

## Langzeitstabilität von akustischen Langasit-Sensoren bei hohen Temperaturen

**Schwerpunkt:** Hochtemperatursensorik  
**Denny Richter, Jan Sauerwald, Holger Fritze**

Technische Universität Clausthal, Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien  
 Am Stollen 19B, 38640 Goslar  
 Tel.: 05321-6855-188, Fax.: 05321-6855-159, [denny.richter@tu-clausthal.de](mailto:denny.richter@tu-clausthal.de)

Hochtemperaturstabile Langasiteinkristalle ermöglichen die Nutzung piezoelektrischer Sensoren bei Temperaturen bis mindestens 1000 °C. Während konventionelle piezoelektrische Materialien wie Quarz oder Lithiumniobat nur bis zu Temperaturen von 350 bis 400 °C eingesetzt werden können, lässt sich Langasit bis nahe an seinen Schmelzpunkt von 1470 °C piezoelektrisch anregen [1]. Neben dem hohen Schmelzpunkt zeigt Langasit auch eine gute Stabilität gegenüber oxidierenden und reduzierenden Atmosphären [2] und bildet somit ein aussichtsreiches Basismaterial zum Aufbau von Sensoren für extreme Umgebungsbedingungen.

Neben der Stabilität von Langasit stellt die Langzeitstabilität der übrigen Sensorkomponenten, wie die Verbindungstechnik und die Elektrodenmaterialien, eine Herausforderung dar. Weiterhin müssen die Elektroden eine möglichst geringe Dicke aufweisen, um eine geringe Dämpfung der piezoelektrischen Wandler zu erreichen. Während bei Volumenwellensensoren (BAW – bulk acoustic wave), d. h. zum Beispiel Dickenscherswingern (TSM – thickness shear mode), Elektrodendicken im Bereich weniger Mikrometer akzeptabel sind, sollte die Dicke der Elektrode bei Oberflächenwellensensoren (SAW – surface acoustic wave) 150 nm nicht überschreiten.

In dieser Arbeit wird die Hochtemperaturstabilität von langasitbasierten BAW- und SAW-Sensoren dargestellt, wobei der Fokus auf den Elektrodenmaterialien liegt. Die Untersuchung der Hochtemperatureigenschaften der Schichten erfolgt mittels Widerstandsmessungen in Abhängigkeit der Temperatur, Röntgendiffraktometrie (XRD), Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die Resonanzspektren von TSM-Resonatoren werden mit Hilfe eines Netzwerkanalysators in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet und hinsichtlich der Resonanzfrequenz und der Resonatorgüte ausgewertet. Neben klassischen Elektrodenmaterialien für hohe Temperaturen wie Platin, Iridium, Palladium und Rhodium wird auch die Eignung von leitfähigen Keramiken wie LSM (Lanthan-Strontium-Manganit) und LSCF (Lanthan-Strontium-Cobalt-Ferrit) getestet, welche bisher vor allem als Elektrodenmaterialien in Hochtemperaturbrennstoffzellen zum Einsatz kommen [3]. LSM- und Platin-Dickfilmelektroden mit Dicken zwischen 2 und 4 µm werden mittels Siebdrucktechnik hergestellt, während zur Abscheidung der dünnen Schichten (Elektrodendicke < 500 nm) die Laserpulsabscheidung (PLD – pulsed laser deposition) verwendet wird.

Siebdruck-Platinelektroden zeigen eine gute Hochtemperaturstabilität. Messungen im Bereich mehrerer Stunden lassen sich so bis nahe an den Schmelzpunkt von Langasit durchführen. Bis mindestens 800 °C weisen die Elektroden eine gute Langzeitstabilität auf und können bei diesen Temperaturen mindestens 3 Wochen betrieben werden. Während die Grundschiwingung der siebdruckbeschichteten Resonatoren (Frequenz 5 MHz) Gütefaktoren vergleichbar mit dem von Dünnschichtelektroden zeigt, ist die Güte der Obertöne in Folge der höheren Rauigkeit vermindert.

Resonatoren mit LSM-Dickschichtelektroden zeigen auf Grund der bei niedrigen Temperaturen geringeren Leitfähigkeit kleinere Gütefaktoren im Vergleich zu Platinelektroden. Bei einer Temperatur von 600 °C erreichen die Gütefaktoren hingegen Werte, die mit denen von platinbeschichteten Resonatoren vergleichbar sind (Abb. 1a). Eine Verbesserung der Leitfähigkeit lässt sich durch eine simultane Abscheidung von LSM und Platin mittels PLD erreichen. LSM-Pt-Schichten zeigen bei Temperaturen unterhalb von 500 °C um bis zu zwei Größenordnungen niedrigere Widerstände wie reines LSM.

Bei den Palladium- und Platin-Dünnschichtelektroden wird der Einsatzbereich vor allem durch Agglomeration begrenzt. Während bei Palladium die Agglomeration bereits bei Temperaturen unterhalb von 500 °C zu einer Zerstörung der Elektroden innerhalb weniger Stunden führt, setzt dieser Prozess bei Platin vergleichbarer Dicke erst oberhalb von 700 °C ein. TSM-Resonatoren mit 200 nm dicken Platinelektroden lassen sich ohne signifikante Änderung der piezoelektrischen Eigenschaften für mehrere Monate bei 600 °C betreiben. Im Fall von Iridium ist die Einsatzfähigkeit in sauerstoffhaltigen Atmosphären vor allem durch eine bei etwa 650 °C einsetzende Oxidation der Schicht begrenzt (siehe Abb. 2). Unterhalb von 650 °C weisen Iridiumelektroden jedoch eine gute Langzeitstabilität auf.

Neben den eigentlichen Schichtmaterialien wird der Einfluss von Haftsichten wie Titan und Tantal sowie von Passivierungsschichten auf die Langzeitstabilität untersucht.

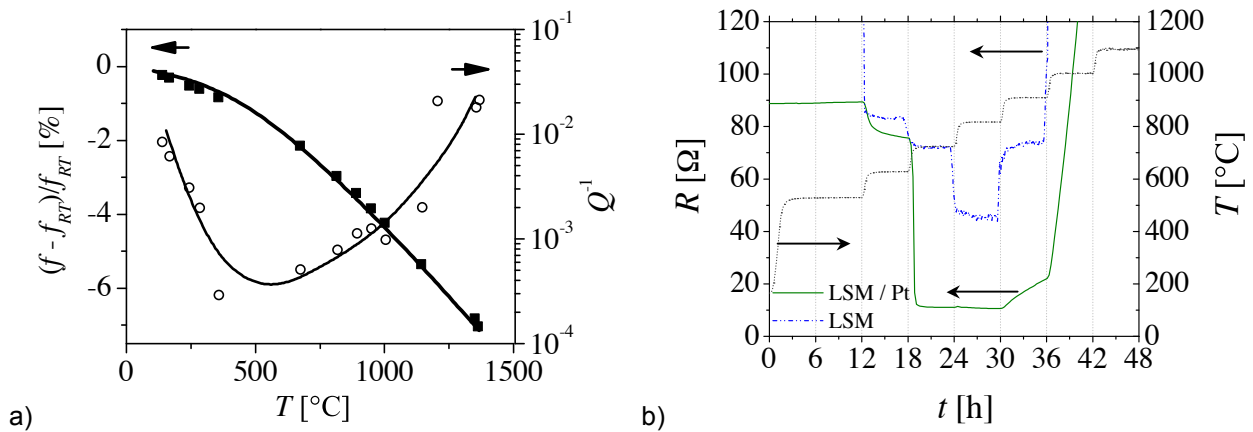


Abb. 1: Gütefaktor  $Q$  eines mit einer LSM-Elektrode beschichteten TSM-Resonators als Funktion der Temperatur (a) und Widerstand einer LSM- und einer LSM/Pt-Schicht bei verschiedenen Temperaturen (b).

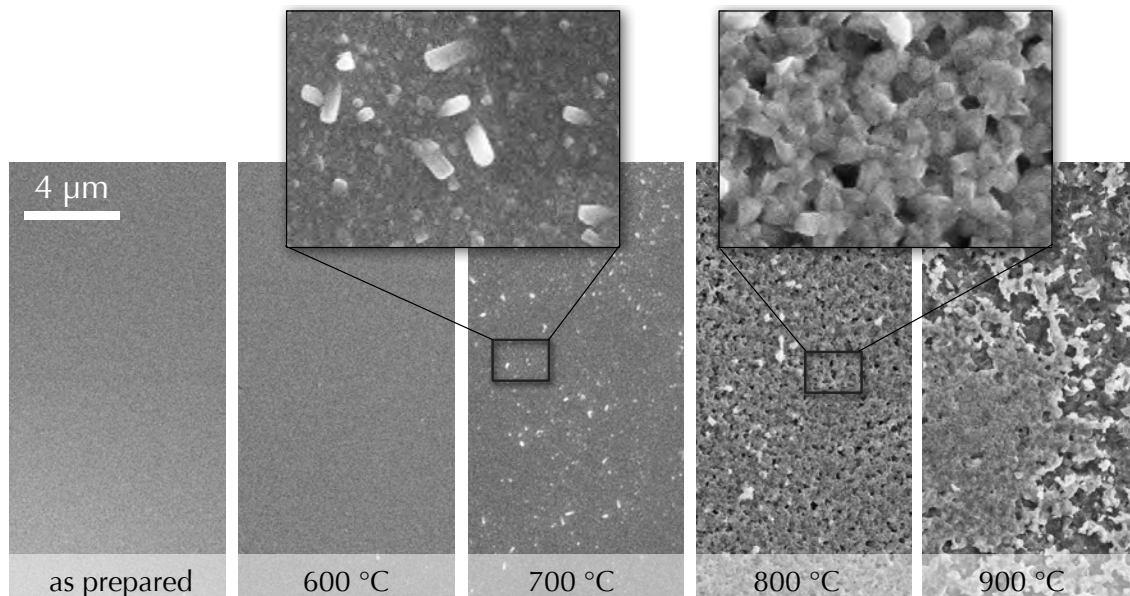


Abb. 2: REM-Bilder einer Iridiumschiicht (200 nm) nach einer Glühzeit von 6 Stunden bei verschiedenen Temperaturen.

[1] M. Schulz, D. Richter, H. Fritze, "Material and resonator design dependant loss in langasite bulk acoustic wave resonators at high temperatures," in *Ultrasonics Symposium (IUS), 2009 IEEE international*, pp. 1676–1679, IEEE, 2010.

[2] M. Schulz, J. Sauerwald, D. Richter, H. Fritze. Electromechanical properties and defect chemistry of high-temperature piezoelectric materials. *Ionics*, 15(2):157–161, Jan 2009.

[3] S. Lee, C.-L. Chu, M.-J. Tsai, J. Lee. High temperature oxidation behavior of interconnect coated with LSCF and LSM for solid oxide fuel cell by screen printing. *Applied Surface Science*, 256(6):1817–1824, Jan. 2010.