt es sich wahrscheinlich um eine Oberflächenleitfähigkeit des SnO₂-Detektormaterials, die durch die SnO₂/Al₂O₃-Grenzschicht und deren Dicke bestimmt wird. Für Membrandicken bis 72 nm wird die spezifische Leitfähigkeit um den Faktor 1,1 – 5,7 erhöht; bei der dicksten Membran (117 nm) wird sogar eine Erhöhung um einen Faktor 2560 gefunden. Zwar sollte die Grenzschicht ab einer bestimmten Membrandicke konstant bleiben, doch offenbar bewirkt die Herstellung dickerer Membranen, wodurch sich die Proben länger auf erhöhter Temperatur befinden (vgl. Abschnitt 3.2.1), daß sich die Grenzschicht weiter verändert. Die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit korreliert mit der Abnahme der Empfindlichkeit des Sensors. An unbeschichteten SnO₂-Detektorschichten konnte gezeigt werden, daß eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit einer Verminderung der Empfindlichkeit des Sensors einhergeht [4], siehe Abschnitt 4.3.1.3.

4.3.2.2 Ansprechzeit

In Abb. 35 ist die Abhängigkeit der Ansprechzeit t_{90} (S. 24) von der Membrandicke für ca. 10 – 20 ppm der jeweiligen Prüfgase bei 350°C gezeigt. Die zeitliche Auflösung der Meßwerte des Multimeters bei der Leitfähigkeitsmessung betrug 5s (vgl. Abschnitt 3.5).

Dünne Membranen rufen nur eine geringe Erhöhung der Ansprechzeiten gegenüber dem nackten Sensor hervor, dessen Ansprechzeiten für die gleichen Konzentrationen bei allen Gasen zwischen 10 und 20s liegen, vgl. Abschnitt 4.3.1.2.

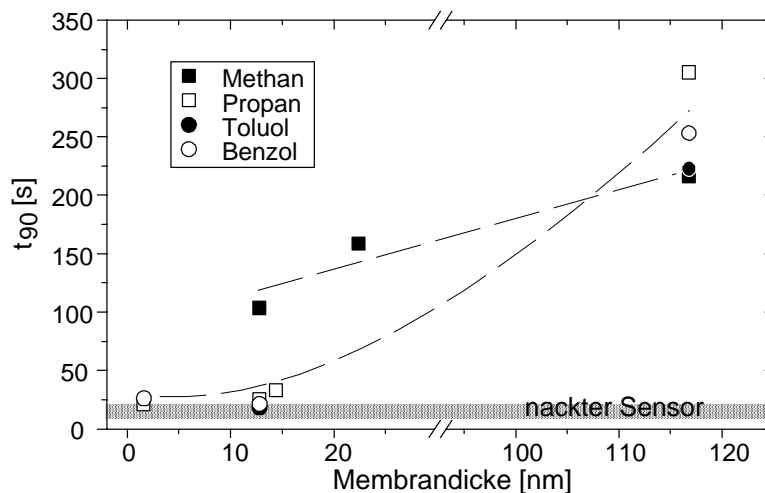


Abb. 35: Ansprechzeiten t_{90} in Abhängigkeit von der *CVD-Al₂O₃*-Membrandicke für 10 – 20 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C. Die Linien dienen zur Verdeutlichung des Trends.

Mit zunehmender Membrandicke steigen die Ansprechzeiten, die dickste Membran, mit 117 nm, führt zu einer Erhöhung um durchschnittlich Faktor 10 (im Vergleich zum nackten Sensor), auf maximal 310 s für das Prüfgas Propan. Die Erhöhung der Ansprechzeiten mit zunehmender Membrandicke erklärt sich einerseits durch ein größeres vorgeschaltetes Membravolumen und andererseits durch die Zunahme der Diffusionsbarriere. Die geringere Erhöhung der Ansprechzeit bei Methan könnte durch eine kleinere Diffusionsbarriere für dieses Molekül hervorgerufen werden, offenbar zeigt sich auch hier der gröÙenseparierende Effekt der Membran.

Die Abhängigkeit der Ansprechzeiten eines Sensors mit 14 nm dicker *CVD-Al₂O₃*-Membran von der Gaskonzentration ist in Abb. 36 dargestellt.

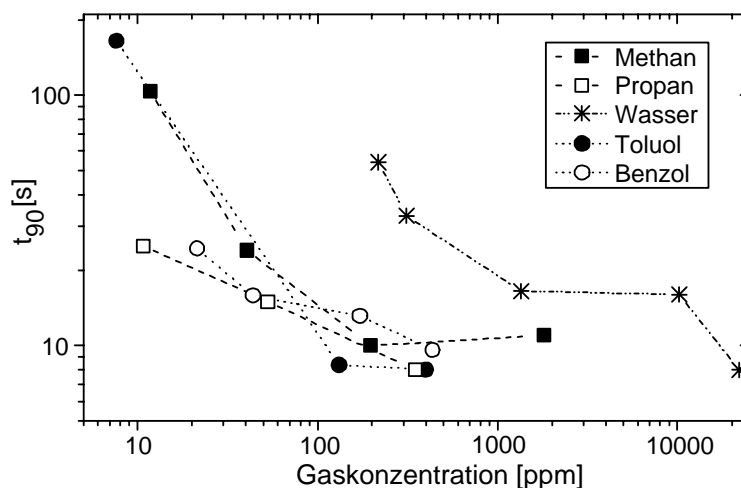


Abb. 36: Ansprechzeiten t_{90} eines Sensors mit 14 nm dicker *CVD-Al₂O₃*-Membran für verschiedene Prüfgase als Funktion der Gaskonzentration bei 350°C. Zur Orientierung sind die Werte für jedes Gas mit Linien verbunden.

Allgemein ist erkennbar, daß die Ansprechzeiten mit zunehmender Konzentration für alle Gase abnehmen. Die etwas größeren Ansprechzeiten bei Methan im Vergleich zu anderen

Gasen, sind möglicherweise durch dessen hohe Stabilität in der Gasphase [9] bedingt. Bei 10 ppm liegen die t_{90} -Werte für Methan und Toluol etwa um einen Faktor 3, respektive 7 über denen des unbeschichteten Sensors (siehe Abschnitt 4.3.1.2). Oberhalb von 100 ppm werden für alle organischen Gase sehr ähnliche Ansprechzeiten gefunden, die gegenüber dem nackten Sensor kaum erhöht sind. Wesentlich größer sind die Ansprechzeiten für Wasser: bei 200 ppm ist die Ansprechzeit noch etwa doppelt so hoch wie beim nackten Sensor.

4.3.2.3 Temperaturabhängigkeit des Nachweises

Abb. 37 zeigt die Signale eines Sensors mit *CVD-Alox*-Membran der Dicke 117 nm für jeweils 1000 ppm der Gase Methan, Wasser und Benzol als Funktion der Betriebstemperatur. Beim unbeschichteten Sensor wurde für diese Gase eine maximale Nachweisempfindlichkeit bei 350°C gefunden, vgl. Abschnitt 4.3.1.3 (Abb. 31). Die *CVD-Alox*-Beschichtung führt demnach im Vergleich zum nackten Sensor zu einer drastischen Veränderung der Temperaturabhängigkeit, wodurch im Arbeitsbereich zwischen 250 und 550°C kein Empfindlichkeitsmaximum mehr auftritt.

Beim *CVD-Alox*-beschichteten Sensor zeigt sich bis 450°C eine geringe Temperaturabhängigkeit, lediglich beim Benzol tritt eine deutliche Signalerhöhung auf. Bei einer weiteren Erhöhung der Betriebstemperatur auf 550°C kommt es zu einer starken Signalzunahme für alle Gase: bei Methan und Wasser etwa um einen Faktor 10, bei Benzol etwa um den Faktor 70 gegenüber dem Signal bei 350°C.

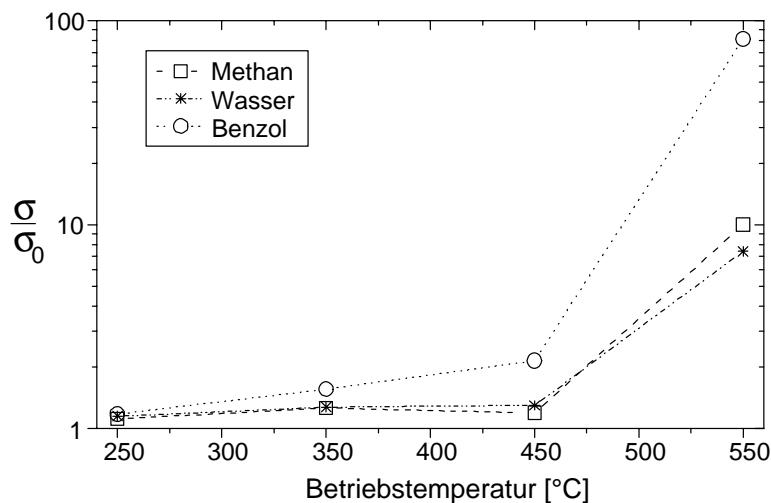


Abb. 37: Abhängigkeit des Sensorsignals von der Betriebstemperatur bei einem Sensor mit *CVD-Alox*-Membran der Dicke 117 nm. Dargestellt sind die Signale für die Gase Methan, Wasser und Benzol bei 1000 ppm.

Vermutlich führt die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Betriebstemperatur bei allen Gasen zu einer Signalzunahme. Dies wirkt sich bei dem untersuchten Sensor aufgrund der vergleichsweise dicken *CVD-Alox*-Membran besonders stark aus. Der Signalanstieg kann jedoch nicht ausschließlich durch eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit

bedingt sein, da für Benzol, welches von den drei untersuchten Gasen die größten Moleküle aufweist, der stärkste Signalanstieg gefunden wird. Diese extreme Empfindlichkeitszunahme für Benzol dürfte größtenteils durch eine katalytische Wirkung der *CVD-Al₂O₃*-Membran hervorgerufen werden.

Aus Abb. 37 ist ersichtlich, daß die Erhöhung der Betriebstemperatur eine starke Veränderung der Selektivität bewirkt, was zu einer Begünstigung des Benzolnachweises führt. Zudem liegen bei 550°C die Signale des Sensors mit *CVD-Al₂O₃*-Membran über denen des nackten Sensors. Damit läßt sich die Empfindlichkeitseinbuße durch die Beschichtung bei einer Betriebstemperatur von 550°C kompensieren.

4.3.2.4 Langzeituntersuchungen

Mit einem *CVD-Al₂O₃*-beschichteten Sensor, dessen Membran eine Dicke von 14 nm aufwies, wurden in einem Zeitraum von 170 d mehrmals Sensortests durchgeführt. In Abb. 38 sind die Signale für 1000 ppm der Gase Benzol und Toluol in Abhängigkeit von der Zeit abgebildet.

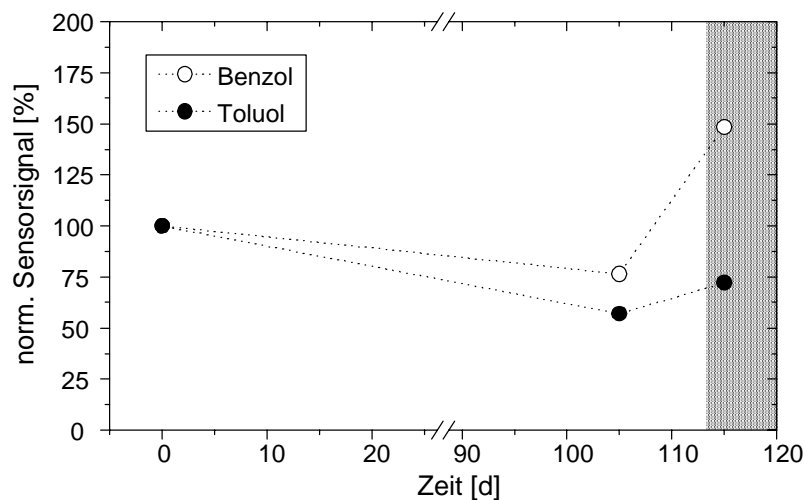


Abb. 38: Langzeitversuch mit einem *CVD-Al₂O₃*-beschichteten Sensor (14 nm Membran) bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Gezeigt ist das normierte Signal (das Signal am Betriebstag x, bezogen auf das Signal am 1. Meßtag) für 1000 ppm Benzol, sowie Toluol. Die grau unterlegten Werte wurden nach Temperung bei 550°C für 10min gemessen.

Ohne jegliche Behandlung des beschichteten Sensors verringert sich die Empfindlichkeit nach 105 d auf durchschnittlich 57% der Empfindlichkeit des 1. Meßtages (Tag 0). Vor der Messung bei 115 d wurde der Sensor einem Temperaturspuls von 550°C für 10 min ausgesetzt, wodurch sich die Signale bei Toluol um 20% und bei Benzol um 80% steigern lassen. Vermutlich kommt es durch die Temperung zu einer Desorption von Oberflächenkontaminationen, was eine Empfindlichkeitszunahme hervorruft. Zwar läßt sich durch eine Temperung der Empfindlichkeitsverlust des beschichteten Sensors verringern, die

Temperung führt jedoch zu einer Selektivitätsveränderung (höhere Signalzunahme bei Benzol) und erscheint daher nicht von Vorteil.

4.3.3 Membranen hergestellt durch Reaktivsputtern von Al in Argon/Sauerstoff

4.3.3.1 Sensitivität und Selektivität

In Abb. 39 sind die relativen Signale¹⁵ (S_{rel}) von $RS(Al)$ -beschichteten Sensoren als Funktion der Membrandicke dargestellt. Die angegebenen relativen Signale sind Mittelwerte von mehreren Sensoren mit gleicher Membrandicke (meist 4 Sensoren) für 1000 ppm der unterschiedlichen Gase und bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Die Ungenauigkeit der bestimmten Membrandicken beträgt etwa $\pm 10\%$ (siehe Abschnitt 4.2.6.1).

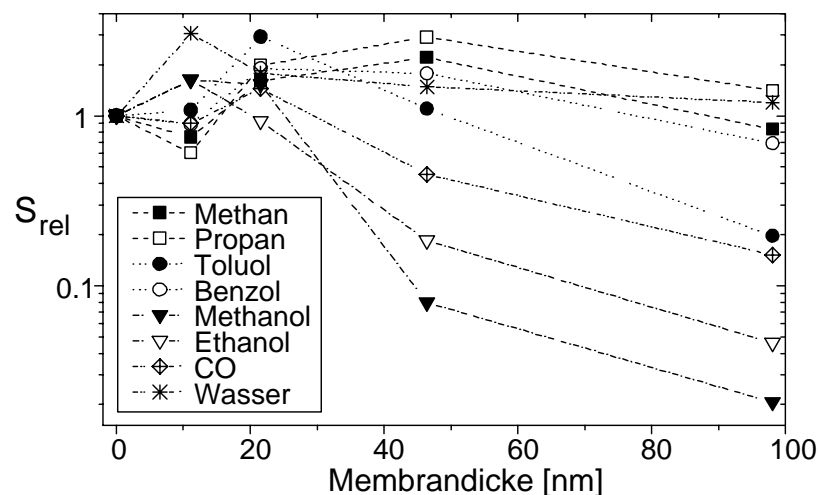


Abb. 39: Relative Sensorsignale¹⁵ $RS(Al)$ -beschichteter Sensoren in Abhängigkeit von der Membrandicke für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C. Es sind die Mittelwerte der relativen Signale mehrerer Sensoren (meist vier) gleicher Membrandicke dargestellt, die relative Abweichung vom Mittelwert beträgt ca. $\pm 22\%$. Zur Orientierung sind die Meßpunkte für jedes Gas mit Linien verbunden.

Die Beschichtung mit einer 11 nm dicken Membran führt zu einer leichten Empfindlichkeitsverringering für die meisten Gase. Eine Empfindlichkeitssteigerung gegenüber dem nackten Sensor wird dagegen für Methanol, Ethanol und Wasser gefunden. Die Methanol- und Ethanol-signale liegen um 65% über denen des unbeschichteten Sensors. Durch eine Membran der Dicke 22 nm werden alle Gase mit Ausnahme des Ethanols etwa um einen Faktor 2 verstärkt nachgewiesen.

¹⁵ Signal für Gas i nach Beschichtung, bezogen auf das Signal für Gas i vor Beschichtung, für jeweils gleiche Gaskonzentration, vgl. Gl. 18, S. 24.

Wird die Dicke der Membran auf 46 nm erhöht, werden die Alkohol- und CO-Signale abgeschwächt, während die restlichen Gase eine Signalerhöhung erfahren. Bei den Alkanen ist diese Erhöhung am größten, das Propansignal wird im Vergleich zum nackten Sensor fast verdreifacht. Ab 46 nm Membrandicke ist die Signalabschwächung bei den Alkoholen besonders ausgeprägt und nimmt mit steigender Membrandicke noch zu. Eine Membran der Dicke 98 nm führt für die meisten Gase zu einer Empfindlichkeitsverringering, nur Propan und Wasser werden noch leicht verstärkt.

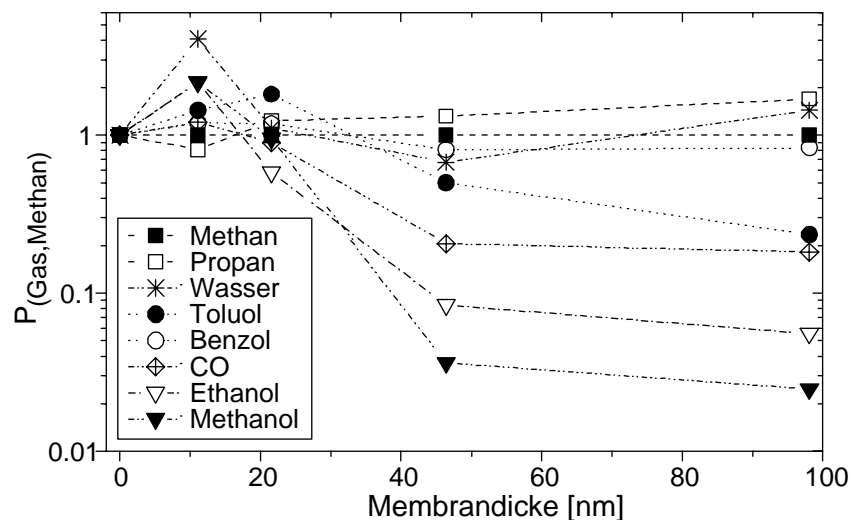


Abb. 40: Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$ (relatives Signal für Gas i bezogen auf das relative Methansignal) in Abhängigkeit von der Dicke der $RS(Al)$ -Membran für 1000 ppm der unterschiedlichen Gase bei 350°C. Dargestellt sind die Mittelwerte mehrerer Sensoren (meist vier) gleicher Membrandicke; die relative Abweichung vom Mittelwert beträgt ca. $\pm 31\%$. Zur Orientierung sind die Werte für jedes Gas mit Linien verbunden.

Abb. 40 zeigt die auf Methan bezogenen Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$ (vgl. Gl. 19, S. 24) als Funktion der Membrandicke. Bis zu einer Dicke von 22 nm ist kein deutlicher Selektivitätseinfluß der Membran erkennbar (die Selektivitätskoeffizienten liegen meist nahe bei 1). Ab 46 nm Membrandicke nehmen die Selektivitätskoeffizienten für die Alkohole und CO besonders stark ab, während sie für Methan, Propan, Benzol und Wasser wenig verändert sind. Ab dieser Membrandicke ist folglich ein starker Selektivitätseinfluß der Membran erkennbar, der zu einem bevorzugten Nachweis der Alkane und Aromaten führt.

Durch die Beschichtung mit der $RS(Al)$ -Membran werden die Exponenten des Potenzgesetzes für den Gasnachweis (siehe Gl. 1, S. 3) verändert. Eine Veränderung des Exponenten gibt Aufschluß darüber, ob sich die Empfindlichkeit des Nachweises geändert hat (vgl. Abschnitt 3.4.2, S. 23). Es zeigt sich eine Abhängigkeit von der Dicke der Membran, die in Abb. 41 dargestellt ist.

Gezeigt ist der relative Exponent, d.h. das Verhältnis der Exponenten des Potenzgesetzes vor und nach der Beschichtung (der Wert 1 entspricht keiner Veränderung). Bis zu einer Dicke von 22 nm bewirkt die $RS(Al)$ -Beschichtung nur eine geringe Veränderung der Exponenten.

Demnach dürfte sich auch der Nachweismechanismus nicht geändert haben. Bei größeren Membrandicken werden für alle Gase, außer für CO, erhöhte Exponenten im Vergleich zum nackten Sensor gefunden.

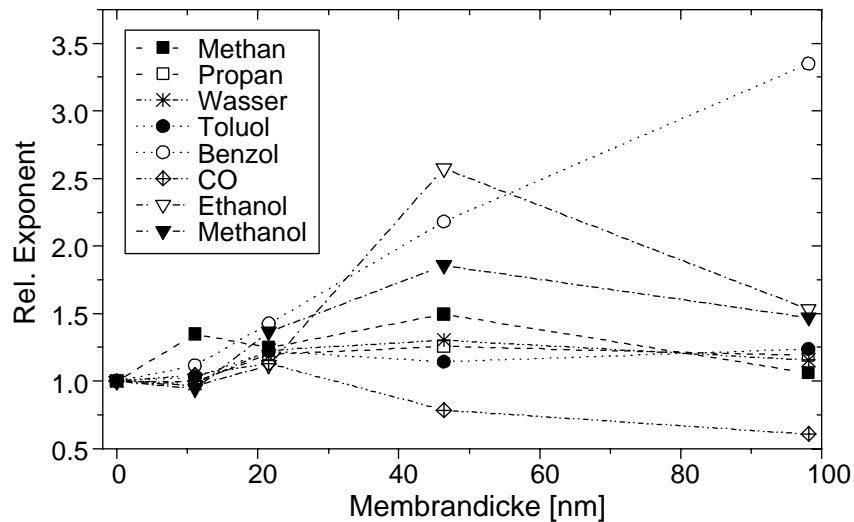


Abb. 41: Veränderung des Exponenten im Potenzgesetz des Gasnachweises (bei 350°C) mit zunehmender Dicke der *RS(Al)*-Beschichtung. Der dargestellte relative Exponent (s. Text) ist der Mittelwert für mehrere Sensoren (meist vier) gleicher Membrandicke. Die durchschnittliche relative Abweichung vom Mittelwert beträgt $\pm 16\%$.

Dies bedeutet, daß der Nachweis für die entsprechenden Gase empfindlicher geworden ist und sich vermutlich der Nachweismechanismus geändert hat. Der relative Exponent zeigt bei Methan, Propan, Toluol und Wasser oberhalb 22 nm praktisch keine Dickenabhängigkeit. Bei den Alkoholen findet man eine maximale Zunahme des Exponenten bei einer Membrandicke von 46 nm, die mit einer starken Verringerung der Empfindlichkeit einhergeht, vgl. Abb39.

Durch die *RS(Al)*-Beschichtung wird außerdem eine Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit des Detektormaterials in Reinluft (*Referenzleitfähigkeit*, vgl. S. 23) festgestellt. Eine Veränderung der Referenzleitfähigkeit deutet auf eine elektronische Veränderung des Detektormaterials hin. Bei unbeschichteten Sensoren wurde gefunden, daß eine Abnahme der Referenzleitfähigkeit mit einer Zunahme der Sensorsignale einhergeht (siehe Abschnitt 4.3.1.3). In Abb. 42 ist die Referenzleitfähigkeit des beschichteten Sensors, bezogen auf die Referenzleitfähigkeit des nackten Sensors, als Funktion der Membrandicke dargestellt.

Man kann erkennen, daß bis zu einer Membrandicke von 22 nm die Referenzleitfähigkeit des Detektormaterials nur wenig verändert wird. Eine weitere Zunahme der Beschichtungsdicke auf 46 nm bewirkt jedoch eine starke Abnahme. Es verbleiben in diesem Fall noch 27% der Referenzleitfähigkeit des unbeschichteten Detektormaterials. Durch dickere Membranen wird die Leitfähigkeit nur noch wenig verändert. Dieser Trend wird in Abb. 42 durch die gestrichelte Linie angedeutet.

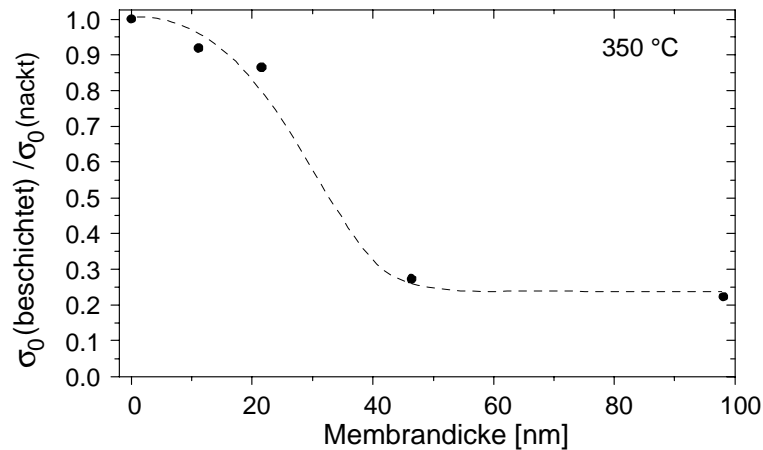


Abb. 42: Referenzleitfähigkeit beschichteter Sensoren bezogen auf die Referenzleitfähigkeit nackter Sensoren ($\sigma_{0,\text{beschichtet}}/\sigma_{0,\text{nackt}}$), siehe Text, bei 350°C als Funktion der *RS(Al)*-Membrandicke. Es sind jeweils die Mittelwerte von zwei Sensoren mit Membranen gleicher Dicke dargestellt, die relative Abweichung beträgt $\pm 12\%$. Die Linie dient zur Verdeutlichung des Trends.

Bei der gemessenen Leitfähigkeit dürfte es sich um eine Oberflächenleitfähigkeit des Detektormaterials handeln, die durch die $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzschicht und deren Dicke bestimmt wird. Oberhalb einer bestimmten Membrandicke, die im vorliegenden Fall bei ca. 40 nm liegt¹⁶, wird jedoch die Grenzschicht, und infolgedessen die Referenzleitfähigkeit, nicht weiter verändert. Hat jedoch die Referenzleitfähigkeit konstante Werte erreicht, wird unterschiedliches Nachweisverhalten gegenüber den einzelnen Gasen durch den Transporteinfluss der Membran bewirkt. Dies bedeutet auch, daß beispielsweise eine Erhöhung der Membrandicke und damit der Wechselwirkungsstrecke sich auf das sensorische Verhalten auswirkt.

4.3.3.2 Ansprechzeit

In Abb. 43 sind die Ansprechzeiten bei 350°C für 10 ppm der verschiedenen Gase als Funktion der Dicke der *RS(Al)*-Membran gezeigt.

Durch eine 11 nm dicke *RS(Al)*-Beschichtung kommt es im Vergleich zum nackten Sensor durchschnittlich etwa zu einer Verdoppelung der t_{90} -Werte. Bis zu einer Membrandicke von 22 nm ändern sich die Ansprechzeiten geringfügig, ab 46 nm Membrandicke tritt jedoch eine deutliche Erhöhung der Ansprechzeiten auf. Die Zunahme ist bei den Alkoholen am geringsten, so daß die Ansprechzeiten selbst bei der dicksten Membran nur wenig höher als beim nackten Sensor liegen. Die stärkste Zunahme wird bei Methan und CO beobachtet. Bei der dicksten

¹⁶ Bis zu dieser Membrandicke ist eventuell während der Beschichtung ein Einfluß des SnO_2 -Gitters auf die Struktur des Membranmaterials wirksam.

Membran (98 nm) liegen die Ansprechzeiten für die meisten Gasen noch unter 100 s, im Mittel sind die t_{90} -Werte etwa um einen Faktor 6 höher als beim nackten Sensor.

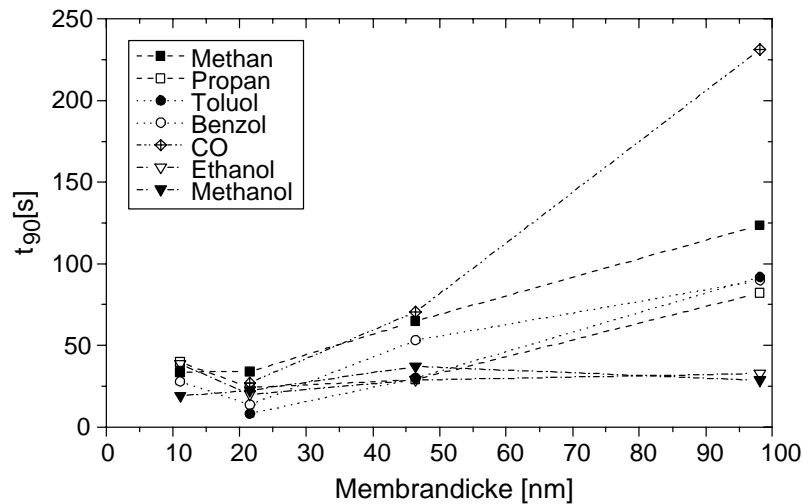


Abb. 43: Abhängigkeit der Ansprechzeit von der Dicke der *RS(Al)*-Membran. Die angegebenen t_{90} -Werte gelten für 10 ppm der entsprechenden Gase bei 350°C, sie sind Mittelwerte für 2 Sensoren mit gleicher Membrandicke. Die mittlere relative Abweichung beträgt 20%.

Die Dickeabhängigkeit der Ansprechzeiten korreliert mit der Veränderung der Referenzleitfähigkeit σ_0 der Sensoren (siehe Abb. 42). Der deutliche Anstieg der Ansprechzeiten (ab 46 nm Membrandicke) fällt mit dem Erreichen einer konstanten Referenzleitfähigkeit zusammen und wird deshalb – nach den Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt – durch den Transporteinfluß der Membran hervorgerufen.

4.3.3.3 Temperaturabhängigkeit des Nachweises

Für einen Sensor mit 98 nm dicker *RS(Al)*-Beschichtung wurde die Abhängigkeit der Signale von der Betriebstemperatur untersucht. Dazu wurde aus der Gruppe der Alkane, der Aromaten und der Alkohole je ein Vertreter ausgewählt. In Abb. 44 sind die Signale für jeweils 1000 ppm der Gase Propan, Benzol und Ethanol als Funktion der Temperatur dargestellt. Man erkennt, daß der Nachweis jedes dieser drei Gase eine andere Temperaturabhängigkeit aufweist. Einen geringen Effekt übt die Änderung der Betriebstemperatur auf den Propan- und den Benzolnachweis aus. Beim Propan findet man ein Nachweismaximum, das wie beim nackten Sensor bei 350°C liegt. Benzol wird bei 450°C am besten nachgewiesen, damit liegt das Nachweismaximum 100°C höher als beim unbeschichteten Sensor, vgl. Abschnitt 4.3.1.3.

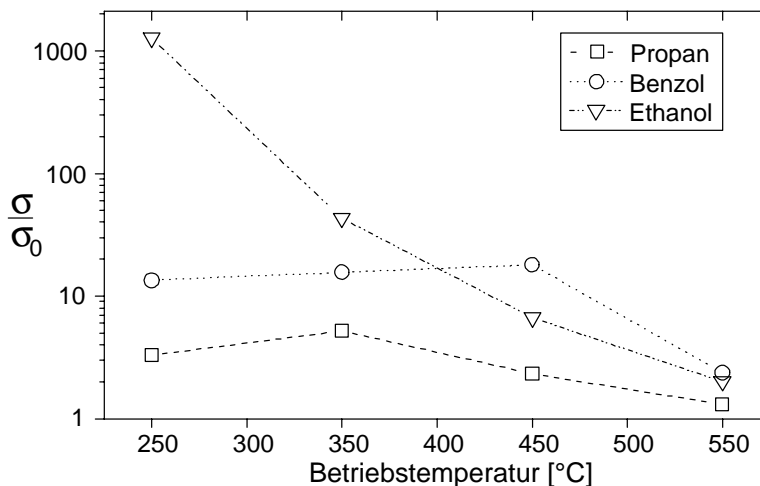


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit der Signale für einen Sensor mit $RS(Al)$ -Membran der Dicke 98 nm. Gezeigt sind die Signale für 1000ppm der Gase Propan, Benzol und Ethanol.

Das Ethanol signal ist bei 250°C am größten, höhere Betriebstemperaturen bewirken eine Abnahme der Signale. Von den drei Gasen findet man demnach bei Ethanol die geringste und bei Benzol die größte Aktivierungsenergie für die Nachweisreaktion. Die Verschiebung der Empfindlichkeitsmaxima gegenüber dem unbeschichteten Sensor bei Benzol und Ethanol ist auf den Einfluß der Membran zurückzuführen, der sich wahrscheinlich auf den Nachweismechanismus auswirkt. Abb. 44 kann entnommen werden, daß eine Erhöhung der Betriebstemperatur auf 450°C eine Signalverringerng für Ethanol und Propan bewirkt und damit einen empfindlicheren Benzolnachweis ermöglicht.

4.3.3.4 Langzeituntersuchung

Um einen Einfluß der Membran auf die Lebensdauer des Sensors festzustellen, wurden Langzeituntersuchungen durchgeführt. Abb. 45 zeigt das Ergebnis für einen Sensor mit 98 nm dicker $RS(Al)$ -Membran, der sich ständig auf einer Betriebstemperatur von 350°C befunden hatte. Das dargestellte *normierte Signal* ist das Signal am Betriebstag x, bezogen auf das Signal am 1. Meßtag (Tag 0). Der Sensor wurde wiederholt Benzolpulsen von 500 ppm (Dauer 30 min), ausgesetzt, deren Konzentration mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) kontrolliert wurde. Dabei zeigte das FID-Signal lediglich eine Schwankung von $\pm 4,5\%$. Zwischen den Prüfgaspulsen befand sich der Sensor in Reinluft. Man erkennt in Abb. 45, daß der Sensor nach 180 d noch immer funktionsfähig ist, es zeigt sich sogar eine leichte Empfindlichkeitszunahme. Dies könnte durch die Desorption von Oberflächenkontaminationen bedingt sein. Im weiteren Verlauf tritt jedoch eine rapide Verringerung der Empfindlichkeit auf. Nach etwa 210 d wird ein Endzustand erreicht, bei dem noch ca. 10% des ursprünglichen Signals erhalten bleiben.

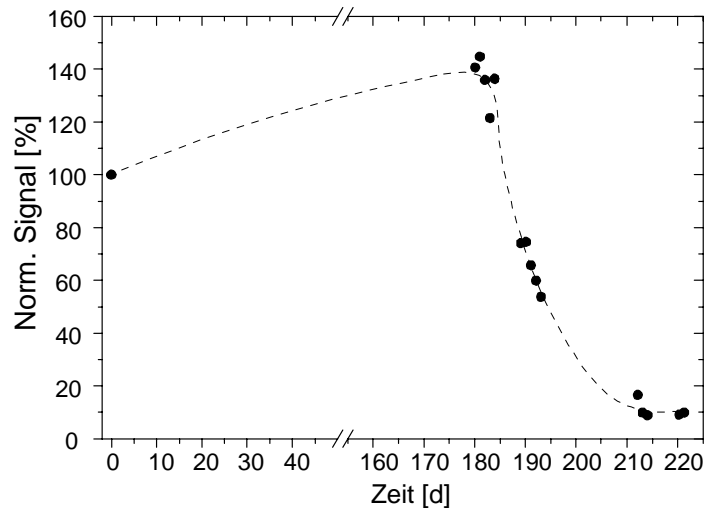


Abb. 45: Langzeittest eines Sensors mit 98 nm dicker $RS(Al)$ -Membran. Gezeigt ist das normierte Signal, das Signal am Betriebstag x , bezogen auf das Signal am 1. Meßtag, für 500 ppm Benzol bei 350°C. Die Linie dient der Verdeutlichung des Trends.

Die Empfindlichkeitsabnahme des Sensors geht einher mit einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit in Reinluft (σ_0). Die Alterung des Sensors, bzw. die Empfindlichkeitsabnahme wird daher möglicherweise durch eine Veränderung der SnO_2/Al_2O_3 -Grenzschicht hervorgerufen.

In einem weiteren Versuch wurde mit einem Sensor gleicher $RS(Al)$ -Membrandicke 120 d nach der 1. Messung des beschichteten Sensors mit allen Gasen ein erneuter Test durchgeführt. Die relativen Signale für 1000 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C sind für beide Messungen in Abb. 46 gezeigt.

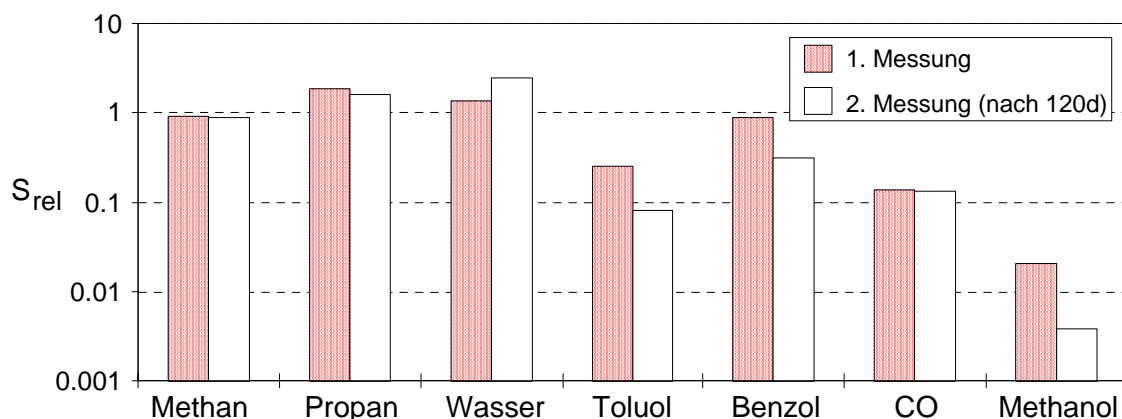


Abb. 46: Langzeittest eines Sensors mit 98 nm dicker $RS(Al)$ -Membran. Gezeigt sind die relativen Signale zweier Messungen im Abstand von 120 d für 1000 ppm der unterschiedlichen Gase bei 350°C.

Nach 120 d wird lediglich beim Wasser ein erhöhtes Signal gefunden. Die Methan-, Propan- und CO-Signale sind praktisch unverändert oder nur geringfügig erniedrigt. Beim Toluol und Benzol tritt eine Verringerung auf 33 respektive 35%, beim Methanol auf 18% des Signals am 1. Meßtag ein. Im Mittel bleiben 75% der ursprünglichen Empfindlichkeit erhalten.

Mit der Alterung des Sensors ist auch eine leichte Selektivitätsveränderung verbunden, die zu einem empfindlicheren Nachweis der Alkane und CO im Vergleich zu den anderen Gasen führt.

Es zeigt sich, daß ein Sensor mit einer *RS(Al)*-Membran länger funktionsfähig ist und im gleichen Zeitraum einen geringeren Empfindlichkeitsverlust aufweist als ein nackter Sensor, vgl. Abschnitt 4.3.1.4. Dies könnte daran liegen, daß Kontaminationen von der signalerzeugenden SnO₂-Detektoroberfläche ferngehalten werden. Denkbar ist auch, daß die durch die Beschichtung entstehende Grenzsicht sich chemisch oder morphologisch weniger verändert als das reine SnO₂ und dadurch ein besseres Langzeitverhalten bewirkt.

4.3.3.5 Diskussion der Ergebnisse

Wie bereits in Abschnitt 4.3.3.1 ausgeführt, können Einflüsse auf das sensorische Verhalten anhand der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit in Reinluft σ_0 (vgl. S. 23 und Abb. 42, S. 78) erkannt werden. Wenn σ_0 ab einer bestimmten Membrandicke konstante Werte erreicht, wird ein unterschiedliches Nachweisverhalten gegenüber den einzelnen Gasen durch die Membran, bzw. deren Einfluß auf den Gastransport bewirkt. Solange sich σ_0 ändert, findet wahrscheinlich eine Veränderung der signalerzeugenden SnO₂-Oberfläche oder der Adsorptionsoberfläche statt, die sich auf das Sensorverhalten auswirkt. Die Verringerung von σ_0 deutet auch auf eine elektronische Veränderung des Detektormaterials hin, die die Sensitivitätszunahme für manche Gase erklären könnte. Bei unbeschichteten Sensoren wurde festgestellt, daß eine Abnahme von σ_0 mit einer Empfindlichkeitszunahme einhergeht (siehe Abschnitt 4.3.1.3).

Bis zu einer *RS(Al)*-Membrandicke von 22 nm zeigt sich nur ein geringer Einfluß auf die Selektivität (vgl. Abb. 40) und die Ansprechzeiten (vgl. Abb. 43). Es findet sich im wesentlichen nur eine leichte Erhöhung der Sensitivität bei 22 nm. Die Ansprechzeiten sind zwar gegenüber dem nackten Sensor leicht erhöht, doch sie ändern sich bis 22 nm kaum. Da man sich bei diesen Membrandicken in einem Bereich befindet in dem sich σ_0 noch ändert, kommt als Ursache für das beschriebene sensorische Verhalten die Veränderung der Detektoroberfläche oder der Adsorptionsoberfläche in Betracht, was wahrscheinlich ein verändertes Adsorptionsverhalten der Gase hervorruft. Die geringe Veränderung der Ansprechzeiten bis 22 nm wird ebenfalls verständlich, da sich nach den obigen Ausführungen in diesem Membrandickenbereich kein Transporteinfluß der Membran zeigen sollte.

RS(Al)-Membranen mit einer Dicke über 46 nm zeigen einen stärkeren Einfluß auf die Selektivität (vgl. Abb. 40) und bewirken für die meisten Gase einen Anstieg der Ansprechzeiten (vgl. Abb. 43). Der starke Selektivitätseinfluß zeigt sich in einer hohen Empfindlichkeit für die Aromaten und Alkane, die mit einer starken Signalabschwächung für die Alkohole und CO einhergeht (siehe Abb. 39). Es kommt daher zu einer Auftrennung in zwei Gruppen von Gasen: einerseits Alkane/Aromaten/Wasser und andererseits Alkohole/CO. Da σ_0 ab einer Membrandicke von 46 nm konstante Werte erreicht (siehe Abb. 42, S. 78), wird

dieses unterschiedliche Nachweisverhalten gegenüber den einzelnen Gasen offenbar durch die Membran und deren Einfluß auf den Gastransport hervorgerufen. Der beobachtete Anstieg der Ansprechzeiten mit zunehmender Membrandicke wird daher einerseits durch ein größeres vorgeschaltetes Membravolumen hervorgerufen, andererseits durch die Zunahme der Diffusionsbarriere, die von der Membran verursacht wird.

Die starke Signalabschwächung bei den Alkoholen ab einer *RS(Al)*-Membrandicke von 46 nm könnte durch eine katalytische Reaktion der Gase an oder in der Membran bewirkt werden, die zu einem anderen Nachweismechanismus führt. Alkohole werden aufgrund der funktionellen Gruppe besser als die homologen Alkane nachgewiesen [58]. Es ist bekannt, daß Al_2O_3 bei 300°C die Wasserabspaltung aus Alkoholen unter Bildung von Alkenen katalysiert [56]. YAMAZOE [57] berichtet, daß die Dotierung von SnO_2 mit sauren Oxiden (z.B. MnO_2) eine Dehydratation von Ethanol und die Bildung einer C_2H_4 -Zwischenstufe bewirkt, was zu einem wesentlich unempfindlicheren Ethanol-Nachweis führt. Die Abspaltung der funktionellen Gruppe, die zur Bildung kleinerer Moleküle führt, könnte auch die niedrigeren Ansprechzeiten im Vergleich zu anderen Gasen erklären, die für die Alkohole beobachtet werden. Offensichtlich läuft die katalytische Reaktion schon auf einer Wechselwirkungsstrecke von ca. 45 nm vollständig ab, denn bei höheren Membrandicken werden die Alkoholsignale nur noch wenig abgeschwächt. Schließlich spricht auch die Temperaturabhängigkeit des Ethanolnachweises für eine kleinere Aktivierungsenergie bzw. das Vorliegen einer katalytischen Reaktion.

Im Falle des CO tritt ab einer Membrandicke von 46 nm ebenfalls eine starke Sensitivitätsabnahme auf, die durch die Veränderung¹⁷ der signalerzeugenden SnO_2 -Oberfläche hervorgerufen werden. Ein empfindlicher CO-Nachweis bei Temperaturen bis ca. 350°C wird durch OH-Gruppen an der SnO_2 -Oberfläche ermöglicht [9, 55]. Die Zahl der OH-Gruppen könnte durch die Beschichtung verringert worden sein, was zu einer geringeren Empfindlichkeit des Sensors für CO führen würde. Denkbar ist auch, daß eine schlechtere Adsorption des CO auf Al_2O_3 im Vergleich zu SnO_2 [54] die Empfindlichkeitsabnahme hervorruft.

Das Empfindlichkeitsmaximum für Alkane und Aromaten bei Membrandicken von 22 – 46 nm könnte durch zwei gegenläufige Effekte bedingt sein: einerseits die Empfindlichkeitserhöhung durch die elektronische Veränderung des Detektormaterials, andererseits die Empfindlichkeitsabnahme durch einen zunehmenden Transporteinfluß bei steigender Membrandicke.

¹⁷ Diese ist ab 46 nm Membrandicke wahrscheinlich abgeschlossen, da σ_0 konstante Werte erreicht.

4.3.4 Membranen hergestellt durch Reaktivputtern von Al in Sauerstoff

4.3.4.1 Sensitivität und Selektivität

In Abb. 47 sind die relativen Signale¹⁸ von *RS-O(Al)*-beschichteten Sensoren für 1000 ppm der verschiedenen Prüfgase bei 350°C gezeigt. Die Signale sind für alle Gase gegenüber dem nackten Sensor stark abgeschwächt, im Mittel verbleiben ca. 10% der ursprünglichen Signale.

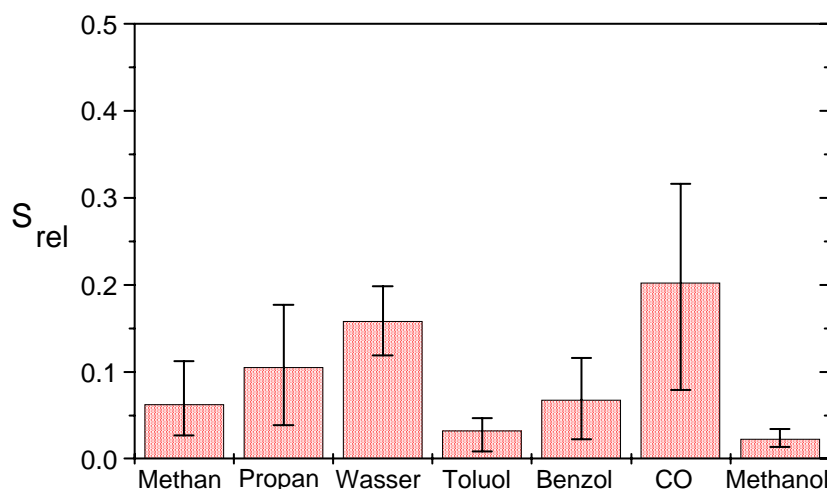


Abb. 47: Relative Sensorsignale¹⁸ von vier Sensoren mit *RS-O(Al)*-Membran der Dicke 92 nm für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C. Abgebildet sind die Mittelwerte der Signale und die Variationsbreite.

Die Leitfähigkeit der Detektorschicht in Reinluft σ_0 (Referenzleitfähigkeit) wird durch die Beschichtung auf durchschnittlich 47% des Wertes vor Beschichtung erniedrigt. Man kann daher auf eine Veränderung der elektronischen Struktur des SnO_2 schließen. Die Exponenten des Potenzgesetzes für den Gasnachweis (Gl. 1, S. 3) sind für alle Gase praktisch unverändert, folglich bleiben wahrscheinlich auch die Nachweismechanismen gleich. Wie nachfolgend noch näher erläutert wird (Abschnitt 4.3.4.4), zeigen die *RS-O(Al)*-Schichten einen sehr ähnlichen Einfluß auf die Selektivität wie die *RS(Al)*-Schichten.

In Abb. 48 sind die auf Methan bezogenen Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas, Methan)}$ (vgl. Gl. 19, S. 24) für 1000 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C dargestellt. Es zeigt sich, daß Propan, Wasser, Benzol und CO gegenüber Methan leicht bevorzugt nachgewiesen werden.

¹⁸ Signal für Gas *i* nach Beschichtung, bezogen auf das Signal für Gas *i* vor Beschichtung, für jeweils gleiche Gaskonzentration, vgl. Gl. 18, S. 24.

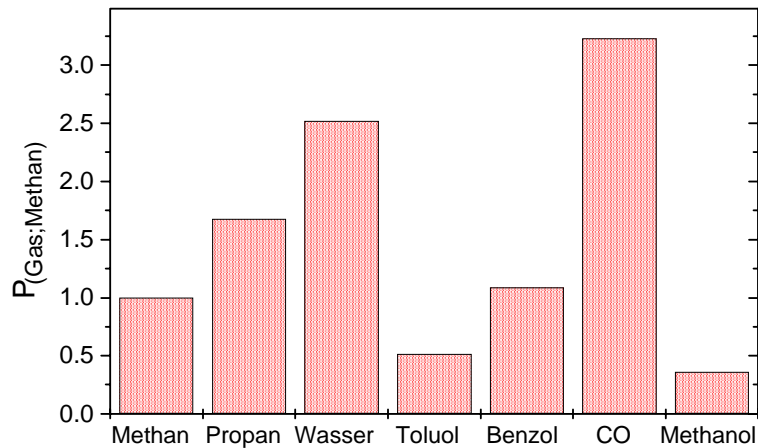


Abb. 48: Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$ (relatives Signal für Gas i bezogen auf das relative Methansignal) von Sensoren mit $RS-O(Al)$ -Membran der Dicke 92 nm für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C.

Die Selektivitätskoeffizienten weisen allerdings verhältnismäßig kleine Werte auf, was den schwachen Einfluß der $RS-O(Al)$ -Membran auf die Selektivität verdeutlicht. Die größte Differenz der Selektivitätskoeffizienten wird zwischen CO und Methanol gefunden, deren Werte bei 3,25 respektive 0,37 liegen.

4.3.4.2 Ansprechzeit

In Abb. 49 sind die Ansprechzeiten t_{90} (vgl. S. 24) von Sensoren mit $RS-O(Al)$ -Membran der Dicke 92 nm für verschiedene Gase der Konzentration 10 ppm bei 350°C dargestellt.

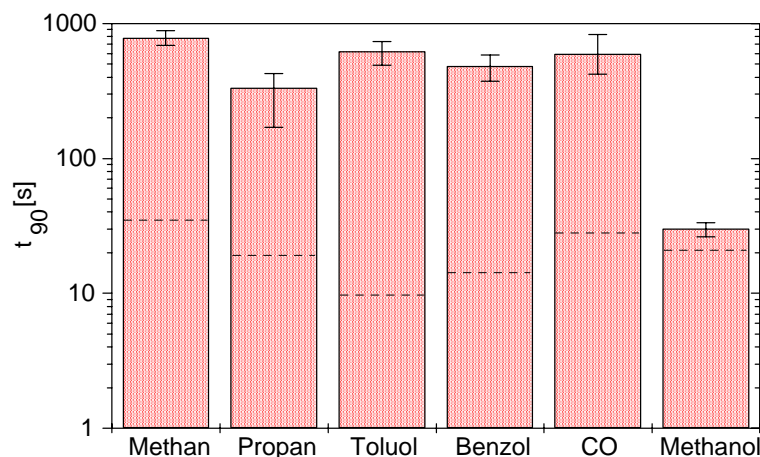


Abb. 49: Ansprechzeiten t_{90} von Sensoren mit $RS-O(Al)$ -Membran der Dicke 92 nm für verschiedene Gase der Konzentration 10 ppm bei 350°C. Es ist jeweils der Mittelwert von vier Sensoren sowie die Variationsbreite dargestellt. Die gestrichelten Linien geben die entsprechenden Werte für nackte Sensoren an.

Die entsprechenden t_{90} -Werte der nackten Sensoren sind als gestrichelte Linien angegeben. Gegenüber dem nackten Sensor ist für die meisten Gase eine starke Zunahme der Ansprechzeiten zu beobachten. Eine Ausnahme stellt Methanol dar, dort wird lediglich eine Erhöhung des t_{90} -Wertes um einen Faktor 1,5 gefunden. Bei den restlichen Gasen liegen die

Ansprechzeiten zwischen Faktor 41 (bei Methan) und Faktor 155 (bei Toluol) höher als beim nackten Sensor. Beim Methan wird mit 780 s die höchste Ansprechzeit gefunden. Diese großen t_{90} -Werte deuten darauf hin, daß die Membran eine starke Diffusionsbarriere verursacht.

4.3.4.3 Langzeituntersuchung

In einem Langzeitversuch wurde ein Sensor mit 92 nm dicker *RS-O(Al)*-Membran wiederholt 500 ppm-Benzolpulsen der Dauer 30 min bei 350°C ausgesetzt (zwischen den Pulsen befand sich der Sensor in Reinluft bei 350°C). Die Konzentration der Benzolpulse wurde mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) kontrolliert. Das FID-Signal zeigte über einen Zeitraum von 61 d lediglich eine Schwankung von $\pm 4,5\%$. Die Langzeituntersuchung sollte zeigen, ob die Membran stabilisierenden Einfluß auf das Sensorverhalten hat. Abb. 50 zeigt das *normierte Signal* für Benzol, das Signal am Betriebstag x, bezogen auf das Signal am 1. Meßtag, in Abhängigkeit von der Betriebsdauer.

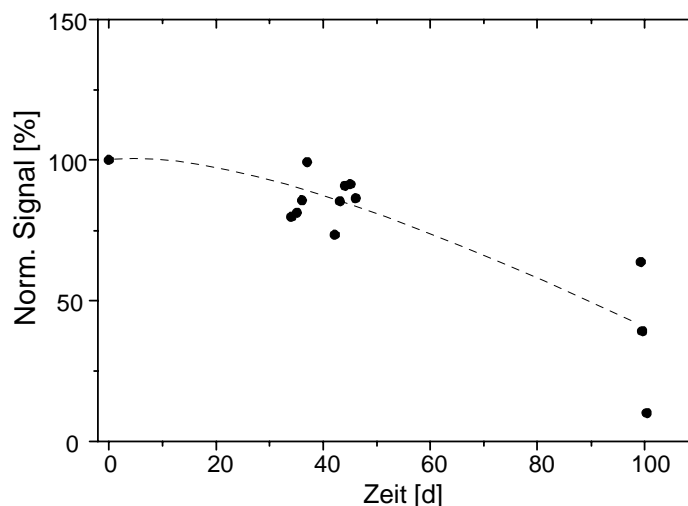


Abb. 50: Langzeittest eines Sensors mit 92 nm dicker *RS-O(Al)*-Membran. Gezeigt ist das normierte Signal, das Signal am Betriebstag x, bezogen auf das Signal am 1. Meßtag, für 500 ppm Benzol bei 350°C. Die Linie dient zur Verdeutlichung des Trends.

Der Sensor zeigt über fast 50 d nur eine geringfügige Empfindlichkeitsabnahme gegenüber Benzol. Nach ca. 100 d hat die Sensitivität stark abgenommen und es verbleiben ca. 10% des ursprünglichen Signals. Im Vergleich zum nackten Sensor (Abschnitt 4.3.1.4) ist ein *RS-O(Al)*-beschichteter Sensor jedoch über einen deutlich längeren Zeitraum funktionsfähig. Die stabilisierende Wirkung der *RS-O(Al)*-Membran ist allerdings geringer als beispielsweise die der *RS(Al)*-Membran.

4.3.4.4 Diskussion

Um den ähnlichen Einfluß der *RS-O(Al)*- und der *RS(Al)*-Membranen auf die Selektivität zu veranschaulichen, werden in Abb. 51 die relativen Signale (vgl. Gl. 18, S. 24) für 1000 ppm bei 350°C von *RS-O(Al)*- und *RS(Al)*-beschichteten Sensoren mit nahezu gleicher Membrandicke verglichen. Die relative Ungenauigkeit bei der Dickebestimmung der Selektormembranen beträgt etwa $\pm 10\%$ (siehe Abschnitt 4.2.6.1).

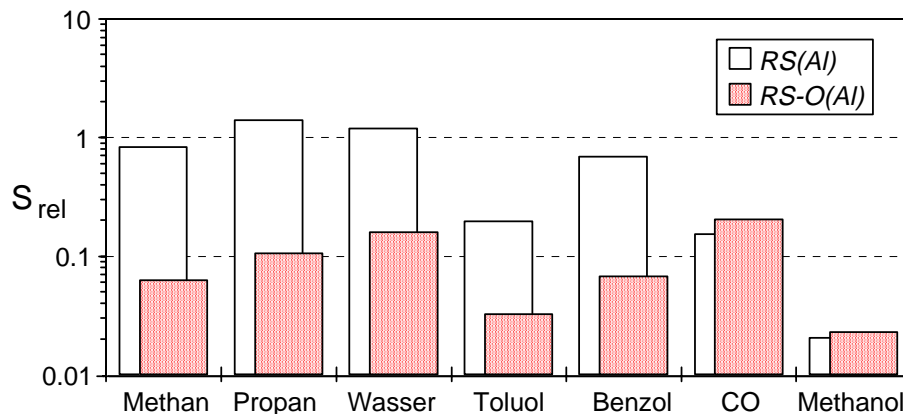


Abb. 51: Vergleich der relativen Signale von Sensoren mit *RS(Al)*-Membran (98 nm dick) und *RS-O(Al)*-Membran (92 nm dick) für 1000 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte von vier Sensoren, die mittlere relative Abweichung beträgt bei *RS(Al)* $\pm 22\%$ und bei *RS-O(Al)* $\pm 50\%$.

Bei Alkanen und Aromaten zeigt sich bei beiden Schichten ein sehr ähnliches Signalmuster und damit ein ähnlicher Einfluß der Membranen auf die Selektivität. Die relativen Signale der *RS-O(Al)*-beschichteten Sensoren sind für diese Gase durchweg ungefähr um einen Faktor 10 kleiner als die der *RS(Al)*-beschichteten. Beide Membrantypen führen etwa zur gleichen Signalabschwächung bei CO und bei Methanol (siehe Abb. 51). Wie nachfolgend genauer erläutert wird, zeigen sich hierin weitere Gemeinsamkeiten der beiden Beschichtungen.

Beide Membrantypen werden auf sehr ähnliche Weise hergestellt, daher ist es wahrscheinlich, daß die signalerzeugende SnO₂-Oberfläche jeweils in vergleichbarem Maße verändert wird. Dafür spricht auch die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit des SnO₂ in Reinluft nach der Beschichtung, die in beiden Fällen gefunden wird. Beim CO-Nachweis könnte der Empfindlichkeitsverlust durch eine verminderte Konzentration von OH-Gruppen an der SnO₂-Oberfläche infolge der Beschichtung hervorgerufen werden [9, 55], wie dies in Abschnitt 4.3.3.5 schon für die *RS(Al)*-Beschichtung erörtert wurde. Wenn der CO-Nachweis in erster Linie von der veränderten Oberfläche abhängt, ist auch verständlich, daß die sonstigen Eigenschaften der Membranen wenig Einfluß zeigen und daß sowohl *RS(Al)*- als auch *RS-O(Al)*-Membranen zu etwa gleicher CO-Abschwächung führen.

Die *RS-O(Al)*-Beschichtung führt zu einer deutlichen Empfindlichkeitsverringern gegenüber Methanol. Vermutlich wird dies, wie bei den *RS(Al)*-Schichten (vgl. Abschnitt

4.3.3.5), durch eine katalytische Reaktion am Al_2O_3 der Membran hervorgerufen. Für das Auftreten einer katalytischen Reaktion bei den *RS-O(Al)*-Schichten sprechen die kurzen Ansprechzeiten, die für Methanol gefunden werden, siehe Abb. 49. Bemerkenswert ist, daß bei beiden Membrantypen für Methanol (10 ppm) praktisch die gleichen Ansprechzeiten gefunden werden. Da es zu annähernd gleicher Signalabschwächung kommt, dürfte die katalytische Umsetzung des Methanols bei beiden Schichten in nahezu gleichem Umfang ablaufen. Sensoren mit *RS-O(Al)*-Membran zeigen eine leicht höhere Wasserempfindlichkeit, die durch eine stärkere Adsorption des Wassers an dieser Membran bedingt sein könnte.

Der Einfluß von *RS-O(Al)*- und *RS(Al)*-Membranen ist demnach vergleichbar, wenngleich die *RS-O(Al)*-Schichten ein etwas passiveres Verhalten zeigen. Bei den *RS-O(Al)*-Schichten liegt offenbar eine wesentlich größere Transportbarriere vor, die sich in sehr hohen Ansprechzeiten zeigt und zu einer deutlich geringeren Empfindlichkeit für Alkane und Aromaten führt. Die Ergebnisse der SNMS-Untersuchungen (vgl. Abb. 26, S. 59) deuten auf kleinere Sputterausbeuten und damit auf eine höhere Oberflächenbindungsenergie (vgl. Gl. 12, S. 11) bei den *RS-O(Al)*-Schichten hin. Vermutlich liegt also bei diesen Membranen ein relativ ungestörtes Al_2O_3 -Gitter mit höherer Dichte vor, das die größere Diffusionsbarriere und das passivere Verhalten verursacht.

4.3.5 Membranen hergestellt durch Reaktivputtern von Al_2O_3 in Argon/Sauerstoff

4.3.5.1 Sensitivität und Selektivität

Die relativen Signale (siehe Gl. 18, S. 24) von $RS(Al_2O_3)$ -beschichteten Sensoren sind in Abb. 52 für 1000 ppm der verschiedenen Prüfgase bei 350°C gezeigt. Die 25 nm dicke Membran verursacht für fast alle Gase ein Signalabschwächung gegenüber dem nackten Sensor.

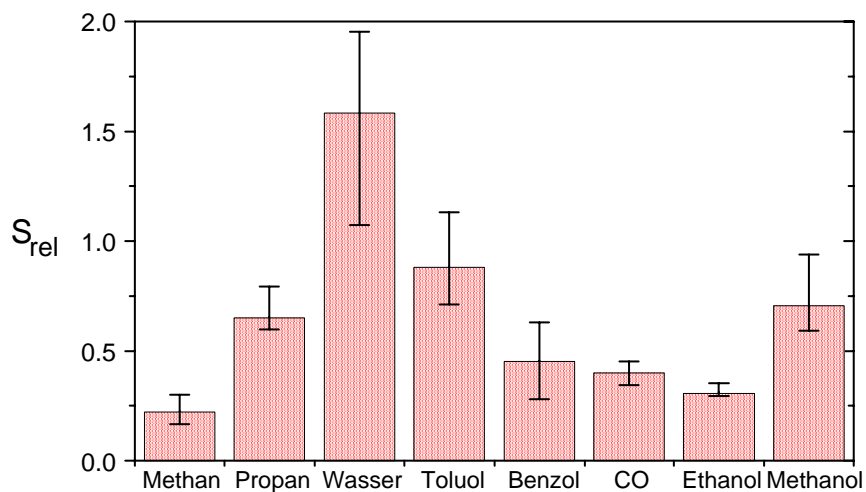


Abb. 52: Relative Sensorsignale (Signal für Gas i nach Beschichtung, bezogen auf das Signal für Gas i vor Beschichtung) von Sensoren mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran der Dicke 25 nm für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C. Gezeigt sind die Mittelwerte von vier Sensoren, sowie die Variationsbreite.

Erhöhte Signale werden nur für Wasser gefunden, was an einer verstärkten Adsorption des Wassers an der Membran liegen könnte. Durch die Beschichtung nimmt die mittlere Empfindlichkeit um 30% ab. Die stärkste Abschwächung tritt für Methan auf, dessen Signal auf 15% des Wertes beim nackten Sensor abnimmt.

Nach der $RS(Al_2O_3)$ -Beschichtung wird bei allen Sensoren eine im Mittel um Faktor 2 erhöhte elektrische Leitfähigkeit in Reinfluft gefunden. Dies spricht dafür, daß das SnO_2 infolge der Beschichtung elektronisch verändert wurde. Bei nackten Sensoren wurde bei einer Leitfähigkeitszunahme eine Empfindlichkeitsverringering beobachtet (siehe Abschnitt 4.3.1.3), daher könnte die verminderte Empfindlichkeit der Sensoren durch die elektronische Veränderung bedingt sein. Die Exponenten des Potenzgesetzes für den Gasnachweis (Gl. 1, S. 3) sind bei Ethanol um einen Faktor 2 und bei Methanol um einen Faktor 1,3 erhöht. Eine leichte Erhöhung um einen Faktor 1,2 findet sich auch beim Benzol. Bei diesen Gasen zeigt sich demnach ein Einfluß der Membran auf die Nachweisgesetze. Die selektivitätsverändernde Wirkung von $RS(Al_2O_3)$ -Membranen ist derjenigen von $RS(Al)$ -Membranen gleicher Dicke

ähnlich. Dies wird in Abschnitt 4.3.5.5 anhand eines Vergleichs der Empfindlichkeitsmuster für die einzelnen Gase eingehender diskutiert.

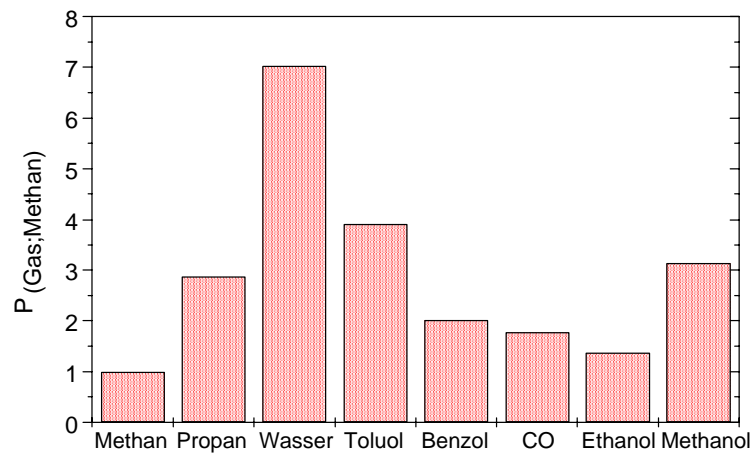


Abb. 53: Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$ (relatives Signal für Gas i bezogen auf das relative Methansignal) von Sensoren mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran der Dicke 25 nm für verschiedene Gase der Konzentration 1000 ppm bei 350°C.

In Abb. 53 sind die auf Methan bezogenen Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas, Methan)}$ (vgl. Gl. 19, S. 24) für 1000 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C dargestellt. Der Abbildung kann entnommen werden, daß gegenüber Methan alle Gase bevorzugt nachgewiesen werden. Mit Ausnahme des Wertes für das Störgas Wasser sind die Selektivitätskoeffizienten jedoch relativ klein, worin sich ein geringer Einfluß der Membran auf die Selektivität zeigt.

4.3.5.2 Ansprechzeit

In Abb. 54 sind die Ansprechzeiten t_{90} (vgl. S. 24) von Sensoren mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran der Dicke 25 nm für 10 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C dargestellt.

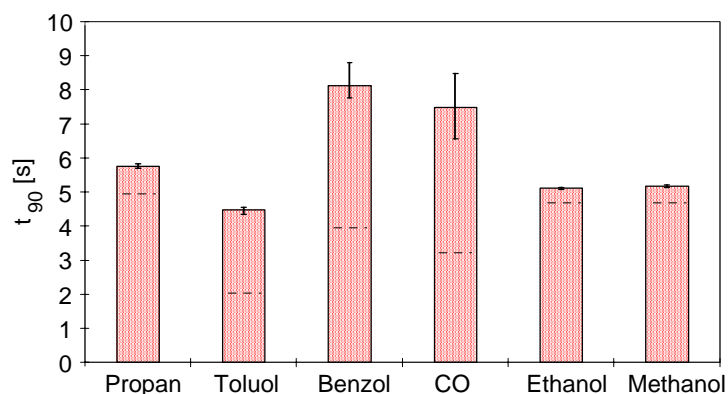


Abb. 54: Ansprechzeit t_{90} von Sensoren mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran der Dicke 25 nm für 10 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C, es sind Mittelwerte von 4 Sensoren mit gleicher Membrandicke und die Variationsbreite gezeigt. Die entsprechenden Werte der unbeschichteten Sensoren sind als waagrechte Linien eingezeichnet.

Man erkennt, daß die Ansprechzeiten gegenüber den nackten Sensoren nur wenig erhöht sind. Die geringste Zunahme der t_{90} -Werte wird bei den Alkoholen gefunden. Die kleinen

Ansprechzeiten der beschichteten Sensoren zeigen, daß die 25 nm dicke $RS(Al_2O_3)$ -Membran nur einen geringen Einfluß auf den Gastransport hat.

4.3.5.3 Temperaturabhängigkeit des Nachweises

In Abb. 55 ist die Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Gasnachweises von der Betriebstemperatur für einen Sensor mit 25 nm dicker $RS(Al_2O_3)$ -Membran gezeigt. Abgebildet sind die Signale für 1000ppm der Gase Propan, Benzol und Ethanol.

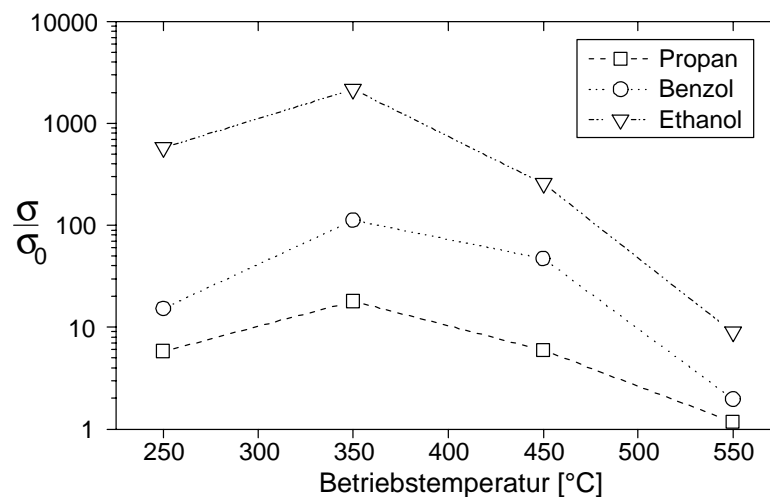


Abb. 55: Temperaturabhängigkeit des Gasnachweises für einen Sensor mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran der Dicke 25 nm. Gezeigt sind die Signale für 1000ppm der Gase Propan, Benzol und Ethanol.

Bei allen drei Gasen wird ein Empfindlichkeitsmaximum bei 350°C gefunden. Es zeigt sich hier also die gleiche Temperaturabhängigkeit, die auch bei unbeschichteten Sensoren auftritt (vgl. Abschnitt 4.3.1.3). Der Einfluß der Betriebstemperaturen auf die Signalhöhe ist im Bereich von 250 bis 450°C vergleichsweise schwach.

4.3.5.4 Langzeituntersuchung

In einem Langzeitversuch (Betriebstemperatur von 350°C) wurde ein Sensor mit 25 nm dicker $RS(Al_2O_3)$ -Membran wiederholt 500 ppm-Benzolpulsen (Dauer 30 min) ausgesetzt. Zwischen den Testgaspulsen befand sich der Sensor bei 350°C in Reinfluft. Die Konzentration der Benzolpulse wurde mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) kontrolliert, dabei wurde für das FID-Signal lediglich eine Schwankung von $\pm 4,5\%$ gefunden. Das normierte Sensorsignal für die angegebene Benzolkonzentration (Signal am Tag x, normiert auf das Signal des ersten Meßtags) ist in Abb. 56 als Funktion der Betriebsdauer aufgetragen.

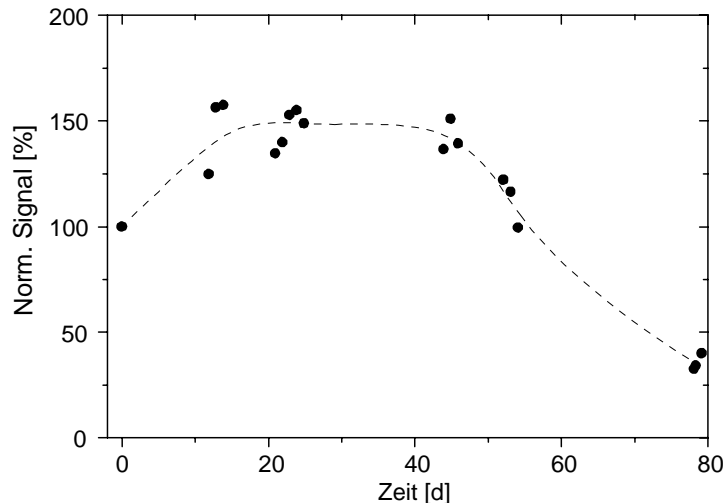


Abb. 56: Langzeittest mit einem Sensor mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran der Dicke 25 nm. Gezeigt ist das normierte Signal, das Signal am Betriebstag x , bezogen auf das Signal am 1. Meßtag, für 500 ppm Benzol bei $350^\circ C$. Die Linie dient zur Verdeutlichung des Trends.

Nach ca. 10 d erreicht der Sensor eine Empfindlichkeit, die sogar etwa 50% über derjenigen am ersten Meßtag liegt. Die hohe Empfindlichkeit bleibt bis zu einer Betriebsdauer von ca. 45 d erhalten, danach tritt ein allmählicher Empfindlichkeitsverlust ein. Nach 80 d verbleiben noch ca. 37% der ursprünglichen Sensitivität. Der $RS(Al_2O_3)$ -beschichtete Sensor weist also im Vergleich zum nackten Sensor eine höhere Lebensdauer auf, vgl. 4.3.1.4. Gegenüber anderen Membrantypen ist die stabilisierende Wirkung der $RS(Al_2O_3)$ -Beschichtung allerdings gering.

4.3.5.5 Diskussion

Um die ähnliche Wirkung der $RS(Al_2O_3)$ - und der $RS(Al)$ -Membranen auf die Selektivität aufzuzeigen, sind in Abb. 57 die relativen Signale (vgl. Gl. 18, S. 24) für 1000 ppm bei $350^\circ C$ von entsprechend beschichteten Sensoren (mit nahezu gleicher Membrandicke) einander gegenübergestellt. Die relative Ungenauigkeit bei der Dickebestimmung der Selektormembranen beträgt etwa $\pm 10\%$ (siehe Abschnitt 4.2.6.1). Es zeigt sich eine allgemein geringere Empfindlichkeit der $RS(Al_2O_3)$ -beschichteten Sensoren. Mit Ausnahme von Methan und Wasser sind die Signale aller Gase bei Sensoren mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran um ca. einen Faktor 3 kleiner.

Die Empfindlichkeitsverringering der Sensoren mit $RS(Al_2O_3)$ -Membran könnte zum Teil durch eine elektronische Veränderung der signalerzeugenden SnO_2 -Oberfläche verursacht werden. Für eine solche Veränderung spricht die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit in Reinluft nach der Beschichtung. Ein Vergleich mit Messungen an unbeschichteten Sensoren läßt in diesem Fall eine geringere Empfindlichkeit erwarten (vgl. Abschnitt 4.3.1.3). Der Membraneinfluß auf den Gastransport scheidet als Ursache der Empfindlichkeitsabnahme aus, da sehr kurze, gegenüber den unbeschichteten Sensoren kaum erhöhte, Ansprechzeiten gefunden werden.

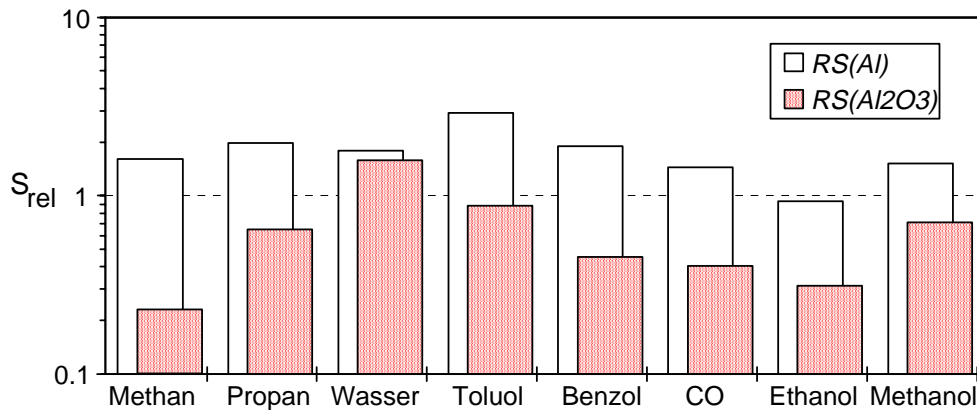


Abb. 57: Relative Signale von Sensoren mit $RS(Al)$ - (Dicke 22 nm) und $RS(Al_2O_3)$ -Membran (Dicke 25 nm) für 1000 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C.

Die unterschiedliche Empfindlichkeit wird wahrscheinlich durch ein passiveres Verhalten der $RS(Al_2O_3)$ -Membranen hervorgerufen. Eine aktivierende Wirkung der Membran, die bei $RS(Al)$ -Beschichtungen eine Empfindlichkeitszunahme für fast alle Gase bewirkt (vgl. Abschnitt 4.3.3.5), tritt bei den $RS(Al_2O_3)$ -Membranen nicht auf. Dies könnte auch erklären, daß Methan, das als besonders stabil in der Gasphase gilt [9], am stärksten abgeschwächt wird. Für ein passiveres Verhalten spricht auch die nahezu unveränderte Temperaturabhängigkeit des Gasnachweises das bei den $RS(Al_2O_3)$ -beschichteten im Vergleich zu den nackten Sensoren beobachtet wird.

Eine katalytische Dehydratation der Alkohole, die in Abschnitt 4.3.3.5 bei den $RS(Al)$ -Membranen diskutiert wurde, erfolgt vermutlich auch bei den $RS(Al_2O_3)$ -Membranen in geringem Maße. Darauf deuten die Erhöhung der Exponenten des Nachweisgesetzes bei Methanol und Ethanol und die vergleichsweise geringe Zunahme der Ansprechzeiten hin.

4.3.6 Metallisierte Selektormembranen

Nachfolgend wird der Einfluß von Palladium-Metallisierungen der Selektormembran auf die sensorischen Eigenschaften behandelt. Außerdem soll die Wirkung der durch Sputterdeposition (*Sp-Pd*) beziehungsweise durch Chemische Gasphasenabscheidung (*CVD-Pd*) hergestellten Metallisierungen (siehe Abschnitt 3.3) verglichen werden.

4.3.6.1 Sensitivität und Selektivität

In Abb. 58 werden Sensoren mit *Sp-Pd*- bzw. *CVD-Pd*-metallisierter *RS-O(Al)*-Membran miteinander verglichen. Die dargestellten relativen Signale berechnen sich (analog zu den relativen Signalen bei der Membranbeschichtung, vgl. Gl. 18, S. 24) aus den Signalen eines Sensors *nach* Metallisierung, bezogen auf das Signal des gleichen Sensors *vor* Metallisierung, jeweils für Gas *i*.

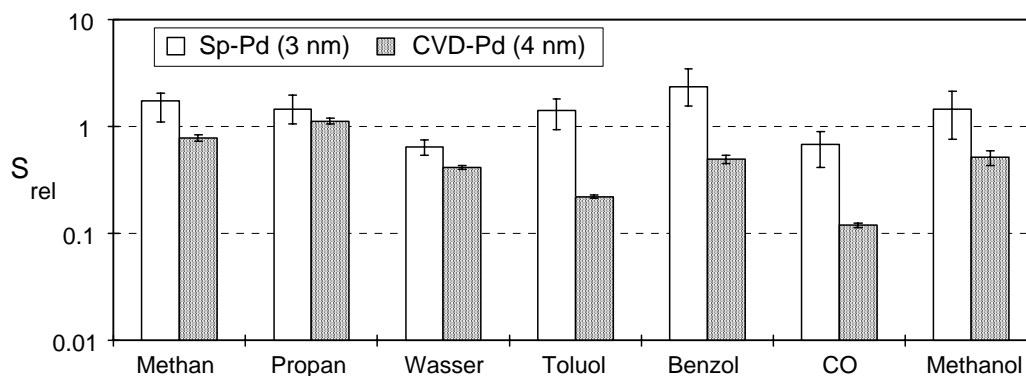


Abb. 58: Relative Signale (siehe Text) von Sensoren mit *Sp-Pd*- und *CVD-Pd*-beschichteter *RS-O(Al)*-Membran (92 nm) für 1000 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C. Dargestellt sind Mittelwerte von drei Sensoren, sowie die Variationsbreite.

In Abb. 58 ist erkennbar, daß die *Sp-Pd*-Metallisierung für die meisten Gase (außer CO und Wasser) zu einer Empfindlichkeitszunahme ($S_{rel} > 1$) führt, die im Mittel etwa 40% beträgt. Die Anhebung der Empfindlichkeit geschieht jedoch für die entsprechenden Gase in nahezu gleichem Maße, worin sich ein geringer Effekt auf die Selektivität zeigt. Dies verdeutlichen auch die Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$, (vgl. Gl. 19, S. 24) der *Sp-Pd*-metallisierten Sensoren (siehe Abb. 59), die für die meisten Gasen nahe bei 1 liegen ($P_{(Gas;Methan)} = 1$ entspricht keiner Selektivitätsänderung relativ zu Methan). Deutlich andere Selektivitätskoeffizienten werden lediglich für Wasser und für CO gefunden, diese Gase werden im Vergleich zu Methan am schlechtesten nachgewiesen. Die starke Signalabschwächung für CO könnte durch eine katalytische Oxidation am Pd hervorgerufen werden [13]. Die *CVD-Pd*-Beschichtung bewirkt eine Empfindlichkeitsabnahme, die im Mittel 51% beträgt, siehe Abb. 58. Von der Empfindlichkeitsverringering sind praktisch alle Gase betroffen, mit Ausnahme des Propans, dessen Signal nahezu unverändert bleibt.

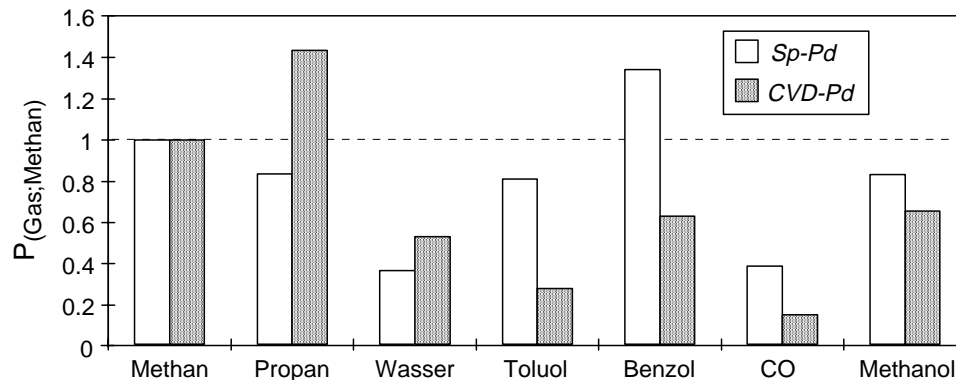


Abb. 59: Selektivitätskoeffizienten $P_{(Gas;Methan)}$ (relatives Signal für Gas i bezogen auf das relative Methansignal) für 1000 ppm bei 350°C von Sensoren mit $Sp-Pd$ - bzw. $CVD-Pd$ -Metallisierung auf einer $RS-O(Al)$ -Membran (92 nm). Die dargestellten Werte sind Mittelwerte für 3 Sensoren.

Die stärkste Signalabschwächung wird bei Toluol und CO gefunden, dort verbleiben 22% respektive 11% des Signals vor der Metallisierung. Bei der $CVD-Pd$ -Beschichtung variieren die Selektivitätskoeffizienten (Abb. 59) in einem Bereich von $\pm 95\%$ um den Mittelwert für alle Gase, bei der $Sp-Pd$ -Beschichtung im Bereich von $\pm 61\%$. Darin zeigt sich ein etwas größerer Einfluß der $CVD-Pd$ -Beschichtung auf die Selektivität, die zu einer leichten Bevorzugung der Alkane führt.

4.3.6.2 Ansprechzeit

In Abb. 60 sind die Ansprechzeiten t_{90} von Sensoren mit 3 nm $Sp-Pd$ - und 4 nm $CVD-Pd$ -beschichteter $RS-O(Al)$ -Membran, sowie der reinen $RS-O(Al)$ -Membran (92 nm) für 10 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C dargestellt.

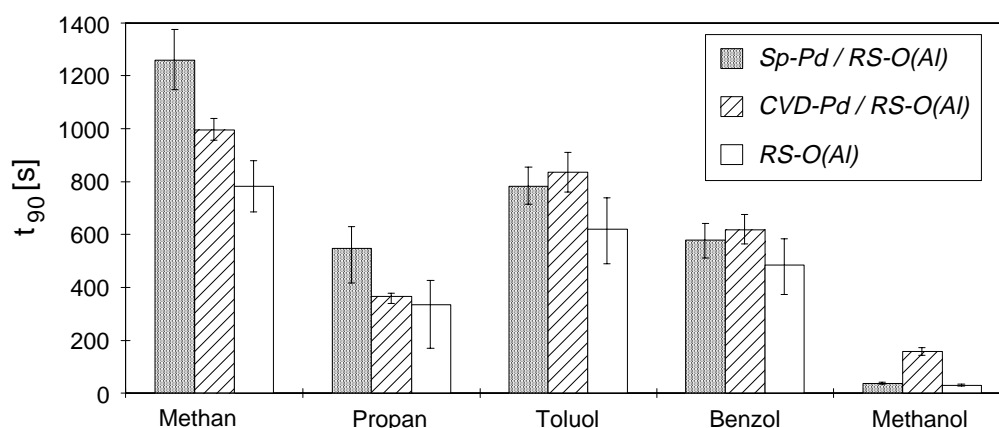


Abb. 60: Ansprechzeiten t_{90} von Sensoren mit $Sp-Pd$ - und $CVD-Pd$ -beschichteter $RS-O(Al)$ -Membran (92 nm) für 10 ppm der verschiedenen Gase bei 350°C. Dargestellt ist der Mittelwert und die Variationsbreite.

Man erkennt in Abb. 60, daß beide Metallisierungsarten zu einer deutlichen Zunahme der Ansprechzeiten gegenüber der reinen $RS-O(Al)$ -Membran führen. Dies deutet auf eine zusätzliche Diffusionsbarriere durch die Metallisierung hin. Bei der $CVD-Pd$ -Metallisierung

wird die Ansprechzeit um durchschnittlich 150 s angehoben. Der größte Anstieg ist beim Toluol mit 214 s zu verzeichnen, der geringste Anstieg mit 32 s beim Propan. Die *Sp-Pd*-Metallisierung bewirkt im Mittel eine Zunahme der t_{90} -Werte um 190 s, wobei die Ansprechzeit für Methan mit 478 s am stärksten und für Methanol mit 7 s am geringsten zunimmt.

4.3.6.3 Diskussion

Eine mögliche Ursache für die beobachteten Empfindlichkeitsunterschiede zwischen den beiden Metallisierungsarten ist die unterschiedliche Verteilung des Palladiums auf der Membran. Wahrscheinlich liegt das Pd bei den durch Sputtern hergestellten Schichten (*Sp-Pd*) in feinerer Verteilung und daher mit einer größeren aktiven Oberfläche vor. Dies könnte eine verbesserte Adsorption der nachzuweisenden Gasmoleküle bewirken und damit die Signalzunahme.

Bei XPS-Messungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) nach dem Sensortest wurde eine vollständige Oxidation der Metallisierung festgestellt. Es ist ein bekanntes Phänomen, daß Pd in Luft oberhalb ca. 230°C [13] oxidiert wird, wobei die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs mit steigender Temperatur zunimmt (bis zur Zersetzung des Oxids). Gerade die Bildung von Oxiden führt beim Palladium zu katalytischer Aktivität [7], demzufolge kann der geringe Einfluß der Pd-Beschichtungen auf die sensorischen Eigenschaften nicht durch die Oxidation des Pd bedingt sein. CULLIS und WILLATT [59] untersuchten die katalytische Verbrennung von Methan an einem Pd-Trägerkatalysator. Sie fanden, daß der Grad der Methanumsetzung proportional mit der vom Pd in reiner Luft aufgenommenen Sauerstoffmenge wächst. Demnach wäre die *CVD-Pd*-Schicht in der Lage, mehr Sauerstoff aufzunehmen und einen Teil der Gase zu oxidieren. Der gefundene Dickenunterschied bei *Sp-Pd*- und *CVD-Pd*-Schichten von 1 nm wurde zwar aufgrund des Fehlers bei der Schichtdickenbestimmung mit SNMS (ca. $\pm 10\%$) als nicht signifikant erachtet, es ist jedoch möglich, daß die geringfügigen Mengenunterschiede an Pd zu den beobachteten Unterschieden im sensorischen Verhalten führen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Palladium-Metallisierungen nicht den gewünschten starken Effekt auf die Selektivität zeigten. So konnte beispielsweise die selektive Oxidation eines bestimmten Gases und damit dessen Nachweisunterdrückung bei den untersuchten Metallisierungen nicht festgestellt werden. Möglicherweise war die Menge des Pd nicht ausreichend, um eine katalytische Reaktion (Oxidation) in merklichem Umfang zu bewirken. Pd-Metallisierungen der Al₂O₃-Membranen erscheinen derzeit aus drei Gründen für den sensorischen Einsatz nicht geeignet: erstens zeigen sie nicht den gewünschten starken Selektivitätseinfluß, zweitens verursachen sie einen Anstieg der Ansprechzeiten und drittens rufen sie ein instabiles Langzeitverhalten des Sensors hervor, durch die Diffusion des Pd in die Membran und eventuell bis zum Detektormaterial.

4.4 Vergleichende Betrachtung der Selektormembranen

Selektormembranen wurden einerseits mittels Chemischer Gasphasenabscheidung (*CVD*) und andererseits durch Reaktivsputtern (*RS*) in unterschiedlichen Varianten hergestellt.

Aufgrund ihrer sensorischen Wirkung lassen sich die Membranen in zwei Klassen einordnen: *reaktivgesputterte Membranen* führen bei Metalloxidsensoren zu einem ähnlichen Empfindlichkeitsmuster für verschiedene Gase, welches sich deutlich von demjenigen unterscheidet, das durch *CVD-Membranen* hervorgerufen wird. Die Ergebnisse der XPS- (vgl. Abschnitt 4.1) und SNMS-Untersuchungen (vgl. Abschnitt 4.2) der Selektormembranen deuten darauf hin, daß offenbar morphologische Unterschiede für die unterschiedlichen Wirkungsweisen der Selektormembranen verantwortlich sind.

Die XPS-Analysen, welche eine chemische Charakterisierung der Oberfläche unabhängig von der Morphologie erlauben, ergaben, daß bei allen Membrantypen stöchiometrisches Al_2O_3 vorliegt. Ferner zeigte sich kein signifikanter Unterschied in der Zahl der Oberflächen-OH-Gruppen, wodurch sich ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten von Gasen erklären ließe. Bei der Analyse des Schichtinnern mit SNMS wurde bei allen Selektormembranen eine gleichmäßige Tiefenverteilung von Al und O in ebenfalls nahezu stöchiometrischem Verhältnis festgestellt. Da sich die einzelnen Membrantypen in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht unterscheiden, kommt diese als Ursache für die unterschiedliche sensorische Wirkungen nicht in Frage.

Bei den SNMS-Messungen wurden für die einzelnen Membrantypen unterschiedliche Sputterausbeuten gefunden (Abb. 26, S. 59), was auf verschiedene Schichtmorphologien schließen läßt, da die Sputterausbeute einer Verbindung umgekehrt proportional zur Oberflächenbindungsenergie der Probenatome (Gl. 12, S. 11) ist. Bei *RS(Al)*- und *RS-(Al₂O₃)*-Membranen finden sich höhere Sputterausbeuten und demzufolge kleinere Oberflächenbindungsenergien. Dagegen weisen die *CVD-Al_x*- und *RS-O(Al)*-Membranen kleinere Sputterausbeuten und folglich höhere Oberflächenbindungsenergien auf. Die unterschiedlichen sensorischen Eigenschaften der einzelnen Membrantypen sind daher wahrscheinlich auf verschiedene Morphologien zurückzuführen.

Da XPS keine Informationen über die Schichtmorphologie liefert und SNMS zu deren vollständiger Charakterisierung nicht ausreicht, wurden zusätzlich Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenbeugung angewandt. Bei den REM-Untersuchungen der Membranen konnten keine morphologischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Schichten erkannt werden. Im Bereich der Auflösung des Gerätes wurden keine Oberflächenrauigkeiten, sondern stets glatte Schichten gefunden. Bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen erwiesen sich die Membranen als zu dünn für die Ausbildung von signifikanten Beugungsmustern. Zudem führten die darunterliegenden polykristallinen SnO_2 -Detektorschichten zu einem hohen Untergrund. Um die Struktur der Membranschichten mit

Röntgenbeugung näher untersuchen zu können, wird es also nötig sein, dickere Membranen auf einem geeigneten Substrat herzustellen.

Zur eingehenderen Charakterisierung der Morphologie und zum besseren Verständnis der Wirkungsweise wären weitere Untersuchungsmethoden an speziell präparierten Proben aus den verschiedenen Membranmaterialien anzuwenden. Dazu gehören beispielsweise die Bestimmung der Porengrößenverteilung (mittels Porosimetrie) oder der spezifischen Oberfläche (mittels BET-Methode).

CVD-Membranen

Die Chemische Gasphasenabscheidung liefert Schichten (*CVD-Al₂O₃*), die eine eher passive Filterwirkung zeigen. Die Membranen führen stets zu einer Signalabschwächung, die bei dicken Membranen (> 100 nm) beträchtlich sein kann (Verringerung um einen Faktor > 100). Durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur von 350°C auf 550°C konnte dieser Empfindlichkeitsverlust gegenüber dem nackten Sensor ausgeglichen werden. Die *CVD-Al₂O₃*-Membranen stellen eine erhebliche Diffusionsbarriere dar, die bei dickeren Membranen zu inakzeptabel hohen Ansprechzeiten führt. Die Diffusionsbarriere ist wahrscheinlich durch ein kompaktes, weitgehend ungestörtes Al₂O₃-Gitter bedingt. Gestützt wird diese Annahme durch die bei SNMS-Messungen gefundenen kleinen Sputterausbeuten, was auf eine größere Oberflächenbindungsenergie der Atome in diesen Schichten hindeutet. Die selektive Wirkung der Membran beruht daher überwiegend auf einem gröbenseparierenden Effekt. Eine deutliche selektive Wirkung zeigt sich erst ab einer Membrandicke von ca. 70nm.

Reaktivgesputterte Membranen

Alle durch Sputterdeposition hergestellten Membranen zeigen ähnliches Verhalten, jedoch mit unterschiedlich starker Ausprägung. Die durch Reaktivsputtern eines Al-Targets in Ar/O₂-Atmosphäre erhaltenen *RS(Al)*-Schichten zeigen die höchste Aktivität. Sie führen bei Membrandicken von 20 bis 40 nm zu einer Empfindlichkeitssteigerung für Alkane und Aromaten, während gleichzeitig eine starke Abschwächung der Alkohole eintritt. Bei den Alkoholen findet wahrscheinlich eine katalytische Dehydratation an der Membran statt, die zu einem anderen Nachweis mit verminderter Empfindlichkeit führt. Darauf deutet die veränderte Temperaturabhängigkeit des Nachweises hin. Die Empfindlichkeitssteigerung für Alkane und Aromaten gegenüber dem nackten Sensor kann nur durch eine aktivierende Wirkung der Membran erklärt werden. Bei den *RS(Al)*-Membranen liegt vermutlich ein gestörtes Al₂O₃-Gitter vor, das die Aktivität dieser Membranen bedingt. Ein Indiz hierfür sind die größeren Sputterausbeuten im Vergleich zu anderen Schichten, die für eine kleinere Oberflächenbindungsenergie sprechen. Ferner weisen die Schichten eine gute Permeabilität auf, die sich in relativ kurzen Ansprechzeiten für die meisten Gase auch bei Membrandicken bis 125 nm zeigt.

Die durch Reaktivsputtern eines Al-Targets in reinem Sauerstoff erhaltenen *RS-O(Al)*-Schichten führen bei gleicher Dicke zu wesentlich geringerer Empfindlichkeit. Sie bewirken jedoch ein ähnliches Empfindlichkeitsmuster für die verschiedenen Gase wie die *RS(Al)*-Schichten, bei weniger ausgeprägter Alkoholabschwächung. *RS-O(Al)*-Membranen verursachen eine hohe Diffusionsbarriere, die sich in einer starken Erhöhung der Ansprechzeiten im Vergleich zum nackten Sensor äußert. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß ein dichtes und relativ ungestörtes Al_2O_3 -Gitter vorliegt. SNMS-Untersuchungen stützen diese Annahme, da für diese Schichten kleinere Sputterausbeuten und somit höhere Oberflächenbindungsenergien gefunden werden. Es läßt sich daher sagen, daß die Wirkung der Membranen mit der der *RS(Al)*-Membranen vergleichbar ist, daß *RS-O(Al)*-Schichten jedoch vermutlich kompakter sind und deshalb eine geringere Empfindlichkeit der Sensoren hervorrufen.

Die mittels Reaktivsputtern eines Al_2O_3 -Targets in Ar/O_2 -Atmosphäre hergestellten *RS(Al₂O₃)*-Membranen führen ebenfalls zu einem ähnlichen Empfindlichkeitsmuster wie *RS(Al)*-Schichten gleicher Dicke, jedoch bei einer etwa um den Faktor 3 geringeren Empfindlichkeit. Die Empfindlichkeitsabnahme wird dabei nicht durch eine Diffusionsbarriere hervorgerufen, dagegen sprechen die gegenüber dem nackten Sensor kaum erhöhten Ansprechzeiten. Wahrscheinlich ist dagegen ein passiveres Verhalten der Membran (im Vergleich zu anderen RS-Membranen), so daß die bei den *RS(Al)*-Membranen beschriebene Aktivierung der Alkane und Aromaten nicht auftritt. Für das passivere Verhalten sprechen auch die unveränderten Potenzgesetze des Gasnachweises, sowie ein temperaturabhängiges Nachweismaximum wie beim nackten Sensor. Die mit SNMS ermittelte Sputterausbeute deutet auf eine höhere Oberflächenbindungsenergie bei den *RS(Al₂O₃)*-Membranen hin. Vermutlich liegt bei diesen Membranen ein relativ ungestörtes Al_2O_3 -Gitter vor, das die geringere Aktivität der Membran bedingt.

Durch Reaktivsputtern eines Al-Targets in Ar/O_2 -Atmosphäre hergestellte *RS(Al)*-Membranen erscheinen besonders geeignet für den sensorische Einsatz, speziell als Gradientenmembran in einem Gassensor-Mikrosystem [16] bei Betriebstemperaturen zwischen 350 und 450°C. Durch eine graduelle Erhöhung der Membrandicke bis auf ca. 80 nm ließe sich, bei akzeptablen Ansprechzeiten, die Selektivität stark beeinflussen. Von großem Vorteil ist die starke Abschwächung der Alkoholsignale, die mit diesem Membrantyp erreicht wird, was einen Nachweis anderer Gase in Anwesenheit von Alkoholen gestatten sollte. Bei unbeschichteten Sensoren ist dies aufgrund deren hoher Empfindlichkeit beim Alkoholnachweis sehr erschwert. Darüberhinaus wirkt sich die Beschichtung auch vorteilhaft auf das Langzeitverhalten des Sensorsystems aus. Die Herstellung der Schichten durch Sputterdeposition ist mit geringem Aufwand verbunden und könnte durch einfachen Targetwechsel im Anschluß an die Abscheidung der Detektorschichten in der gleichen Apparatur stattfinden. Von Nachteil sind jedoch die relativ niedrigen Abscheideraten von Al_2O_3 .

5 Zusammenfassung

Intention der vorliegenden Arbeit war es, durch die Beschichtung von SnO₂-Gasdetektoren mit Membranen aus Al₂O₃ gezielt Einfluß auf die Nachweisselektivität für organische Gase zu nehmen. Durch die Veränderung der Eigenschaften des Al₂O₃ sollte dessen selektive Wirkung gesteuert werden. Erstmals sollte auch ein mehrstufiger Membranaufbau realisiert werden, der in einer Beschichtung der Al₂O₃-Membran mit Palladium bestand. Zur Herstellung der ultradünnen Schichten war eine mikrosystemfähige Präparationstechnik zu entwickeln. Die chemische Konstitution der Membranen war mit oberflächenanalytischen Methoden zu charakterisieren und sollte mit der sensorischen Wirkung korreliert werden.

Die Präparation der dünnen Schichten erfolgte nach zwei Herstellungsverfahren: einerseits durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD), andererseits durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD). Mit den verschiedenen Präparationsmethoden wurden Membranen mit Dicken von 2 bis 135 nm hergestellt. Beim CVD-Verfahren wurden Al₂O₃-Schichten durch pyrolytische Zersetzung von Aluminiumtriisopropylat bei ca. 0,2 mbar am 300°C heißen Substrat abgeschieden. In analoger Weise geschah die Beschichtung mit Pd, indem Palladiumacetylacetonat bei einem Druck von $8 \cdot 10^{-2}$ mbar und 375°C am Substrat zersetzt wurde. Beim PVD-Verfahren wurden die Schichten durch Kathodenzerstäubung in Reaktivgasatmosphäre (Reaktivsputtern) bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellt. Drei verschiedene Al₂O₃-Schichten wurden unter Verwendung eines Al- oder eines Al₂O₃-Targets mit Ar/O₂-Gemisch oder reinem O₂ als Sputtergas erhalten. Für die Präparation der Pd-Schichten wurde ein Pd-Target verwendet, welches in Argon-Atmosphäre gesputtert wurde.

Zur Charakterisierung der für die Rezeption der Gase wichtigen Oberflächenzusammensetzung wurde die Photoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt. Die Elementverteilung im Membraninnern und die Schichtdicke wurden mit Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS) ermittelt. Die chemische Gasphasenabscheidung liefert stöchiometrische Al₂O₃-Schichten, mit einer homogenen Elementverteilung im Volumen. Die Schichten sind auch nach der Präparation kohlenstofffrei, trotz der metallorganischen Ausgangssubstanz. Es wurde eine vollständige Bedeckung des Detektormaterials (SnO₂) erreicht. Die CVD-Schichten sind kompakt und weisen wahrscheinlich ein weitgehend ungestörtes Al₂O₃-Gitter auf. Mit der physikalischen Gasphasenabscheidung wurden ebenfalls stöchiometrische Al₂O₃-Schichten erhalten, mit denen sich eine deckende Beschichtung des Detektors erzielen läßt. Die Elementverteilung im Schichtinnern ist homogen, es zeigte sich, daß die Schichten keinen Kohlenstoff enthalten.

Bei den zusätzlichen Pd-Beschichtungen lag nach der Herstellung stets metallisches Pd vor, unabhängig von der Herstellungsmethode. Während des Sensorbetriebs fand eine Oxidation

des Pd zu PdO₂ statt. Außerdem wurde eine Diffusion des Pd in die darunterliegende Al₂O₃-Membran festgestellt.

Der Membraneinfluß auf die sensorischen Eigenschaften wurde durch Sensortests beurteilt, die jeweils vor und nach der Beschichtung durchgeführt wurden. Zur sensorischen Erprobung wurden die Sensoren meist bei 350°C Modellatmosphären aus synthetischer Luft mit definiert zugemischten Prüfgaskonzentration von 0,5 bis 1000 ppm ausgesetzt und gleichzeitig die Leitfähigkeitsänderung des Detektors gemessen. Als Prüfgase wurden Methan, Propan, Toluol, Benzol, Methanol, Ethanol, CO und Wasser eingesetzt.

Bei den durch CVD hergestellten Membranen besteht die selektive Wirkung im wesentlichen in einem gröbenseparierenden Effekt, der sich ab einer Membrandicke von ca. 80 nm deutlich zeigt. Außerdem führen die Membranen zu einer Bevorzugung des Toluolnachweises, der sich in einer schichtdickenunabhängigen Erhöhung des Exponenten des Potenzgesetzes für den Gasnachweis ausdrückt. Die Membranen führen zu einer Signalabschwächung gegenüber dem nackten Sensor und zu einer Erhöhung der Ansprechzeiten. Zum Beispiel lag bei einer 117 nm dicken Membran die Ansprechzeit für 10 ppm Propan mit ca. 300 s etwa 10mal höher als beim unbeschichteten Detektor. Dies ist bedingt durch die Diffusionsbarriere, die von der vermutlich kompakten Membran verursacht wird. Das temperaturabhängige Nachweismaximum wird zu höheren Temperaturen verschoben. Bei einer Betriebstemperatur von 550°C kann der Empfindlichkeitsverlust gegenüber dem nackten Sensor ausgeglichen werden.

Alle durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) hergestellten Membranen zeigen ähnliches Verhalten, jedoch mit unterschiedlicher Ausprägung. Durch Reaktivsputtern eines Al-Targets in Ar/O₂ erhält man Membranen, die bei Dicken von 20 bis 40 nm zu einer Empfindlichkeitssteigerung für Alkane und Aromaten gegenüber dem nackten Sensor führen. Diese aktivierende Wirkung der Membran könnte durch ein gestörtes Al₂O₃-Gitter hervorgerufen werden. Gleichzeitig findet eine starke Abschwächung der Alkohole statt, die durch eine katalytische Dehydratation an der Membran verursacht sein dürfte. Es zeigt sich damit ein starker Selektivitätseinfluß, der in einer Trennung in Alkane und Aromaten einerseits und Alkohole andererseits besteht. Dieser Membrantyp weist eine gute Permeabilität auf, die sich in relativ kurzen Ansprechzeiten für die meisten Gase ausdrückt. Beispielsweise lagen bei einer 46 nm dicken Membran die Ansprechzeiten für 10 ppm bei allen Gasen unter 75 s. Die durch Reaktivsputtern eines Al-Targets in reinem Sauerstoff erhaltenen Schichten führen bei gleicher Dicke zu wesentlich geringerer Empfindlichkeit und zu keiner Aktivierung der Kohlenwasserstoffe. Es zeigt sich eine hohe Diffusionsbarriere, die mit einer starken Erhöhung der Ansprechzeiten im Vergleich zum nackten Sensor verbunden ist. Geringere Empfindlichkeit und die Diffusionsbarriere werden vermutlich durch ein relativ dichtes und weitgehend ungestörtes Al₂O₃-Gitter bewirkt. Die mittels Reaktivsputtern eines Al₂O₃-Targets in Ar/O₂ präparierten Membranen zeigen ebenfalls keine Aktivierung der Kohlenwasserstoffe, sondern

führen zu einer Empfindlichkeitsabnahme gegenüber dem nackten Sensor. Ursache ist jedoch keine Diffusionsbarriere, da die Ansprechzeiten gegenüber dem nackten Sensor kaum erhöht sind. Die Empfindlichkeitsabnahme könnte durch eine Veränderung der signalerzeugenden SnO₂-Oberfläche hervorgerufen werden oder durch ein passiveres Verhalten der Membran, die vermutlich ein relativ ungestörtes Al₂O₃-Gitter aufweist. Die letzten beiden Membrantypen sind daher für den sensorischen Einsatz nur bedingt geeignet.

Da sowohl die durch CVD als auch durch PVD hergestellten Membranen gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen, wird die verschiedene sensorische Wirkung offenbar durch morphologische Unterschiede hervorgerufen.

Pd-Beschichtungen der Al₂O₃-Membranen zeigen nicht den erwarteten starken Selektivitätseinfluß und rufen darüberhinaus eine Verlängerung der Ansprechzeiten hervor. Außerdem wird durch die Diffusion des Palladiums in die Membran und eventuell bis zum Detektormaterial ein instabiles Langzeitverhalten verursacht. Die Pd-Beschichtungen erscheinen daher für den sensorischen Einsatz nicht geeignet.

Außer dem vorrangigen Ziel der Selektivitätsbeeinflussung durch die Beschichtung mit einer Aluminiumoxidmembran wurde auch ein verbessertes Langzeitverhalten der Sensoren erzielt. So wies beispielsweise ein beschichteter Sensor nach 120 d noch 75% der Empfindlichkeit des 1. Meßtages auf, während bei einem nackten Sensor nur 5 – 15% verblieben.

Die beabsichtigte Selektivitätsbeeinflussung und die Verbesserung des Langzeitverhaltens von SnO₂-Gasdetektoren durch die Beschichtung mit Al₂O₃-Membran wurde damit erreicht. Es sind Verfahren entwickelt worden, mit denen dünnste permeable Membranen hergestellt werden können, die einen starken Selektivitätseinfluß zeigen, bei gleichzeitiger Empfindlichkeitssteigerung für bestimmte Gase und kurzen Ansprechzeiten.

6 Literatur

- [1] J.W.Gardner, H.V.Shurmer, T.T.Tan, "Application of an Electronic Nose to the Discrimination of Coffees", *Sensors and Actuators B*, **6** (1992) 71–75.
- [2] T.Pearce, J.W.Gardner and S.Friel, "Electronic Nose for Monitoring the Flavours of Beers" *Analyst*, **118** (1993) 371–377.
- [3] S.Matsuura, *Sensors and Actuators B*, **13–14** (1993) 7–11.
- [4] T.Nomura, H.Murayama, T.Amamoto, Y.Matsuura, Y.Kajiyama, "Development of Auto-damper Control System Using Metal Oxide Gas Sensor", Extended Abstract No. 2019, The Electrochemical Society, Spring Meeting, Honolulu, Hawaii, 16.–21.5.1993.
- [5] G.Wiegleb and J.Heitbaum, "Semiconductor Gas Sensor for Detecting NO and CO Traces in Ambient Air of Road Traffic" *Sensors and Actuators B*, **17** (1994) 93–99.
- [6] W.Göpel (ed.), "Sensors: A Comprehensive Survey, Vol. 3: Chemical and Biochemical Sensors", Verlag Chemie, Weinheim (1991).
- [7] M.J.Madou, S.R.Morrison, "Chemical Sensing with Solid State Devices", Academic Press (1989).
- [8] P.T.Moseley, B.C.Tofield, "Solid State Gas Sensors", Adam Hilger, Bristol and Philadelphia (1987).
- [9] D.Kohl, "Surface Processes in the Detection of Reducing Gases with SnO₂-based Devices", *Sensors and Actuators*, **18** (1989) 71–113.
- [10] G.Heiland and D.Kohl, "Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors" in *Chemical Sensor Technology - Vol. 1*, Ed. T.Seiyama, Elsevier (1988).
- [11] P.T.Moseley, "Materials Selection for Semiconductor Gas Sensors" *Sensors and Actuators B*, **6** (1992) 149–156.
- [12] N.Yamazoe, Y.Kurokawa and T.Seiyama, "Effects of Additives on Semiconductor Gas Sensors", *Sensors and Actuators*, **4** (1983) 283–289.
- [13] D.Kohl "The Role of Noble Metals in the Chemistry of Solid State Gas Sensors", *Sensors and Actuators B*, **1** (1990) 158–165.
- [14] A.Dahlke, "Modifizierung von SnO₂-Gasdetektoren durch Beschichtung mit selektiv permeablen SiO₂-Membranen", Dissertation, TU Karlsruhe (1995).
- [15] P.Althainz, A.Dahlke, M.Frietsch-Klarhof, J.Goschnick, H.J.Ache, "Reception Tuning of Gas-sensor Microsystems by Selective Coatings" *Sensors and Actuators B*, **24-25** (1995) 366–369.
- [16] S.Ehrmann "Gassensormikrosystem auf der Basis SiO₂-beschichteter SnO₂-Leitfähigkeitsdetektoren", Dissertation, TU Karlsruhe (1997).

- [17] H.Ohnishi, T.Matsumoto, Y.Nagasawa and M.Ippommatsu, "Highly Selective CH₄ Gas Sensor", *Fifth International Meeting on Chemical Sensors* 11.–14. July 1994, Rom, S. 868–869.
- [18] C.D.Kohl "Gassensorik", Kolloquium Sensorik des Zentralbereichs Forschung und Entwicklung der RWE Holding, Essen (1994).
- [19] D.R.Messeir and P.Wong, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 772–776.
- [20] J.A.Aboaf, *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967) 948–952.
- [21] C.Dhanavantri, R.N.Karekar and V.J.Rao, *Thin Solid Films*, **127** (1985) 85–91.
- [22] C.E.Morosanu, "Thin Films by Chemical Vapour Deposition", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1990).
- [23] M.Bruns, S.Dosenbach, U.Geckle, H.Klewe-Nebenius, H.Lutz, E.William, H.J.Ache, "Herstellung von dünnen sensitiven Membranen für Gas- und elektrochemische Sensoren mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern" *Wissenschaftliche Berichte FZKA 5852*, Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt (1996).
- [24] D.Briggs, M.P.Seah (ed.), "Practical Surface Analysis (Second Edition) Vol.1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley Chichester (1990).
- [25] A.Benninghoven, F.Rüdenauer, H.W.Werner, "Secondary Ion Mass Spectrometry", *Chem. Anal.*, **86**, Wiley Chichester (1987).
- [26] H.Oechsner in H.Oechsner (Hrsg.), "Thin Film and Depth Profile Analysis", *Top. Curr. Phys.*, **37**, 63–85, Springer-Verlag (1984).
- [27] U.C.Schmidt, M.Fichtner, J.Goschnick, M.Lipp und H.J.Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **341** (1991) 260–264.
- [28] A.Wucher, F.Novak, W.Reuter, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (4) (1988) 2265–2269.
- [29] P.Williams in D.Briggs, M.P.Seah (Hrsg.), "Practical Surface Analysis Vol.2", 177–226, Wiley Chichester (1992).
- [30] P.Sigmund in R.Behrisch (Hrsg.) "Sputtering by Particle Bombardment I", *Top. Appl. Phys.*, **47**, 9–67, Springer-Verlag (1981).
- [31] P.Sigmund, *Phys. Rev.* 184, **2** (1969) 383–416.
- [32] P.C.Zalm, *Surf. Interface Anal.*, **11** (1988) 1–24.
- [33] S.Hofmann, J.M.Sanz in H.Oechsner (Hrsg.) "Thin Film and Depth Profile Analysis", *Top. Curr. Phys.*, **37**, 48–62, Springer-Verlag (1984).
- [34] H.W.Werner, *Surf. Interface Anal.*, **4** (1982) 1.
- [35] XTC/2 and XTC/C Operator's Manual, Leybold Inficon Inc.
- [36] THERMOVAC TM 210, TM 210 S, TM 220, Gebrauchsanweisung, Leybold-Heraeus GmbH.
- [37] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [38] D.A.Shirley, *Phys. Rev. B*, **5** (1972) 4709–4714.
- [39] K.S.Kim, A.F.Gossmann, N.Winograd, *Anal. Chem.*, **46** (1974) 197–200.

- [40] J.Schuricht, "Tiefenauflösende Analyse von Außenluftaerosolpartikeln mit Sekundär-massenspektrometrie", Dissertation, TU Karlsruhe (1995).
- [41] U.C.Schmidt, "Elementquantifizierung und Verbindungsanalyse an Alkalihalogeniden mit tiefenaufgelöster Sekundärneutralmassenspektrometrie", Dissertation, TU Karlsruhe (1991).
- [42] M.Fichtner, J.Goschnick, U.C.Schmidt, A.Schweiker, and H.J.Ache. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(2) (1992) 362–367.
- [43] M.Bruns, Institut für Instrumentelle Analytik, Forschungszentrum Karlsruhe, Persönliche Mitteilung (1996).
- [44] F.Finsterwalder, "Platindotierung von Zinndioxid-Schichten zur Anwendung in einem Gassensor-Mikrosystem", Diplomarbeit, TU Karlsruhe (1995).
- [45] H.H.Andersen, H.L.Bay in R.Behrish (Hrsg.) "Sputtering by Particle Bombardment I". *Top. Appl. Phys.*, **47**, 145–218, Springer-Verlag (1981).
- [46] N.Laegreid, G.K.Weohner in R.Behrish (Hrsg.) "Sputtering by Particle Bombardment I", *Top. Appl. Phys.*, **47**, 145–218, Springer-Verlag (1981).
- [47] A.Wucher, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (4) (1988) 2287–2292.
- [48] V.I.Nefedov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **25** (1982) 29–47.
- [49] V.I.Nefedov, D.Gati, B.F.Dzhurinskii, N.P.Sergushin, Y.V.Salyn, *Zh. Neorg. Khim.*, **20** (1975) 2307–2314.
- [50] A.F.Holleman, Lehrbuch der anorganischen Chemie / Holleman-Wiberg, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1985).
- [51] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band **7**, 293–328, Verlag Chemie Weinheim (1974).
- [52] P.T.Moseley, J.O.W.Norris and D.E.Williams "Techniques and Mechanisms in Gas Sensing", Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New York (1991).
- [53] S.C.Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (1980) 366–369.
- [54] G.C.Bond, "Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications" Oxford University Press (1987).
- [55] J.F.McAleer, P.T.Moseley, J.O.W.Norris and D.E.Williams, "Tin Oxide Gas Sensors: Part 1 – Aspects of the Surface Chemistry Revealed by Electrical Conductance Variations", *J. Chem. Soc. Faraday Tans. I*, **83** (1987) 1323–1346.
- [56] J.March, "Advanced Organic Chemistry", Wiley Chichester (1989).
- [57] N.Yamazoe, "New Approaches for Improving Semiconductor Gas Sensors", *Sensors and Actuators B*, **5** (1991) 7–19.
- [58] K.D.Schierbaum, S.Vaihinger, W.Göpel, *Sensors and Actuators B*, **1** (1990) 171–175.
- [59] C.F.Cullis and B.M.Willatt, "Oxidation of Methane over Supported Precious Metal Catalysts", *J. Catal.*, **83** (1983) 267–285.