

Perspektiven der Transduceroptimierung – Einfluss des Elektrodenmaterials bei verschiedenen Temperaturen auf SnO₂ Dickschicht Sensoren

Sven Rank, Geoffroy Gadacz, Nicolae Barsan, Udo Weimar

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tübingen

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden SnO₂ Dickschicht Sensoren mit unterschiedlichem Elektrodenmaterial bei verschiedenen Arbeitstemperaturen in Bezug auf ihre Leistungscharakteristik untersucht. Während bekannte Eigenschaften bezüglich einer optimierten Sensitivität für Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit Gold oder Platin als Elektrodenmaterial bestätigt werden konnten [1], wurde ein weiterer Ausblick auf die Stabilität sowie Sensitivität der Sensoren bei unterschiedlichen Temperaturen bezüglich der untersuchten Gase gegeben. Mit dieser Arbeit konnte eine statistische Grundlage für weitere Arbeiten bezüglich der Aufklärung des Einflusses von verschiedenen Elektrodenmaterialien gegeben werden.

Einführung

Der Einfluss des Elektrodenmaterials sowie der geometrische Aufbau der Elektrode bei Metalloxid Gas Sensoren wurde in zahlreichen Publikationen behandelt [2,3]. Dennoch gibt es immer noch offene Fragen für das tiefere Verständnis dieser Beeinflussung, welches fundamental für eine weitere Verbesserung der Leistung dieser Sensoren ist. Beginnend mit einer statistischen Betrachtung der Sensorcharakteristik sollen Erkenntnisse über die Ausbaufähigkeit von Halbleiter Gas Sensoren gewonnen werden. Hierbei wurde durch die Wahl des undotierten SnO₂ bewusst auf ein möglichst bekanntes Material gesetzt, um die Zahl der freien Parameter so gering wie möglich zu halten.

Experimentelles

Das verwendete SnO₂ wurde über einen nasschemischen Prozess aus SnCl₄ hergestellt und bei 1000°C für acht Stunden kalziniert. Die durchschnittliche Korngrößenverteilung liegt bei ~ 100 nm [4]. Die untersuchten Sensoren bestehen aus einer mittels Siebdruckverfahren auf Al₂O₃-Substrate aufgebrachtener sensitiver Schicht des gewonnenen undotierten SnO₂. Die Dicke der Schicht beträgt 50 µm. Nach dem Siebdruck wurden die Sensoren für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend einer finalen thermischen Nachbehandlung unterzogen (400-600°C). Für die durchgeführten Widerstandsmessungen enthalten die Sensoren zwischen der sensitiven Schicht und dem Keramiksubstrat eine Interdigitalstruktur mit einem Fingerabstand von 300 µm. Um verschiedene Arbeitstemperaturbereiche der Sensoren zu gewährleisten sind die Substrate rückseitig mit einer Heizstruktur ausgestattet. In einer abgedichteten Teflon-Kammer befinden sich vier SnO₂-Sensoren nach oben beschriebenem Aufbau. Die Sensoren werden dabei in einem Teflon-Sockel befestigt welcher über Kontakte die Elektroden mit einem Multimeter (Keithley DMM 199) verbindet, um die Widerstandsänderungen aufzuzeichnen. Ein Netzgerät (HP 6023A) heizt die Sensoren auf die gewünschte Betriebstemperatur. Vor jeder Messung wurden die Sensoren unter trockener synthetischer Luft für mehrere Stunden stabilisiert. Als Testgase wurden Kohlenstoffmonoxid sowie Wasserstoff in niedrigen Konzentrationen in trockener und feuchter (50% relative Feuchte) synthetischer Luft eingesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

In **Bild 1** ist die gemittelte Widerstandmessung von insgesamt acht Sensoren (4 x Pt-Elektrode; 4 x Au-Elektrode) bei 250°C sowie 350°C aufgetragen.

Gezeigt wird die Antwort auf vier verschiedene aufeinanderfolgende Pulse steigender Konzentration von CO und H₂ in trockener und feuchter synthetischer Luft. Wie zu erwarten, zeigen sowohl die Sensoren mit Platin Elektroden als auch die Gold Elektroden einen Rückgang des Grundwiderstands R₀ um die gleiche Größenordnung bei einem Anstieg von trockener Luft auf 50% relative Feuchte durch die Ausbildung von Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche und die dadurch verbundene Reduzierung der freien Ladungsträger. Ansprech- und Regenerationszeiten beider Sensortypen sind annähernd gleich, somit konnte bezüglich des Antwortverhaltens keine direkte Abhängigkeit des Elektrodenmaterials gefunden werden. Beide Sensortypen zeigen im Verlauf der Messung eine hohe Stabilität von R₀ über die Zeit, es sind keine Drift-Phänomene zu erkennen.

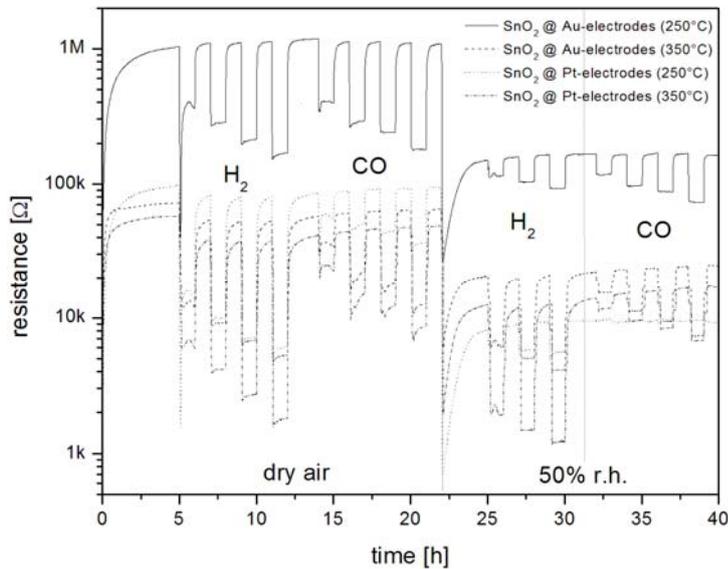


Bild 1 DC-Messung in trockener & feuchter Luft (30-50[nur in trockener Luft]-100-200 ppm H₂ & 25-75-125-250 ppm CO

Sensoren. Während sich die Grundwiderstände R₀ bei 250°C für beide Materialien erheblich unterscheiden – die Gold Elektroden unterstützten Sensoren zeigen hier einen um eine Größenordnung höheren Wert für R₀ an - nähert sich R₀ beider Typen bei 350° an.

In **Bild 2** sind die Grundwiderstände in trockener Luft zu Beginn jeder Messung gegen die Temperatur aufgetragen. Es zeigt zwei aufeinanderfolgende Messreihen, bei welchen jeweils eine Messung bei 250°C und eine weitere bei 350°C Arbeitstemperatur der Sensoren durchgeführt wurden. Bei den gemessenen Sensoren mit Platin-Elektroden ist eine erhöhte Temperaturstabilität des Ausgangswiderstands gegeben. Auch die Reversibilität des Ausgangswiderstands bei verschiedenen Temperaturen konnte über wiederholte Messungen bestätigt werden. Im Falle von Gold Elektroden kann der ursprüngliche Ausgangswert von R₀ in einem zweiten Messzyklus nicht mehr erreicht werden. Capone et al. beschreibt eine temperaturabhängige Diffusion des Elektrodenmaterials im Falle von Gold in die sensitive Schicht [5]. Phänomene dieser Art können den Leitwert des Sensors maßgeblich beeinflussen und sind möglicherweise eine Erklärung für die geringere Stabilität und Reversibilität von R₀ des Sensors mit Gold Elektroden über bestimmte Temperaturbereiche.

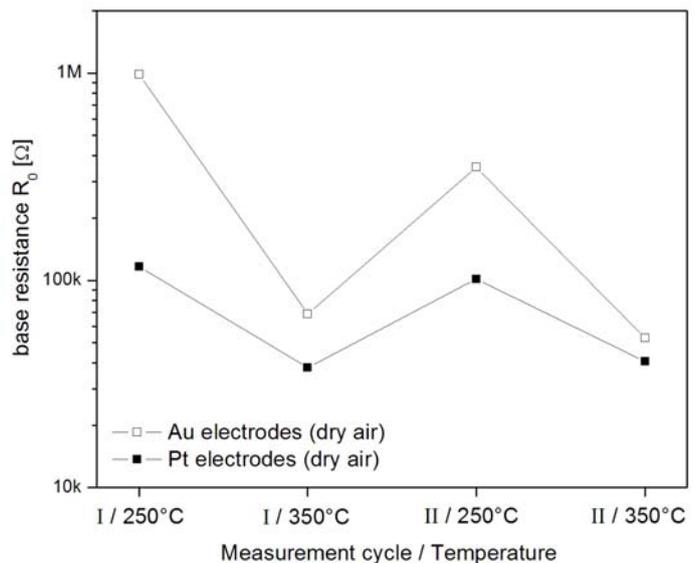


Bild 2 Grundwiderstand R₀ (in trockener Luft) in Abhängigkeit zur Temperatur

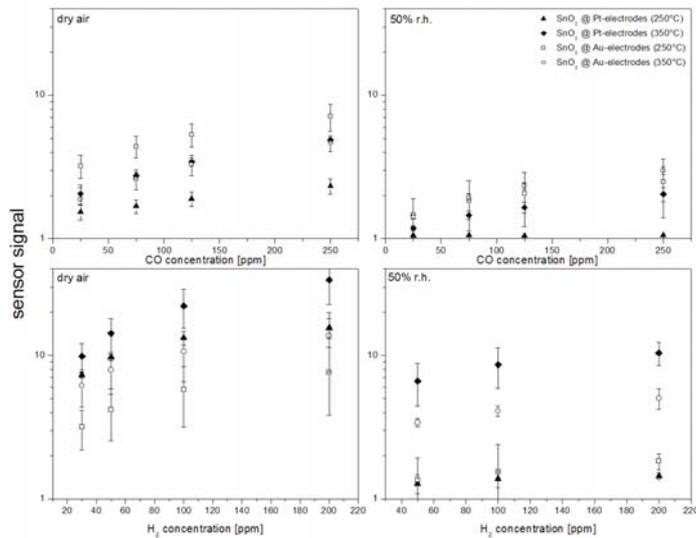


Bild 3 Sensorsignale (R_0/R) gegen die Konzentration für a) CO in trockener Luft b) CO in 50% r.h. c) H_2 in trockener Luft d) H_2 in 50% r.h.

höchsten Signalen. Eine Anpassung nach dem Potenzgesetz ($y = a \cdot x^b$) liefert eine deutliche Tendenz (**Tafel 1**) bezüglich der Sensitivität, wonach für die Detektion von Kohlenmonoxid Sensoren mit Gold Elektroden die besseren Parameter liefern, im Falle von Wasserstoff die Platin Elektroden unterstützten Sensoren.

Tafel 1 Anpassung des Sensorsignals (Potenz Gesetz)

$y = a \cdot x^b$	a	b
CO (dry air)		
Pt 250°C	0,7810	0,1912
Au 250°C	0,9537	0,3609
Pt 350°C	0,4952	0,4096
Au 350°C	0,4397	0,4229
CO (50% r.h.)		
Pt 250°C	1,0508	0,0003
Au 250°C	0,6750	0,2341
Pt 350°C	0,5172	0,2455
Au 350°C	0,4731	0,3326
H2 (dry air)		
Pt 250°C	2,2343	0,3718
Au 250°C	0,7164	0,4483
Pt 350°C	1,2344	0,6234
Au 350°C	1,5720	0,4111
H2 (50% r.h.)		
Pt 250°C	0,9265	0,0844
Au 250°C	0,5676	0,2203
Pt 350°C	1,9400	0,3187
Au 350°C	1,1151	0,2841

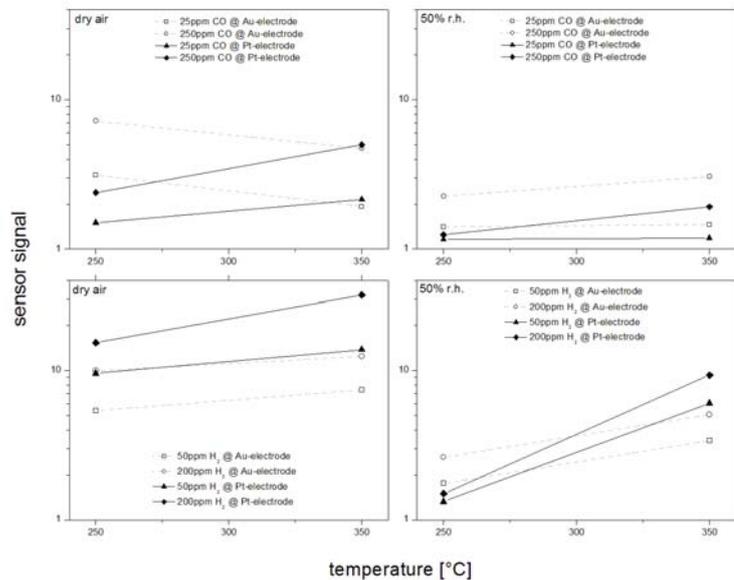


Bild 4 Sensorsignale (R_0/R) gegen die Temperatur für a) CO in trockener Luft b) CO in 50% r.h. c) H_2 in trockener Luft d) H_2 in 50% r.h.

Setzt man das Sensorsignal in Bezug zur Arbeitstemperatur (**Bild 4**) ist zu erkennen, dass für Wasserstoff in trockener und feuchter Luft das Sensorsignal für jeden Elektrodentyp mit der Temperatur steigt. Für

In **Bild 3** werden die Sensorsignale R/R_0 entsprechend ihrer Arbeitstemperatur sowie dem gewählten Elektrodenmaterial gegen die Gaskonzentration dargestellt. Für CO in trockener Luft liefern die Sensoren mit Gold Elektroden bei 250°C das höchste Signal, während bei 350°C keine Materialabhängigkeit zu erkennen ist – beide Sensortypen folgen hier demselben Trend bei annähernd gleichen Werten. Betrachtet man die Werte für Kohlenmonoxid in 50% relativer Feuchte, so zeigen Sensoren mit Platin Elektroden verschwindend geringe Signale, wohingegen Sensoren mit Gold Elektroden eine deutlich höhere Sensitivität aufzeigen, was zu einem deutlich höheren Signal führt. Bei Wasserstoff in trockener Luft geben die Sensoren mit Platin Elektroden die besten Antworten. Auch bei 50% r.h. führen die Sensoren mit Platin Elektroden zu den

Kohlenmonoxid in trockener Luft nimmt das Signal bei Platin Elektroden mit der Temperatur zu, bei Gold Elektroden jedoch wurde ein abnehmendes Signal mit zunehmender Temperatur gemessen.

Zusammenfassung

Bei den gemessenen SnO₂ Sensoren mit verschiedenem Elektrodenmaterial wurde in erster Linie aufgezeigt, dass Platin Elektroden mehr Stabilität bezüglich Temperaturänderungen aufweisen, während Änderungen der relativen Feuchte beide Typen gleichermaßen beeinflussen. Für die Sensorsignale konnten je nach Gas Typ Präferenzen bezüglich des Elektrodenmaterials ausgemacht werden (SS[CO]: Au>Pt ; SS[H₂]: Pt>Au). Speziell für CO in trockener Luft, welches normal infinitesimale Signale für undotiertes SnO₂ mit Pt Elektroden zeigt, kann durch eine geeignete Wahl des Elektrodenmaterials und der Temperatur die Sensoreigenschaften verbessert werden.

Ausblick

Da mit dem Elektrodenmaterial ein Parameter mit starkem Einfluss auf das Sensor Verhalten vorliegt, ist ein tieferes Verständnis dieser Beeinflussung unerlässlich um die dadurch einhergehenden Optimierungsoptionen durch einen weiteren Freiheitsgrad voll auszuschöpfen. Die statistische Betrachtung soll ein Grundverständnis liefern, um über gezielte Operando-Messungen die chemischen Aspekte zu begreifen.

Literatur

- [1] S. Saukko, V. Lantto; Influence of electrode material on properties of SnO₂-based gas sensor; Thin Solid Films 436 (2003); S. 137–140
- [2] U. Jain, A.H. Harker, A.M. Stoneham & D.E. Williams; Effect of electrode geometry on sensor response; Sensors and Actuators B 2 (1990); S. 111–114
- [3] N. Barsan, U. Weimar; Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors; Journal of Electroceramics 7 (2001); S. 143–167
- [4] J. Kappler; Charakterisierung von SnO₂-Hochleistungsgassensoren für die CO Detektion durch in situ Methoden; Dissertation (2001); Eberhard-Karls-Universität Tübingen
- [5] S. Capone, P. Siciliano, F. Quaranta, R. Rella, M. Epifani, L. Vasanelli; Moisture influence and geometry effect of Au and Pt electrodes on CO sensing response of SnO₂ microsensors based on sol-gel thin film; Sensors and Actuators B 77 (2001); S. 503-511