

Universität der Bundeswehr München
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Einsatz von Metalloxiden in Gas-Sensoren

Dissertation von

Markus M. Burgmair

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr.-Ing. H. Baumgärtner
1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Meixner

Tag der Prüfung: 12. September 2003

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad: Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Neubiberg, den 1. Dezember 2003

Der Druck dieser Arbeit wurde durch Haushaltsmittel der Universität der
Bundeswehr München gefördert.

Um besser sehen zu können, genügt oft schon ein Wechsel der Blickrichtung

Antoine de Saint-Exupéry

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Einleitung	5
1 Theorie und Grundlagen	9
1.1 Einführung Metalloxide	9
1.1.1 Wichtige Eigenschaften der Metalloxide	9
1.1.2 Adsorption an Oberflächen	11
1.1.3 Adsorptionsisotherme	13
1.1.4 Elektronentheorie der Adsorption für Halbleiter-Gassensoren .	13
1.1.5 Adsorption an realen Oberflächen	16
1.1.6 Wasseradsorption	17
1.2 Verwendete Transducer-Prinzipien zur Gasdetektion	19
1.2.1 Anforderung an Transducer und Sensoren	20
1.2.2 Austrittsarbeit	23
1.2.3 Leitfähigkeit	26
1.2.4 Innerer Fotoeffekt	28
1.3 Realisierung der Transducer	34
1.3.1 Realisierung der IDKs	34
1.3.2 Realisierung der Kelvin-Sonde	36
1.3.3 Realisierung des GasFETs mit Luftlücke als Hybrid Suspended Gate FET	38
1.3.4 Realisierung des GasFETs mit Luftlücke als Floating Gate FET	42
1.3.5 Realisierung des FotoFETs	46
1.3.6 Kompensation der Störgrößen Temperatur und Feuchte beim GasFET	48

2	Eigenschaften, Herstellung und Charakterisierung der Metalloxide	51
2.1	Allgemein	51
2.2	Cobaltoxid	52
2.2.1	Eigenschaften	52
2.2.2	Präparation und Herstellung	54
2.2.3	Charakterisierung	56
2.3	Chrom-Titanoxid (CTO)	59
2.3.1	Eigenschaften	59
2.3.2	Präparation und Herstellung	60
2.3.3	Charakterisierung	61
2.4	Indium-Zinnoxid (ITO)	61
2.4.1	Eigenschaften	61
2.4.2	Präparation und Herstellung	63
2.4.3	Charakterisierung	64
3	Messaufbau und Durchführung	67
3.1	Leitfähigkeitsstrukturen	67
3.2	Aufbau des Kelvin-Sonden-Messplatzes	69
3.3	Experimenteller Aufbau des HSGFETs	72
3.4	FotoFET mit ITO-Gate	76
3.4.1	Herstellung und Charakterisierung des ITO-FETs	76
3.4.2	Sensitive Schicht	80
3.4.3	Sensoraufbau	81
3.5	Aufbau und Betrieb des Gasmessplatzes	81
3.5.1	Messplatz-Aufbau	81
3.5.2	Betrieb und Durchführung	83
4	Auswertung, Referenzierung und Verbesserung des SGFETs	87
4.1	Guard-Ring	87
4.1.1	Kritische Anmerkungen zum elektroadsorptiven Effekt	87
4.1.2	Reduzierung der feuchteinduzierten Drift	90
4.1.3	Elektrochemie am Guard-Ring?	95
4.2	Einfluss der Si_3N_4 -Oberfläche auf die Funktion des SGFETs	96
4.3	Referenz-FET	100
4.4	Auswertelektronik	102
4.5	Resümee und Ausblick	104

5 Gasmessung mit Metalloxiden	107
5.1 Elektrische Messungen an Cobaltoxid	107
5.1.1 Durchführung: Gase, Temperaturen, Feuchte	107
5.1.2 Ergebnisse und Diskussion	108
5.2 Elektrische Messungen an CTO	114
5.2.1 Durchführung: Gase, Temperaturen, Feuchte	114
5.2.2 Ergebnisse und Diskussion	114
5.3 Optische Messungen am ITO-FET	121
5.3.1 Durchführung	121
5.3.2 Ergebnisse und Diskussion	121
5.4 Resümee und Ausblick	123
A Temperaturabhängigkeit des GasFETs	125
B MAK-Werte	129
Abbildungsverzeichnis	131
Tabellenverzeichnis	137
Literaturverzeichnis	139
Publikationen	147
Danksagung	149

Zusammenfassung

Diese Arbeit zeigt einen kleinen Ausschnitt des Einsatzspektrums von Metalloxiden. Sie beleuchtet zum einen die Eigenschaften von Cobaltoxid und Chrom-Titanoxid (CTO) als gasempfindliche Schichten in Austrittsarbeits- und Leitfähigkeitstransducern. Zum anderen zeigt sie, wie das sehr gut leitfähige und transparente Indium-Zinnoxid (ITO) als Gate in einem FotoFET zu einem optischen Gassensor integriert werden kann, der die Schwankungen der Lichtintensität in ein elektrisches Signal umwandelt, das vom FET sofort verstärkt wird.

Die Austrittsarbeitsmessungen ($\Delta\Phi$) erfolgte mit einer Kelvin-Sonde oder einem GasFET in Ausführung als Hybrid Suspended Gate FET (HSGFET). Für die Leitfähigkeitsmessungen ($\Delta\sigma$) diente eine Struktur aus zwei kammartig angeordneten Platin-Elektroden, sog. Interdigitalkontakte (IDK), auf einem oxidierten Silizium-Wafer.

Cobaltoxid (100 bis 400 *nm*) konnte in seinen zwei Modifikationen CoO und Co₃O₄ hergestellt und charakterisiert werden. Die Oberfläche des Cobaltmonoxid wird an Luft offensichtlich weiter aufoxidiert zu Co₃O₄, denn Kelvin-Sonden-Messungen konnten keinen Unterschied zwischen beiden Oxiden bei Beaufschlagung mit verschiedenen Gasen feststellen. $\Delta\Phi$ -Messungen an Co₃O₄ bei Temperaturen bis 130 °C zeigen eine hohe Empfindlichkeit des Co₃O₄ auf NO₂ und NH₃. Diese Selektivität ist bei den $\Delta\sigma$ -Messungen ab 260 °C bis 460 °C nicht mehr zu beobachten. Bemerkenswert ist, dass Wasserstoff positive $\Delta\Phi$ -Signale am Co₃O₄ verursachte, wofür keine Erklärung gefunden werden konnte. Im Gegensatz dazu erfolgte die Änderung der Leitfähigkeit in die richtige Richtung. Sie wurde geringer, wie für die starke Chemisorption eines reduzierenden Gases (Elektronen-Donator) auf einem *p*-leitenden Oxid zu erwarten ist. Auffallend ist auch die sehr geringe Empfindlichkeit des Co₃O₄-IDK auf Methan bei 260 °C. Erst bei höheren Temperaturen ist eine stärkere Leitfähigkeitsänderung festzustellen.

Am Co₃O₄ kann auch das oberflächenselektive Prinzip der $\Delta\Phi$ -Messung beobachtet werden. Ammoniak führt zu einer Verschiebung der Basislinie, die mit einer irreversiblen Reaktion mit dem Oxid erklärt werden kann. $\Delta\Phi$ -Messungen zeigen diesen Effekt schon bei gemäßigten Temperaturen um und unter 100 °C, während dies bei den $\Delta\sigma$ -Messungen erst bei Temperaturen über 300 °C auftritt. Denn die NH₃-Moleküle müssen erst entlang der Korngrenzen in das Innere des Oxids diffundieren und dort an den Kornoberflächen adsorbieren, um ein $\Delta\sigma$ zu verursachen. Da diese Diffusion thermisch angeregt wird, tritt sie erst bei höheren Temperaturen merklich auf. Die Reaktion des NH₃ an der äußeren Oberfläche erfolgt schon bei gemäßigten

Temperaturen und kann somit in $\Delta\Phi$ -Messungen beobachtet werden.

Chrom-Titanoxid (350 nm) besticht in $\Delta\Phi$ -Messungen durch seine schnelle Adsorption und Desorption von Ammoniak bei Umgebungstemperaturen. Die t_{90} -Zeiten liegen bei unter 240 sek. Kelvin-Sonden- und HSGFET-Messungen zeigen vergleichbare Ergebnisse. Die Selektivität zu NO_2 ist groß bei niedrigen Temperaturen. Erst bei 130 °C verursacht NO_2 große Signale ($\Delta\Phi > +160 \text{ mV}$). Bemerkenswert ist der negative Temperaturkoeffizient für die Ammoniak-Adsorption: $\Delta\Phi$ wird mit zunehmender Temperatur kleiner. Zwei Erklärungen wurden angeführt. Entweder verursacht Temperaturerhöhung eine verstärkte Desorption der physisorbierten NH_3 -Moleküle, oder sie lässt die physisorbierten H_2O -Moleküle von der Oberfläche des CTO verdampfen, so dass Ammoniak nicht mehr mit ihnen reagieren kann.

Um die Tauglichkeit des FotoFETs als Gassensor zu testen, wurde als sensitive Schicht durchsichtiges Polyvinylpyrrolidon (PVP) verwendet, in das feuchteempfindliches Cobalt(II)chlorid eingebettet war. Feuchtwechsel verursachte eine Farbänderung bei $\lambda = 670 \text{ nm}$, so dass Rotlicht auf dem Weg durch die Schicht zum FotoFET stärker oder schwächer absorbiert wurde. Änderungen des Drain-Source-Stroms von fast 7 μA bei einem Signal-Rausch-Verhältnis $S/N = 650$ wurden auf Anhub gemessen, obwohl weder die sensitive Schicht stabil und optimiert, die Reflektion der ITO-Schicht minimiert und der FotoFET für optische Messungen ausgelegt war. Da auch das ITO-Gate auf Feuchte und vermutlich auf Gase reagiert, musste der FotoFET luftdicht verkapselt werden. Ein Fenster sorgte dafür, dass Licht in den FotoFET gelangen konnte. Da eine Schattenmaske noch nicht realisiert werden konnte, generierte Licht nicht nur im Kanalbereich des FETs, sondern auch in den pn -Gebieten Ladungsträger, die das Strom-Signal überlagerten. Außerdem erzeugte die großflächige ITO-Abscheidung auf dem FET einen parasitären Transistor, der es unmöglich machte, das erwartete lineare optische Ansprechverhalten im Unterschwellbereich der FET-Kennlinie zu beobachten. Die nächsten Schritte müssen deshalb dahin gehen, die Störeinflüsse zu beseitigen, um dieses lineare Verhalten zu realisieren, aber auch weitere gasempfindliche Materialien für den FotoFET zu evaluieren.

Die Auswirkung von Feuchte auf den HSGFET wurde untersucht. Ein Modell wurde entwickelt, das diesen Effekt beschreibt und auch für den Floating Gate FET (FGFET) halten sollte. Feuchte führt zur Adsorption von Wasser auf der Oberfläche des FETs und zur Ausbildung eines Wasserfilms, der den Ladungstransport ermöglicht. Insbesondere können Ladungsträger in den ladungs- und potentialempfindlichen Bereich des FETs wandern, der beim HSGFET über dem Kanal und beim FGFET im kapazitiven Spannungsteiler liegt. Signaldrift ist die Folge. Es konnte gezeigt werden, dass hohe Betriebstemperaturen diese Signaldrift unterdrücken, weil die Ladungen mangels Wassers immobilisiert wurden. Bei Umgebungstemperatur war es möglich, diesen Ladungstransport mit dem Guard-Ring zu kontrollieren und sogar den FET zu steuern. Insbesondere wurde mit dem Guard-Ring dieser Transport minimiert und somit die Basislinie des Signals stabilisiert. Auch die ersten Anzeichen für elektrochemische Prozesse am Guard-Ring wurden beobachtet.

Um den oben erwähnten Ladungstransport in feuchter Umgebung zu unterdrücken, wird deshalb empfohlen, die Luftlücke potentialfrei zu halten. Das heißt, dass Gate und Guard-Ring permanent, auch bei ausgeschaltetem FET, auf Masse (0 V) gehalten werden sollten. Um anfängliche Ladungsdifferenzen innerhalb der Luftlücke auszugleichen und sämtliche Oberflächen auf gleiches Potential zu bringen, kann der feuchteinduzierte Ladungstransport zur Initialisierung bzw. Anfangskonditionierung des Sensors benutzt werden.

Die Isolationsschicht des FETs aus Si_3N_4 , die als Referenz-Oberfläche für die $\Delta\Phi$ -Messung fungiert, ist keineswegs inert auf Feuchte und andere Gase, sondern verursacht selbst eine Austrittsarbeitsänderung, allerdings mit entgegengesetztem Vorzeichen. Mit Hilfe eines zweiten FETs, der bis auf das fehlende Gate baugleich zum HSGFET war, konnten diese Beiträge gemessen werden. Eine Auswerteschaltung für zwei FETs wurde vorgestellt, mit dem diese Beiträge kompensiert wurden.

Ein Modell wurde entwickelt, das den Einfluss der Temperatur auf die Kennlinie des GasFETs beschreibt. Insbesondere wird die Existenz eines isothermen Arbeitspunkts deutlich, in dem der Temperaturgang des FETs minimal ist. Allerdings kann dieser Punkt beim HSGFET in Spannungsbereichen von über 100 V liegen, wie Extrapolationen zeigten. Für praxisnahe Anwendungen ist aber ein Arbeitspunkt um 0 V wünschenswert.

Mit dem FGFET steht ein GasFET-Typ zur Verfügung, der auf Grund seiner größeren Zahl an Anschlüssen und leichter zu realisierenden hohen Transducer-Empfindlichkeit es ermöglicht, ihn gleichzeitig im isothermen Punkt zu betreiben und die Luftlücke potentialfrei zu halten.

Einleitung

Ein Sensor ist im weiteren Sinn ein System, das mittels eines Messwandlers (Transducers) eine physikalische oder chemische Messgröße in ein elektrisches Signal umwandeln, das von einer Elektronik erfasst, verstärkt und eventuell digitalisiert wird, damit es von einem Algorithmus ausgewertet werden kann. Im engeren Sinn steht dieser Begriff für den Transducer selbst.

Metalloxide sind ein beliebter Werkstoff und haben seit jeher ein breites Anwendungsspektrum: als Farb- und Zuschlagsstoff in der Keramik- und Glasindustrie, zur Veredelung von metallischen und nichtmetallischen Oberflächen, zur optischen Vergütung von Fensterglas, Spiegeln und Linsen, als Katalysatoren in der großchemischen Produktion, um nur einige zu nennen. Sie sind auch heute Gegenstand intensiver Forschung und Weiterentwicklung: z.B. Hochtemperatursupraleiter auf Kupferoxid-Basis, Lambda-Sonden zur Katalysator-Regelung in Automobilen, alternative Gate-Dielektrika für Feldeffekt-Transistoren und transparente Elektroden in der Optoelektronik und Bildschirmtechnik.

Manche Oxide sind elektrisch leitfähig und gleichzeitig im sichtbaren Wellenlängenbereich durchsichtig. Man ordnet sie der Klasse der Leitfähigen Gläser zu (engl. *Transparent Conductive Oxide* TCO). Andere Oxide zeigen eine Gasempfindlichkeit, die sich durch Leitfähigkeits- und Austrittsarbeitsmessung quantifizieren lässt.

Seit den 60er und 70er Jahren des 20. Jahrhunderts gibt es kommerzielle Gassensoren auf Metalloxydbasis, die Spurengase detektieren können, indem sie Leitfähigkeitsänderungen messen. Ihr Energieverbrauch ist relativ groß, da das Metalloxyd auf mehrere hundert Grad Celsius geheizt wird. Zum einen sind diese Temperaturen nötig, um eine Leitfähigkeit einzustellen, die vom Transducer erfasst und in ein rauscharmes elektrisches Signal umgewandelt werden kann, zum anderen weil gasinduzierte Effekte und Reaktionen dann erst auftreten oder schnell genug sind.

Seither werden Anstrengungen unternommen die Betriebstemperatur zu senken, indem das gassensitive Metalloxyd poröser gemacht und durch Dotierung mit katalytischen Metallen oder anderen Metalloxiden chemisch modifiziert wird. Die Temperatur kann jedoch nicht beliebig gesenkt werden, da die Diffusion der Gasmoleküle entlang der Korngrenzen in das Innere des Metalloxyds und die chemischen Reaktionen an der äußeren und inneren Oberfläche zu langsam oder irreversibel werden. Eine andere Stoßrichtung geht daher in die Verbesserung zu Transducern mit geringerem Energieverbrauch oder in die Entwicklung neuartiger Messwandler.

Potentialmessungen erschließen den unteren Bereich bis zur Umgebungstemperatur, weil sie (auch) die äußere Oberfläche und damit sämtliche an ihr ablaufenden Adsorptionsprozesse erfassen. Mit der Kelvinsonde und den beiden GasFET-Typen Hybrid Suspended Gate FET (HSGFET) und Floating Gate FET (FGFET) stehen Transducer zur Verfügung, mit denen sich Änderungen der Austrittsarbeit an Oberflächen messen lassen. Die GasFETs zeigen jedoch bei Hochfeuchte Drift-Phänomene, die bis dato nicht erklärt werden konnten, so dass spezielle Stabilisierungsmaßnahmen erforderlich sind.

Optische Transducer erlauben die Messung von gas- oder feuchteinduzierten Farbänderungen, wie sie bei vielen organischen und Komplex-Verbindungen zu beobachten sind. Mit einem Fotodetektor kann die Änderung der Lichtintensität bei Durchgang durch das sensitive Material gemessen werden. Ein FET als Fotodetektor bietet neben der eigentlichen Messung als Vorteil die gleichzeitige rauscharme Signalverstärkung. Wesentlich ist die verlustarme Einkopplung des Lichts durch ein transparentes Gate in den fotoaktiven Bereich. Hier bietet sich der Einsatz eines TCO an.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den drei Metalloxiden Cobaltoxid, Chrom-Titanoxid und Indium-Zinnoxid, mit ihren Eigenschaften und damit, wie sich mit ihnen Sensoren zur Gasetektion bauen lassen und welche Fähigkeiten diese haben.

Kapitel 1 gibt einen kurzen Überblick über wichtige Eigenschaften der Metalloxide und erarbeitet die Grundlagen für Gasadsorptionsphänomene bei halbleitenden Metalloxiden. Insbesondere wird auf die Auswirkung der Gasadsorption auf Leitfähigkeit und Austrittsarbeit eingegangen. Es folgen Definitionen und Anforderungen, denen Sensoren genügen müssen. Anschließend werden drei Messwandler-Prinzipien vorgestellt, die auf einer Leitfähigkeits-, Potential- und Lichtabsorptionsmessung beruhen. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit der Beschreibung des Funktionsprinzips der entsprechenden Transducerausführungen für Interdigitalkontakte (IDK), Kelvin-Sonde, HSGFET, FGFET und FotoFET. Für die beiden GasFET-Varianten wird ein Modell entwickelt, das beschreibt, wie Austrittsarbeitsänderungen an sensitiver Schicht und ihr gegenüberliegender Oberfläche die elektrischen Eigenschaften des Transistors beeinflussen.

Kapitel 2 beschreibt die Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Metalloxide Cobaltoxid, Chrom-Titanoxid (CTO) und Indium-Zinnoxid (ITO). Die Methoden und Prozesse der Präparation und Herstellung werden dargelegt. Schließlich folgt die Charakterisierung der hergestellten Metalloxide.

In Kapitel 3 wird die Herstellung und Funktion der einzelnen Messwandler (IDK, Kelvin-Sonde, HSGFET) beschrieben und charakterisiert. Erklärt werden Aufbau und Fähigkeiten des Gasmessplatzes, mit dem die Sensoren vermessen werden, und die Versuchsbedingungen für die durchgeführten Gasbeaufschlagungen.

In Kapitel 4 wird am Beispiel des HSGFETs gezeigt, unter welchen Bedingungen Feuchte Signal-Drift verursacht. Die kompensierende Wirkung des Guard-Rings bei Hochfeuchte wird erklärt und von ersten Anzeichen elektrochemischer Prozesse an diesem Ring wird berichtet. Präsentiert wird die erste systematische Untersuchung über die Signal-Beiträge der Gasreaktionen am Passivierungsnitrid des HSGFETs.

Die Wirksamkeit der Kompensation dieser Beiträge aber auch der Temperaturdrift durch einen zweiten FET (RefFET) wird demonstriert. Abschließend werden verschiedene Konzepte einer Auswerteschaltung mit RefFET durchleuchtet.

Kapitel 5 präsentiert und diskutiert die Ergebnisse der Gas- und Feuchte-Messungen mit den Sensoren, die aus der Verheiratung der Metalloxide mit den Messwandlern hervorgegangen sind. Wie gut erfüllen die angefertigten Sensoren die an sie gerichteten Anforderungen?

Kapitel 1

Theorie und Grundlagen

1.1 Einführung Metalloxide

1.1.1 Wichtige Eigenschaften der Metalloxide

Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit σ der binären und ternären Metalloxide kann in weitem Bereich schwanken zwischen isolierend ($< 10^{-9} (\Omega cm)^{-1}$) über halbleitend bis fast metallisch leitend ($10^4 (\Omega cm)^{-1}$). Der Grund für diese große Spannbreite liegt zum einen in der großen Schwankungsbreite der Energiebandlücke, zum anderen darin, dass ihre Zusammensetzung häufig nicht stöchiometrisch ist, was zu einer hohen Defektdichte führt. Diese Defekte besitzen ein gewisse Mobilität, die mit der Temperatur zunimmt. Sie können aber auch als Donatoren bzw. Akzeptoren für Elektronen oder Löcher fungieren und sind deshalb neutral oder geladen [1].

Defekte können z.B. Vakanzen im Gitterkristall sein. Die häufigsten Vakanzen in einem binären Metalloxid sind Sauerstoffvakanzen, so dass ein Überschuss an Metallatomen herrscht. Geben die Metallatome ihre Elektronen ab, dann stehen diese im Kristall als freie Ladungsträger zur Verfügung. Die Zahl der Sauerstoffvakanzen bestimmt also die Ladungsträgerdichte. Man sagt deshalb, die Sauerstoffvakanzen wirken als Donatoren und machen aus dem Metalloxid einen *n*-Typ-Halbleiter. Analog wirken Metallvakanzen als Akzeptoren und machen aus dem Metalloxid einen *p*-Typ-Halbleiter. Die meisten Metalloxide haben Sauerstoffvakanzen, sind also *n*-Typ-Halbleiter (z.B. SnO_2 , ZnO , In_2O_3). *p*-Typ-Halbleiter sind z.B. NiO , WO_3 , Cr_2O_3 (s. Abschnitt 2.3). Defekte können auch Atome sein, die auf sog. Zwischengitterplätzen sitzen und beweglich sein können. Ihre Beweglichkeit nimmt in der Regel mit der Temperatur zu.

Die elektrische Leitfähigkeit kann wegen dieser Defekte ionische und elektronische Anteile haben. Da nur der elektronische Anteil in die Bestimmung der Hall-Beweglichkeit μ_H eingeht, kann mit der Messung des Hall-Effekts qualitativ und quantitativ zwischen beiden Leitungsmechanismen unterschieden werden. Io-

nische Leitfähigkeit kann verursacht werden durch Ionen auf Zwischengitterplätzen (Frenkel-Mechanismus) oder durch die geladenen Vakanzen im Kristall des Metalloxids (Schottky-Mechanismus). Elektronische Leitfähigkeit wird verursacht durch Elektronen (n -Typ) oder Löcher (p -Typ). Mit zunehmender Temperatur gewinnt die ionische Leitfähigkeit an Dominanz.

Die Leitfähigkeit σ ergibt sich aus Beweglichkeit μ und Konzentration n der Ladungsträger gemäß:

$$\sigma = qn\mu \quad (1.1)$$

wobei q für die Ladung des Ladungsträgers steht. Alle Ladungsträgertypen tragen zur Gesamtleitungsfähigkeit bei:

$$\sigma_{Tot} = en_n\mu_n + en_p\mu_p + Z en_D\mu_D \quad (1.2)$$

wobei die Indizes n , p , D stehen für Elektronen, Löcher und Defekte als Ladungsträgertyp. Z steht für die Ladungszahl des Defektes (0, 1, 2 ...). Es ist zu erwarten, dass die Beweglichkeit der Ionen und Vakanzen bei weitem geringer ist als die der freien Ladungsträger. Für die ionische Leitung heißt das, dass die Defektdichte sehr hoch sein muss, um einen messbaren Beitrag zur Gesamtleitung zu stellen.

Optische Durchlässigkeit

Die hohe Defektdichte in Metalloxiden ist eine notwendige Voraussetzung für deren Leitfähigkeit, obwohl sie meist gleichzeitig einen starken ionischen Bindungscharakter und große Bandlücken haben [1]. Die Bandlückenenergie kann schwanken zwischen 0,8 eV für Co_3O_4 , 3,5 eV für SnO_2 und 4,2 eV für WO_3 . Die große Bandlückenenergie macht die Oxide durchlässig für Licht. Gerade die hohe optische Transmission gepaart mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit macht z.B. aus n -leitendem Indium-Zinnoxid (ITO) ein begehrtes Material in der Optoelektronik [46].

Sonstige Eigenschaften

Neben den oben erwähnten Eigenschaften spielen hohe chemische Stabilität (z.B. SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), große Härte (z.B. Cr_2O_3), hohe Dielektrizitätskonstanten (z.B. Perowskite¹) für bestimmte Anwendungen eine Rolle. Bei vielen halbleitenden Metalloxiden beschreibt die Energieband-Theorie gut die elektrischen Eigenschaften. Gerade bei den Oxiden der Übergangsmetalle jedoch spielen die d -Orbitale eine große Rolle, so dass die Bandtheorie das Materialverhalten im Detail nur unzureichend beschreiben kann [29].

¹Kristallstruktur ABX_3 , mit Kationen auf zwei verschiedenen Koordinationsplätzen

1.1.2 Adsorption an Oberflächen

Es gibt zwei Klassen der Gasadsorption auf Oberflächen: **Physisorption** und **Chemisorption**. Der Unterschied liegt in der Art und Stärke der Bindung zur Oberfläche.

Physisorption

Physisorption ist eine schwache Adsorption, die gewöhnlich auf Dipol-, van-de Waals-Kräfte und Abbildungswechselwirkungskräfte zwischen Adsorbat und Adsorber-Oberfläche zurückzuführen ist. Das adsorbierende Molekül hat schon ein Dipolmoment oder es wird bei der Annäherung an Oberflächenatome ein Dipolmoment induziert. Im zweiten Fall ist es abhängig vom Unterschied der Elektronegativitäten zwischen dem Adsorbat und den Oberflächenatomen [12]). Typische Bindungsenergien liegen bei $\Delta H_{Phys} = 0,1 \dots 0,2 \text{ eV}$ (9,6 bis 18,2 kJ/mol^{-1}) [3]. Die Energie kann als Funktion des Abstands d zwischen Adsorbat und Oberfläche angegeben werden in der Lenard-Jones-Darstellung Abbildung 1.1 (a). Bei $d = \infty$ ist die Energie Null. Die Dipol-Dipolwechselwirkung führt zu einem Minimum der Energie beim Abstand d_{Phys} . Die Physisorption mit seinen kleinen Adsorptionsenthalpien ΔH_{Phys} ist charakterisiert durch einen hohen Grad der Oberflächenbedeckung θ bei niedrigen Temperaturen und geringer Bedeckung θ bei hohen Temperaturen [3].

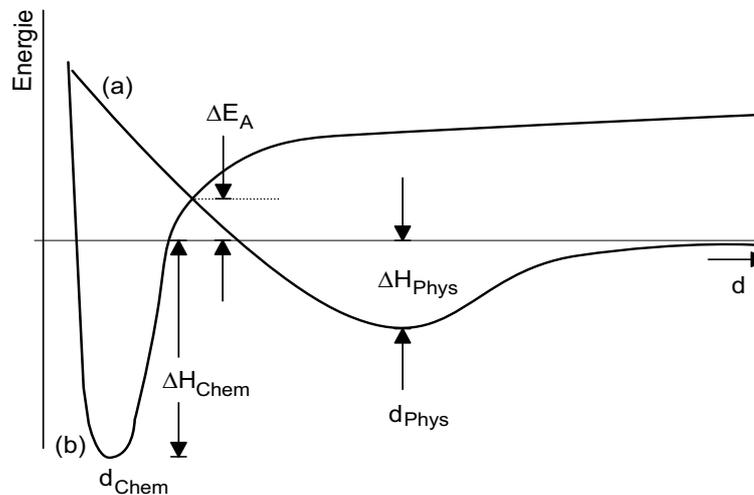


Abbildung 1.1: Lenard-Jones-Modell der Physisorption und Chemisorption; (a) Physisorption eines Moleküls, (b) Chemisorption: bei $d = \infty$ reicht Energie zur Dissoziation des Moleküls.

Physisorption ist die dominierende Gas-Festkörper-Wechselwirkung im Temperaturbereich 100 K bis RT. Die geometrische Struktur und die elektronischen Eigenschaften der freien Gasteilchen und der Festkörperoberfläche bleiben im Wesentlichen erhalten. Das Adsorbat kann dann quantenmechanisch als Störung der Oberflächenzustände beschrieben werden.

Chemisorption

Chemisorption ist die chemische Bindung der Adsorbatmoleküle an die Atome der Adsorbent-Oberfläche durch mindestens einen Überlapp der entsprechenden Wellenfunktionen. Meist liegt das Gasmolekül im Adsorbat nicht mehr in der ursprünglichen, sondern einer dissoziierten Form vor. Abbildung 1.1 (b) zeigt die entsprechende Lennard-Jones Darstellung. Das Adsorbat hat nun selbst bei $d = \infty$ eine von Null verschiedene Energie, die der chemischen Veränderung durch die Adsorption Rechnung trägt. Das Potentialminimum liegt mit d_{Chem} näher an der Oberfläche als bei der Physisorption. Auch die Enthalpie der Chemisorption ΔH_{Chem} ist meist größer als bei der Physisorption. Die Enthalpie kann stark variieren je nach Adsorbat und Adsorbens zwischen $\Delta H = 0,43 \text{ eV}$ für N_2 auf Ni und $\Delta H = 8,4 \text{ eV}$ für O_2 auf W (gemessen im Vakuum [4]).

Chemisorption führt zu drastischen Veränderungen in der elektronischen Struktur der Festkörper-Oberfläche und des Ad-Teilchens. Durch den Überlapp der Wellenfunktionen kommt es zu einer Ladungsverschiebung bis hin zu einem kompletten Ladungstransfer zwischen Ad-Teilchen und Adsorbent-Oberfläche. Ebenfalls kann die geometrische Struktur der Oberfläche geändert werden. Die Chemisorption kann nicht mehr in einer Störungsrechnung betrachtet werden. Stattdessen muss Oberfläche und Ad-Teilchen als quantenmechanisches System aufgefasst werden.

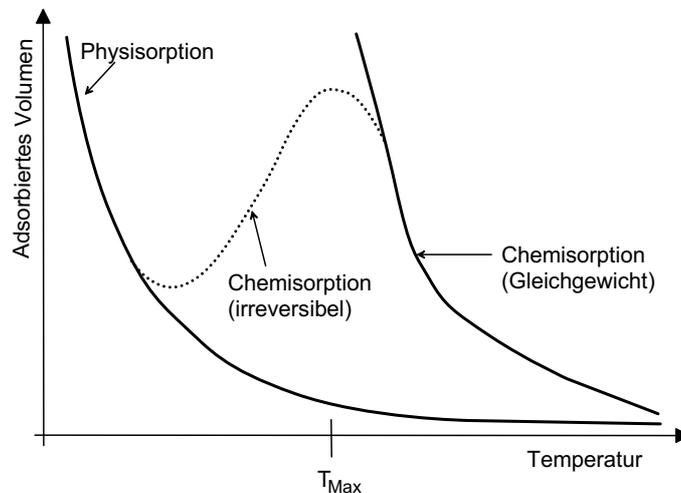


Abbildung 1.2: Typische Adsorptionsisobare

Abbildung 1.2 zeigt schematisch die Temperaturabhängigkeit der Bedeckung für physisorbierte und chemisorbierte Gasteilchen auf Festkörperoberflächen. Der Isobaren-Übergang vom Chemisorptionsast zum Physisorptionsast bei Erniedrigung der Temperatur findet statt, weil wegen der niedrigen Temperatur der Gleichgewichtszustand für Chemisorption langsamer erreicht wird als bei Physisorption. Der Grund ist die Aktivierungsenergie ΔE_A , die aufgewendet werden muss für diesen Übergang.

Aktivierungsenergie ΔE_A und Adsorptionsenthalpie ΔH aus der Lennard-Jones-Darstellung sind keine konstanten Größen, sondern variabel. Beide Größen sind

abhängig von der Bedeckung θ . Meist nimmt ΔH_{Chem} ab und ΔE_A zu mit zunehmendem θ [3]. Der Grund dafür ist in u.a. in der Inhomogenität der Oberfläche zu suchen: Die ersten Teilchen chemisorbieren auf Plätzen mit großem ΔH_{Chem} , die nachfolgenden müssen auf Plätzen mit kleinerem ΔH_{Chem} adsorbieren. Aber auch Verdrängungsreaktionen zwischen verschiedenen Adsorbatteilchen treten auf. Insbesondere die Veränderung der Gleichgewichtsbedeckung mit adsorbiertem Luft-sauerstoff durch neu-adsorbierende Fremdgas-Teilchen ist die Hauptursache für die beobachteten Effekte.

1.1.3 Adsorptionsisotherme

Die Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung θ vom Partialdruck p eines Fremdgases bei konstanter Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die Klassifizierung der Isothermen und des zugrundeliegenden Modells.

Bei ausschließlicher Physisorption lässt sich meist eine Henry-Isotherme beobachten. In den meisten Fällen wird eine Langmuir-Isotherme beobachtet, die typisch ist für Chemisorption. Sie ist charakterisiert durch eine Bedeckung θ maximal bis zu einer Monolage, die auch bei höheren Partialdrücken nicht überschritten wird. Die Ad-Teilchen wechselwirken nicht untereinander.

Anders sieht es bei Wasseradsorption aus (Abschnitt 1.1.6). Hier gibt es oft Mehrschichtadsorption (BET-Isotherme) und Wechselwirkung (Fowler-Isotherme) der Ad-Teilchen untereinander durch Wasserstoffbrückenbindung. Aus der Form der Adsorptionsisotherme lässt sich also eine Aussage treffen über die an der Oberfläche erfolgte Reaktion und den Bedeckungsgrad θ .

1.1.4 Elektronentheorie der Adsorption für Halbleiter-Gassensoren

Die Chemisorption an halbleitenden Metalloxiden wurde erstmals von WOLKENSTEIN beschrieben [1] unter Verwendung der aus der Halbleiterphysik bekannten Definitionen und Modelle (Fermi-Verteilung, Bändermodell, Elektron-/Lochleitung). Ausgehend von Wolkensteins Elektronentheorie der heterogenen Katalyse entwickelte GEISTLINGER eine phänomenologische Elektronentheorie der Chemisorption für halbleitende Metalloxide [5, 6, 7]. Vertieft wurde sie von WINTER, um die Auswirkung elektrischer Felder auf Chemisorption und Oberflächenpotential zu beschreiben [39].

Im Folgenden soll nur qualitativ der Einfluss des chemisorbierten Adsorbats auf das Bulk des halbleitenden Metalloxids beschrieben werden. Ausgangszustand ist eine ideale Oberfläche vor der Adsorption mit einer sehr geringen Dichte an geladenen Oberflächenzuständen, so dass die Energiebänder an der Oberfläche flach sind (Abbildung 1.3 links). Die Chemisorption schafft neue Oberflächenzustände oder verändert die Energie der bestehenden Oberflächenzustände. Diese können, je nach

Bezeichnung	Isotherme	Beschreibung
Henry-Isotherme	$\theta = \beta_1 p$	Spezialfall der Langmuir-Isotherme für kleine Bedeckung $\theta \ll 1$
Freundlich-Isotherme	$\theta = \beta_2 p^\alpha$	
Langmuir-Isotherme	$\theta = \frac{\beta_3 p}{1 + \beta_3 p}$	Lokalisierte Adsorption bis zu einer Monolage ($\theta = 1$), keine Wechselwirkung der Ad-Teilchen
Langmuir-Isotherme mit Dissoziation	$\theta = \frac{\beta_4 \sqrt{p}}{1 + \beta_4 \sqrt{p}}$	Langmuirverhalten mit zusätzlicher Dissoziation bei Adsorption
Brunnauer-Emmett-Teller: BET-Isotherme	$\theta = \frac{\beta_5 p}{(p_0 - p) \left(1 + \frac{p}{p_0} (\beta_5 - 1)\right)}$	Mehrschicht-Adsorption, Kondensation bei $p = p_0$
Fowler-Isotherme	$K \cdot p = \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot \exp(\beta_6 \theta)$	Lokalisierte Adsorption bis zu einer Monolage mit Wechselwirkung der Ad-Teilchen untereinander
Hill-de-Boer-Isotherme	$K \cdot p = \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta} - \beta_7 \theta\right)$	Mobiles 2D-Gas, Molekülgröße und Wechselwirkung werden berücksichtigt

Tabelle 1.1: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen [39, 8].

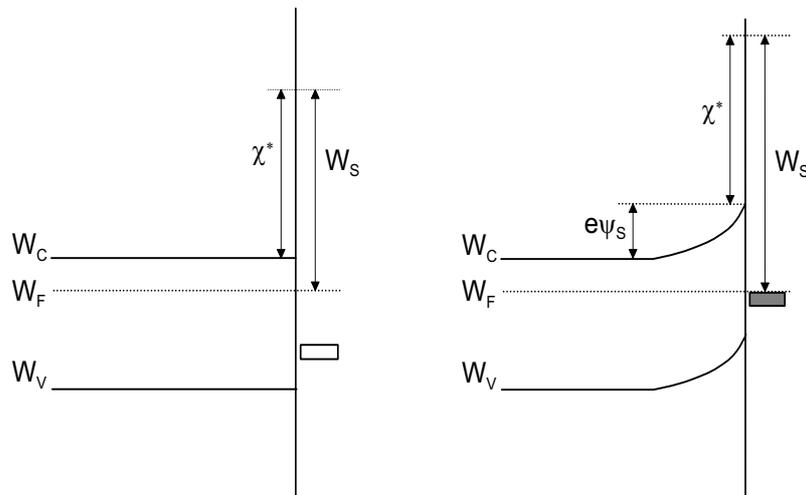
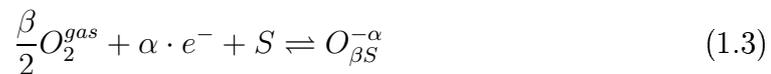


Abbildung 1.3: Änderung der Bandverbiegung vor (links) und nach (rechts) der Chemisorption.

chemisorbierender Gasart und neuer energetischer Lage im Energiebandschema, als Elektronen-Akzeptoren oder Elektronen-Donatoren wirken. In Abbildung 1.3 rechts ist der Fall chemisorbierter Teilchen gezeigt, die als Akzeptoren wirken. Elektronen aus dem Bulk des Halbleiters werden im Oberflächenzustand lokalisiert. Die elektrostatische Abstoßung führt zu einer Verbiegung des Energiebandes nach oben. Es bildet sich eine Raumladungszone, die Austrittsarbeit W_S wird größer. (Bei einem Donator würde umgekehrt das Band nach unten gebogen werden und die Austrittsarbeit W_S kleiner werden.)

Diese Art der Chemisorption, bei der - zusätzlich zur chemischen Bindung mit einem Oberflächenatom - ein Elektronentransfer mit dem Bulk des Materials stattfindet, wird als *starke Chemisorption* oder auch *Ionosorption* bezeichnet.

Eine gut verstandene Chemisorption ist die von Sauerstoff auf Zinn(II)oxid (z.B. [32, 27, 28, 31]). Der erste kommerzielle Gassensor auf Metalloxidbasis bestand aus diesem Material [14]. Daher wird Zinndioxid als Modell für Adsorptionsprozesse an vielen anderen halbleitenden Metalloxiden verwendet. Sauerstoff adsorbiert auf der Oberfläche und bildet je nach Temperatur ein Adsorbat aus stark chemisorbierten $(O_2^-)_{ads}$ bzw. $(O^-)_{ads}$ und $(O^{--})_{ads}$. Der molekulare Typ dominiert unter $150\text{ }^\circ C$, darüber überwiegen die atomaren Varianten [32]. Oberflächendotierungen (z.B. Pt) können diese kritische Temperatur verschieben. Diese zweigleisige Chemisorption wird allgemein so beschrieben:



wobei O_2^{gas} das Sauerstoffmolekül in Gasphase ist, e^- ist ein Elektron, das die Oberfläche erreicht, S ist ein unbesetzter Chemisorptionsplatz, $O_{\beta S}^{-\alpha}$ ist ein chemisorbiertes Sauerstoffteilchen, wobei bedeutet:

- $\alpha = 1$: einfach ionisiert
- $\alpha = 2$: doppelt ionisiert
- $\beta = 1$: atomare Form
- $\beta = 2$: molekulare Form

Je mehr Sauerstoffmoleküle auf der Oberfläche chemisorbieren, desto negativer wird der Chemisorptionsplatz, desto mehr wird das Band an der Oberfläche nach oben gebogen. Da die nötigen Elektronen jedoch aus dem Bulk des n -leitenden Zinn(II)oxids stammen, müssen sie eine immer höher werdende Potentialbarriere überwinden, um zur Oberfläche zu gelangen. Gleichzeitig nimmt der Energieunterschied zwischen Fermi-Niveau und Chemisorptionszustand ab, bis der Zustand energetisch auf Fermi-Niveau liegt. Anders gesagt: Mit zunehmender Sauerstoff-Bedeckung θ nimmt die Chemisorptionsenthalpie ΔH_{Chem} ab und die Aktivierungsenergie ΔE_A zu (Abschnitt 1.1.2).

Da Metalloxid-Gassensoren an Luft betrieben werden, ist deren Oberfläche mit chemisorbiertem Sauerstoff-Teilchen gesättigt. Bei der Adsorption neuer fremder Gas-moleküle können diese auf noch freien Oberflächenzuständen chemisorbieren, was allerdings mangels freier Ladungsträger aus dem Bulk schwierig ist.

Wahrscheinlicher ist, dass die Neuankömmlinge das bestehende Gleichgewicht der chemisorbierten Sauerstoff-Teilchen stören. Dies kann durch eine simple Verdrängungsreaktion erfolgen, falls die neuen Adsorptionsplätze energetisch tiefer liegen als der Sauerstoff und als Akzeptor wirken. Die neuen Adsorptionsplätze werden mit Elektronen gefüllt, das Band wird noch weiter nach oben gebogen, die Austrittsarbeit nimmt zu. Die Sauerstoff-Adsorptionsplätze rutschen über das Fermi-Niveau, so dass sie ihre Elektronen abgeben müssen. Der Sauerstoff ist nur noch schwach chemisorbiert oder gar physisorbiert und kann leicht desorbieren.

Der chemisorbierte Sauerstoff kann auch mit den Fremdgasmolekülen reagieren und die Produkte auf höherenergetischen Adsorptionsplätzen liegen. Dies ist z.B. für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Zinn(II)oxid der Fall. Ein CO-Molekül reagiert mit einem chemisorbierten Sauerstoffzustand $O_{\beta S}^{-\alpha}$ unter Bildung von CO_2 und Freisetzung eines Elektrons [32, 28]. Das produzierte CO_2 -Molekül liegt energetisch über dem Fermipotential und kann deshalb leicht desorbieren. Die Ladung im Oberflächenzustand wird reduziert und damit die Bandverbiegung und die Austrittsarbeit verringert.

Sofern Ionosorption und damit ein Ladungstransfer stattfindet, kann man in diesem Zusammenhang sagen, dass ein oxidierendes Gasmolekül (z.B. NO_2 , O_2 , O_3) als Elektronen-Akzeptor das Energieband an der Oberfläche nach oben biegt, so dass die Austrittsarbeit W_S zunimmt. Ein reduzierendes Gasmolekül (z.B. H_2 , NH_3) als Elektronen-Donator biegt dagegen das Energieband nach unten, so dass die Austrittsarbeit W_S abnimmt.

Ob ein n - oder p -halbleitendes Metalloxid vorliegt, spielt also für das Vorzeichen der Austrittsarbeitsänderung bei Adsorption mit einem oxidierenden (oder reduzierenden) Gas keine Rolle. Der Leitungstyp bestimmt jedoch das Vorzeichen der Leitfähigkeitsänderung. Ein oxidierendes Gas (Elektronen-Akzeptor) reduziert die Zahl der Elektronen in einem n -Leiter (der Widerstand nimmt zu) bzw. erhöht die Zahl der Löcher in einem p -Leiter (der Widerstand nimmt ab). Umgekehrt erhöht ein reduzierendes Gas (Elektronen-Donator) die Elektronen-Zahl in einem n -Leiter (der Widerstand nimmt ab) bzw. reduziert die Löcher-Zahl in einem p -Leiter (der Widerstand nimmt zu).

1.1.5 Adsorption an realen Oberflächen

Die Oberfläche ist eine Imperfektion des Kristalls, selbst dann wenn sie „sauber“ ist. Sauber ist in dem Sinn zu verstehen, dass keine Verunreinigungen oder Adsorbate vorhanden sind. An der Oberfläche ist die Periodizität des Kristalls unterbrochen. Die Quantenmechanik sagt lokalisierte Oberflächenzustände voraus, die oft in der Bandlücke liegen. Diese Zustände wirken als Donatoren und/oder Akzeptoren.

Die meisten halbleitenden Metalloxide sind ionisch. Deshalb haben die Oberflächen-Metallionen die Tendenz Elektronen einzufangen (Akzeptor) und die Oberflächen-Sauerstoffionen die Tendenz Elektronen abzugeben (Donator). Das Fermi-Niveau berücksichtigt den Besetzungszustand dieser Oberflächenzustände: An der Oberflä-

che ist deshalb das Energiebandschema nicht flach.

Reale Oberflächen besitzen Eigenschaften, die z.B. dazu führen, dass Adsorptions-Isothermen auftreten, die vom Langmuir-Verhalten abweichen:

- Strukturelle Defekte an der Oberfläche: Stufen, Versetzungen, Korngrenzen etc.
- Stöchiometrische Defekte: Vakanzen, Phasengrenzen verschiedener Kristallformen, Reduktion oder Oxidation der Oberfläche durch Gase
- Adsorbate, deren Ad-Teilchen wechselwirken und / oder in mehreren Schichten angeordnet sind

Die Folge ist unter anderem auch, dass die Zustandsdichte an der Oberfläche so groß werden kann, dass das Fermi-Niveau an dessen Energie-Niveau gepinnt ist. Wird das Fermi-Niveau im Halbleiter verändert, bleibt seine Position an der Oberfläche praktisch unverändert. Damit ist die Oberfläche quasi isoliert vom Bulk des Halbleiters. Schätzungen zeigen, dass bei Zustandsdichten von mehr als 10^{12} cm^{-2} eine quasi-isolierte Oberfläche angenommen werden kann [1]. PRUTTON meint [4]:

If the surface is an isolator or an semiconductor, then the density of surface states may be sufficient large that it is these that will control the adsorption, and not the underlying band structure.

Insbesondere ist es nicht mehr möglich, durch elektrische Felder die Besetzung der Oberflächenzustände zu verändern. Umgekehrt kann Chemisorption sehr wohl die Bandverbiegung ändern, wenn z.B. durch Adsorption eines neuen Fremdgases neue Adsorptionsplätze entstehen.

Bei niedrigen Temperaturen ist das Adsorbat recht dicht. Mit Temperatur-Zunahme desorbieren viele adsorbierten Teilchen wieder. Das ist neben den schnelleren Reaktionen mit ein Grund, weshalb Metalloxid-Sensoren geheizt werden, um die Adsorbat-Schicht „dünn“ und damit die Oberflächenzustandsdichte gering zu halten. Typische Temperaturen liegen für Zinn(II)Oxid zwischen 300 und 600 °C.

Bei der Physisorption wird nur die Elektronenaffinität χ^* verändert. Eine Abhängigkeit zwischen Bulk und physisorbierten Ad-Teilchen ist deshalb nicht vorhanden. Gleichwohl ändert sich die Austrittsarbeit.

1.1.6 Wasseradsorption

Die Chemisorption von Wasser auf Oxide aus der Luft kann sehr stark sein. Bei der Chemisorption dissoziiert das Wassermolekül in ein Proton H^+ und ein Hydroxyl-Ion OH^- . Die OH-Gruppe setzt sich an das Metallion, das Proton H^+ an das Anion O^{2-} der Metalloxid-Oberfläche (Abbildung 1.4). Es werden hohe Temperaturen benötigt, um das chemisorbierte Wasser zu desorbieren. Um z.B. chemisorbiertes Wasser

von einer SiO_2 -Oberfläche zu entfernen, muss sie auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ in Vakuum aufgeheizt werden [3, 32]. Physisorbiertes molekulares Wasser, das auf der hydroxylierten Oberfläche adsorbiert ist, benötigt weit niedrigere Temperaturen zum Desorbieren.

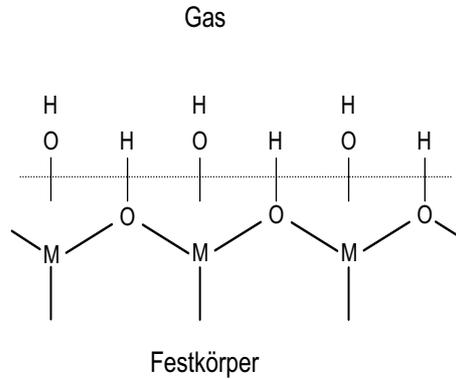


Abbildung 1.4: Adsorption von Wasser auf einer Oxid-Oberfläche: Monolage aus OH-Gruppen, eine hydroxylierte Oberfläche.

Für TiO_2 und SiO_2 ist eine solche Hydratisierung bekannt. MADOU vermutet, dass viele Metalloxide hydratisieren [3]. Es gibt jedoch keine detaillierten Messungen darüber, wahrscheinlich deshalb, weil es schwierig ist, dünne wasserstoffhaltige Schichten zu untersuchen.

Die Hydratisierung scheint sich nicht immer auf eine Monolage zu beschränken. Für die Hydratisierung von SiO_2 (anodisches Oxid wie es für Glaselektroden verwendet wird) konnte gezeigt werden, dass der Hydratisationsprozess bis in eine Tiefe von 100 nm erfolgt [3]. Selbst Si_3N_4 , das als Diffusionsbarriere für viele Ionen bekannt ist, hydratisiert allmählich. Vor allem deshalb, weil die Oberfläche an Luft altert und ein Oxynitrid bildet [3, 79].

Die allmähliche Hydratisierung der Oxid-Oberflächen ist von den ISFETs wohl bekannt. Hier werden SiO_2 , Si_3N_4 und Al_2O_3 als pH-sensitive Schichten verwendet. Deren Hydratisierung führt zu Langzeit-Drift und Hysterese, die bis jetzt noch nicht im Detail verstanden sind und beherrscht werden [3, 92, 94].

Die fortschreitende Hydratisierung kann verhindert werden, indem weniger Wassermoleküle zur Verfügung gestellt werden. Das gelingt durch Reduzierung der Feuchte und/oder Erhöhung der Temperatur, so dass weniger Wassermoleküle adsorbieren.

1.2 Verwendete Transducer-Prinzipien zur Gasdetektion

Definition

Messwandler (engl.: *transducer*) formen physikalische, chemische oder biologische Messgrößen in elektrische Messsignale um, die mit den Messwerten in eindeutigen oft linearen Zusammenhängen stehen.

Sensorprinzip

Die vom Transducer stammenden elektrischen Messsignale werden mit Hilfe einer aktiven Messschaltung vorverarbeitet und in ein normiertes, analoges Ausgangssignal verstärkt. In einem Mikrocontroller werden die normierten Analogsignale in ein digitales Signalformat umgesetzt und verarbeitet.

Diese Arbeit beschränkt sich auf die Sensorik von chemischen Messgrößen, deren Umwandlung und Verstärkung und anschließende Auswertung in einer analogen Auswerteelektronik.

Gassensoren

Gassensoren lassen sich prinzipiell nach den zu detektierenden Gasen oder den verwendeten Schichten oder den eingesetzten Transducern einteilen. Die übersichtlichste Vorgehensweise ist die Einteilung gemäß den physikalischen Parametern der sensitiven Schicht, die sich bei Wechselwirkung mit dem nachzuweisenden Gas ändern, und damit gemäß den Transducer-Prinzipien (s. Abbildung 1.5).

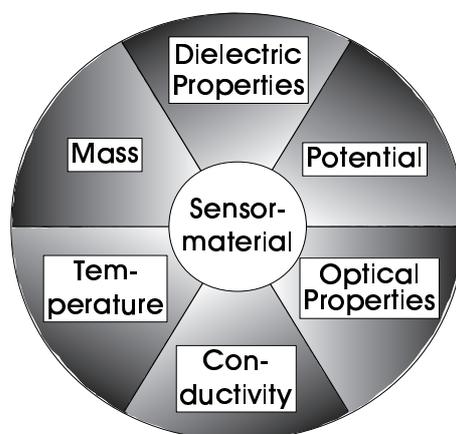


Abbildung 1.5: Messprinzipien für die chemische Detektion [13].

Diese Arbeit beschränkt sich auf drei der acht Sektoren, nämlich:

- Leitfähigkeit (Metalloxid-Halbleiter)
- Potential (Kelvin-Sonde, FET)
- Optische Absorption

1.2.1 Anforderung an Transducer und Sensoren

Ein Transducer und der daraus gebildete Gassensor muss verschiedene Anforderungen erfüllen, um für einen praktischen Einsatz unter Umweltbedingungen in Frage zu kommen. Die wichtigsten Kenngrößen sollen im Folgenden dargelegt werden.

Sensitivität

Die Empfindlichkeit (Sensitivität) auf das zu detektierende Gas ist die wichtigste Eigenschaft eines Gassensors. Sie gibt an, wie empfindlich der Sensor auf ein Gas reagiert. Dabei wird unterschieden zwischen der absoluten und der differentiellen Empfindlichkeit. Bei konduktometrischen Sensoren wird auch die relative Empfindlichkeit verwendet [28].

Die *absolute Empfindlichkeit* S_{abs} wird gemessen, wenn die Konzentration c des Zielgases von $c_0 = 0 \text{ ppm}$ auf einen Wert c_1 stufenartig erhöht wird, und das Signal vom ursprünglichen Basissignalwert s_0 auf den neuen Wert s_1 sich einstellt. Da s_1 sich nicht immer instantan einstellt, sondern eine geraume Zeit braucht, wird s_1 gemessen, sobald das Signal stabil ist. Es gilt für die absolute Empfindlichkeit:

$$S_{abs} = s_1 - s_0 \quad (1.4)$$

Die *differentielle Empfindlichkeit* S_{diff} ist definiert als der Signalhub bei infinitesimaler Konzentrationsänderung:

$$S_{diff} = \frac{\partial S_{abs}}{\partial c} \quad (1.5)$$

Abbildung 1.6 verdeutlicht schematisch beide Definitionen für ein typisches Sensorverhalten (Langmuir-Adsorptionsisotherme), wenn der Sensor bei hohen Konzentrationen sättigt. Im unteren Konzentrationsbereich führen schon kleinste Konzentrationsänderungen zu großen Signalhüben: Die differentielle Empfindlichkeit S_{diff} ist hoch. In der Sättigung bewirken große Konzentrationsänderungen nur noch kleine Signalhübe: S_{diff} ist klein. Es ist klar, dass die differentielle Empfindlichkeit S_{diff} keinen konstanten Wert hat, sondern von der Gaskonzentration c abhängt.

Bei konduktometrischen Sensoren wird als Sensorsignal der elektrische Leitwert G verwendet. Um in erster Näherung Drifteffekte (s.u.) zu eliminieren, wird der bei

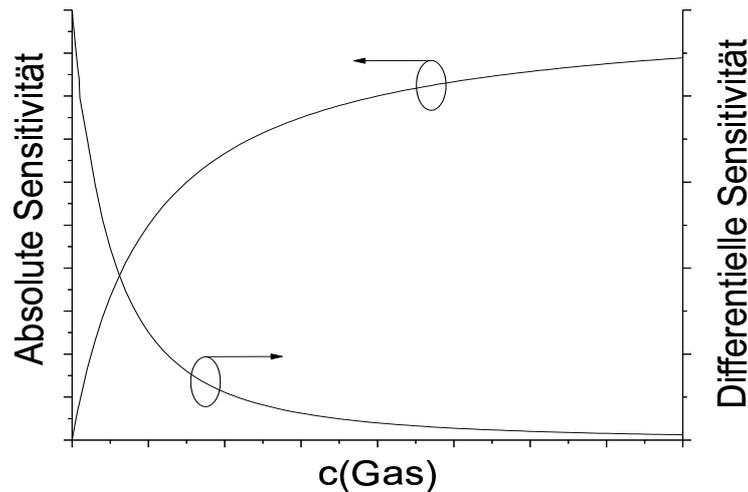


Abbildung 1.6: Absolute und differentielle Empfindlichkeit eines Sensors.

der Gaskonzentration c_1 gemessene Leitwert G_1 in Relation gesetzt zu dem Leitwert G_0 in reiner Luft, so dass sich die *relative Empfindlichkeit* S_{rel} bei konstanter Gaskonzentration c_1 und Temperatur T ergibt als:

$$S_{rel} = \left(\frac{G_1}{G_0} \right)_{c_1, T=const} \quad (1.6)$$

Oft wird die relative Empfindlichkeit normiert:

$$S_{rel}^0 = \left(\frac{G_1 - G_0}{G_0} \right)_{c_1, T=const} = S_{rel} - 1 \quad (1.7)$$

Bei Erstbeaufschlagung ist in der Regel die Empfindlichkeit höher als bei darauffolgenden. Andere Gase können die Empfindlichkeit auf das Zielgas erhöhen oder erniedrigen (*Vergiftung* [3, 33]).

Selektivität

Die Selektivität gibt an, inwieweit ein Gassensor empfindlich ist auf andere Quergase. In der einfachsten Definition wird die absolute Empfindlichkeit für eine maximal tolerierbare Konzentration des Quergases c_{max} angegeben.

t_{90} -Zeit

Die t_{90} -Zeit beschreibt das dynamische Verhalten eines Gassensors. Sie gibt an, wie lange es bei einer Konzentrationserhöhung von 0 *ppm* auf den Wert c_1 dauert, bis das Signal 90 % des Sättigungswertes s_1 erreicht hat. Eine ähnliche Definition gibt es für die Desorption: Als t_{10} wird die Zeit definiert bis sich das Signal auf 10 % des ursprünglichen Basissignals angenähert hat, wenn das Zielgas nicht mehr präsent ist.

Temperatureinfluss

Hier ist zu unterscheiden zwischen der *Betriebstemperatur* T_{Op} und der *Umgebungstemperatur* T_{Env} . Da fast alle Gassensoren auf Schwankungen der Umgebungstemperatur empfindlich reagieren, werden sie in der Regel mittels einer Heizung und Temperatur-Regelung auf konstanter Betriebstemperatur gehalten. Der Sensor wird bei der Temperatur mit der höchsten Empfindlichkeit auf das Zielgas betrieben. Eine hohe Betriebstemperatur bedeutet aber auch einen hohen Energieverbrauch, den es wiederum zu minimieren gilt.

Feuchte-Einfluss

In der Umgebungsluft ist die Feuchte nicht konstant, sondern abhängig von der Wetterlage. Eigentlich kann man Feuchte wie ein Quergas behandeln. Da die Luftfeuchte jedoch allgegenwärtig ist und meist recht gravierend die Sensorfunktion beeinflusst, wird sie als eigenständige Einflussgröße kategorisiert. Die *absolute Luftfeuchte* gibt an, wieviel Gramm Wasserdampf pro Kilogramm trockener Luft bei einem Luftdruck von 1013 mbar enthalten ist. Die *relative Luftfeuchte* beschreibt den aktuellen Feuchte-Gehalt in Prozent der maximal möglichen Sättigung. Im Gegensatz zur absoluten Feuchte ist die relative Feuchte temperaturabhängig, da warme Luft mehr Wasserdampf aufnehmen kann als kalte Luft. Mollier-Diagramme² stellen den Zusammenhang zwischen beiden Größen her.

Stabilität der Basislinie

Eine zeitstabile Signal-Basislinie ist Grundvoraussetzung für eine zuverlässige Detektion des Zielgases. Schwankungen der Temperatur, Feuchte und Quergase beeinflussen jedoch das Signal in der Regel. Diese Einflüsse können reversibel oder irreversibel oder sogar nicht reproduzierbar sein, sobald die Ursache wieder wegfällt. Reversible und reproduzierbare Einflüsse lassen sich mittels einer Auswerte-Elektronik oder -Software kompensieren. Sensor, Elektronik und Software bilden dann ein Sensor-System. Nicht oder teil-reversible Einflüsse, die eine neue Signal-Basislinie erzeugen, lassen sich schwerer in den Griff bekommen. Hier muss meist eine *Neukalibrierung* des ganzen Sensor-System durchgeführt werden. Nicht reproduzierbare Einflüsse führen zu Fehlfunktion des Sensor-Systems. Hier kann eine ausführliche Charakterisierung des Sensors selbst helfen.

Signal-Rausch-Verhältnis

Ein niedriges Signal-Rausch-Verhältnis ist erwünscht, um bei kleinsten Gaskonzentrationen das Signal vom Rauschpegel zu unterscheiden. Die elektrischen Eigenschaften des Transducers und der Ansteuer- und Auswerte-Elektronik spielen hier eine große Rolle.

²Richard Mollier: *1865 † 1935

1.2.2 Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit W_S ist definiert als der energetische Unterschied zwischen dem Fermienergie-Niveau W_F und dem so genannten lokalen Vakuumenergie-Niveau W_l^{Vac} . Das Konzept des lokalen Vakuumenergie-Niveaus geht zurück auf MARS-HAK [11] und wird von KRONIK und SHAPIRA in [10] erläutert. Dieses Konzept wird benötigt, um Phänomene an der Oberfläche eines Festkörpers besser zu beschreiben.

Das lokale Vakuumenergie-Niveau W_l^{Vac} ist definiert als die Energie eines ruhenden Elektrons an einem bestimmten Ort, so als ob es nicht dem Festkörperpotential ausgesetzt wäre. Es ist wichtig, den Unterschied zwischen dem lokalen (W_l^{Vac}) und dem absoluten Vakuumpotential W^{Vac} zu verstehen. W^{Vac} ist definiert als die Referenzenergie eines ruhenden Elektrons, das weit weg vom Festkörper sich befindet und damit von ihm nicht beeinflusst wird. Im lokalen Vakuumenergie-Niveau ist das ruhende Elektron zwar frei von mikroskopischen Festkörper-Potentialen, die durch die atomaren Kräfte verursacht sind, aber nicht von makroskopischen Potentialen wie z.B. elektrischen Feldern innerhalb einer Raumladungszone. Abbildung 1.7 zeigt exemplarisch die energetischen Verhältnisse für ein Elektron in einem Halbleiter.

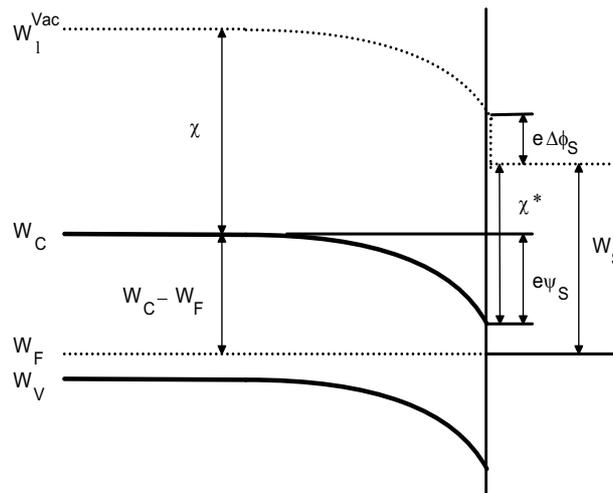


Abbildung 1.7: Schema der elektronischen Bandstruktur an einer Halbleiter-Oberfläche.

Für die Elektronen-Affinität χ gilt:

$$\chi = W_l^{Vac} - W_C \quad (1.8)$$

χ ist eine Volumengröße in dem Sinn, als sie die Energie angibt, die nötig ist, um ein Elektron von der Leitungsbandkante W_C an einem Punkt des Halbleiters ins Vakuum zu entfernen. Natürlich ist es nicht möglich, ein Elektron ins Vakuum zu befördern, ohne es vorher an die Oberfläche des Festkörpers zu bringen. An der Oberfläche jedoch ist zu beachten, dass Oberflächendipole vorhanden sein können, so dass die dortige so genannte effektive Elektronen-Affinität χ^* sich von der Bulk-Affinität χ unterscheiden kann. Diese Oberflächendipole haben atomare Größe und manifestie-

ren sich deshalb als Stufe im lokalen Vakuumenergie-Niveau. Das damit verbundene Oberflächendipol-Potential $\Delta\phi_S$ ist positiv, falls das lokale Vakuumenergie-Niveau abfällt beim Verlassen des Festkörpers. $\Delta\phi_S$ ist positiv, falls die positive Seite des Oberflächendipols nach außen weist.

Die Verbiegung des Energiebandes und des lokalen Vakuumenergie-Niveaus um den Betrag $e\psi_S$ in der Nähe der Oberfläche resultiert aus der Existenz von Oberflächenladungen Q_{OL} in den Oberflächenzuständen der Energie W_t und deren Kompen-sationsladungen Q_{RL} der Raumladungszone. Falls keine externen Felder existieren, gilt:

$$Q_{OL} + Q_{RL} = 0 \quad (1.9)$$

ψ_S heißt Oberflächenpotential oder schlicht „Bandverbiegung“. Nach Definition ist ψ_S positiv, falls das Energieband nach unten gebogen ist.

Somit gilt für die Austrittsarbeit W_S :

$$\begin{aligned} W_S &= (W_c - W_F)_{bulk} - e\psi_S + (\chi - e \Delta\phi_S) \\ &= (W_c - W_F)_{bulk} - e\psi_S + \chi^* \end{aligned} \quad (1.10)$$

Bei Metallen ist die Ladungsträgerdichte im Körper so hoch, dass sich keine Raum-ladungszonen ausbilden können. Hier bestimmen allein die Elektronenaffinität χ und das Oberflächendipol-Potential $\Delta\phi_S$ die Austrittsarbeit W_S . Das Fermi-niveau fällt mit der Leitungsbandkante zusammen, so dass gilt (siehe auch Abbildung 1.8):

$$W_S = \chi - e \Delta\phi_S = \chi^* \quad (1.11)$$

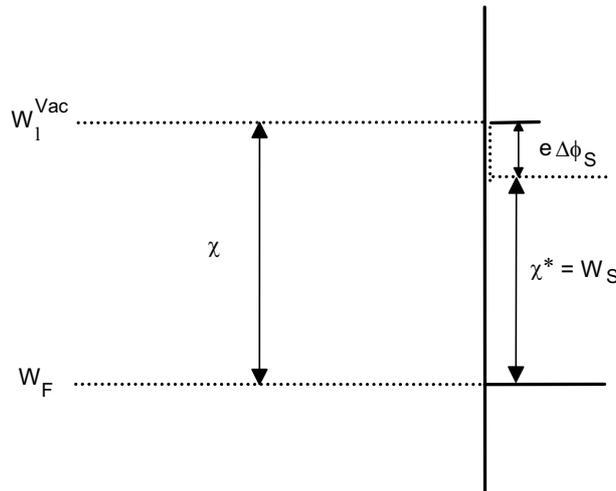


Abbildung 1.8: Schema der energetischen Verhältnisse an einer Metall-Oberfläche.

Die Gründe für die Ausbildung von Oberflächen-Zuständen und -Dipolen und der Änderung der Besetzung von Zuständen sind vielfältig. Zudem kann derselbe Mechanismus an der Oberfläche zur simultanen Änderung der effektiven Elektronen-Affinität und der Bandverbiegung führen. Gründe sind z.B [10]:

- Unterbrechung der periodischen Struktur des Festkörpers an der Oberfläche
- Kristalline Rekonstruktion der Oberfläche
- Ungepaarte Elektronen von Oberflächenatomen: Das Gebiet außerhalb der Oberfläche hat einen negativen Ladungscharakter, wohingegen das Gebiet knapp unterhalb der Oberfläche positiven Ladungscharakter hat: Ein mikroskopischer Dipol an der Oberfläche entsteht. Siehe Abbildung 1.9.
- Lokale Stöchiometrie-Schwankungen auf der Oberfläche bei Festkörpern aus mehr als zwei Elementen. Zum Beispiel bei Metalloxiden mit Sauerstoff- oder Metall-Vakanzen.
- Adsorbierte Fremdatome auf der Oberfläche induzieren Dipole, haben selbst Dipol-Charakter oder eine Ladung [12]. Dies kann z.B. durch Physisorption (Dipole, teilweiser Ladungstransfer) und Chemisorption (vollständiger Ladungstransfer in den Oberflächenzustand oder die Raumladungszone) verursacht werden. Siehe Abschnitt 1.1.2.

Letzteres wird für die Gasdetektion nach dem Prinzip der Austrittsarbeit genutzt.

Die durch Gasadsorption induzierte Änderung der Austrittsarbeit kann direkt mit potentiometrischen Methoden gemessen werden, die z.B. auf dem Kelvin-Sonden- (Abschnitt 1.3.2) oder dem Feldeffekt-Prinzip (Abschnitt 1.3.3) basieren. Aber auch konduktometrische Messungen sind möglich, insofern als die Leitfähigkeit von polykristallinen, halbleitenden Materialien sich ändert als Folge der Austrittsarbeitänderung (Abschnitt 1.2.3).

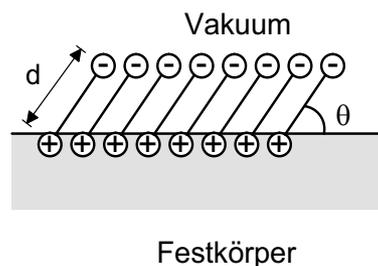


Abbildung 1.9: Schema einer geordneten Schicht aus Oberflächendipolen.

Da mit der Austrittsarbeit W_S stets ein entsprechendes elektrisches Potential gemäß

$$e \Delta\phi = W_S \quad (1.12)$$

verbunden ist, wird im Folgenden salopp von der „Austrittsarbeit $\Delta\phi$ “ gesprochen, obwohl der Ausdruck „Austrittsarbeitspotential $\Delta\phi$ “ korrekter wäre.

1.2.3 Leitfähigkeit

Die meisten Metalloxide sind halbleitend und besitzen eine elektrische Leitfähigkeit, die sich unter Gaseinfluss ändert. Die Detektion von Gasen über die Änderung der Leitfähigkeit eines Materials bei Adsorption lässt sich letztendlich ebenfalls auf die Änderung der Austrittsarbeit zurückführen. Doch hier beeinflussen außer der Reaktion an der Oberfläche noch weitere Faktoren die Transducer-Eigenschaften, welche von den Volumen-Eigenschaften des Materials und von der Art der Elektroden-Kontakte abhängen.

Volumeneigenschaften

Die Korngröße und Porosität bei polykristallinem, ungesinterten Material und die Zahl der Kornkontakte und Länge und Dicke der Verbindungswege bei polykristallinem, gesinterten Material haben Einfluss auf Leitfähigkeit und Gasempfindlichkeit [31, 32].

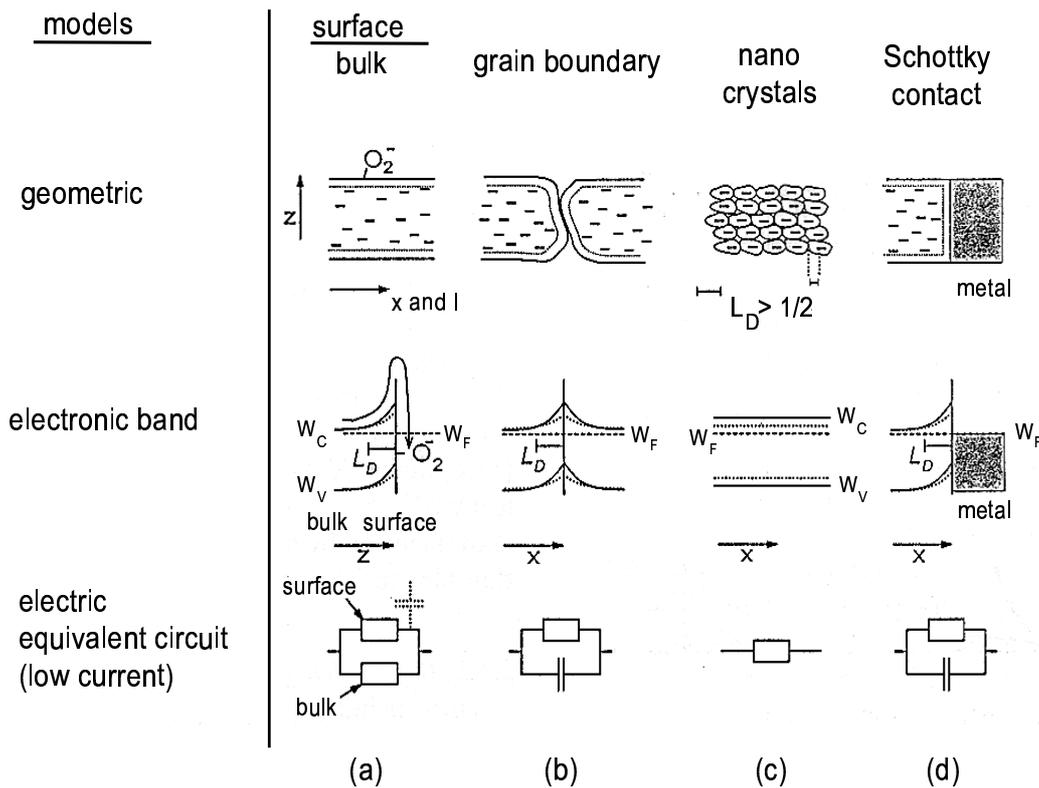


Abbildung 1.10: Effekt der Korngröße auf Bandschema und elektrische Eigenschaften eines SnO_2 -Sensors [31, 32].

Der Einfluss der Korngröße auf Leitfähigkeit und gassensitive Eigenschaft wird in Abbildung 1.10 am Beispiel des SnO_2 gezeigt. In Spalte (a) ist der Fall eines monokristallinen Materials zu sehen. Adsorption führt zu einer Austrittsarbeitänderung,

weil an der Oberfläche sich ein neuer Ladungszustand einstellt und infolgedessen sich die Raumladungszone und die Bandverbiegung ändern. Das Ersatzschaltbild entspricht einer Parallelschaltung von Widerständen, die sich aus Volumenwiderstand R_b und Oberflächenwiderstand R_s zusammensetzt. Adsorption führt somit über den Oberflächenwiderstand zu einer Änderung des Gesamtwiderstands.

Falls polykristallines, ungesintertes Material vorliegt, dessen mittlere Korngröße ein Vielfaches der Dicke λ_D der Raumladungszone in einem Korn ist, dann liegt der Fall vor, wie er in Abbildung 1.10 Spalte (b) dargestellt ist. An der Korngrenze herrscht eine Potentialbarriere, die von den Austrittsarbeiten beider Kornoberflächen bestimmt ist. Elektronen müssen solche Barrieren überwinden, um durch das Material wandern zu können. Adsorption ändert die Höhe dieser Barrieren und damit den Widerstand des polykristallinen Materials, aber auch die Kapazität, da mit Änderung der Barrierenhöhe eine Änderung der Dicke der Raumladungszone einhergeht.

Konkret führt z.B. die Adsorption von Sauerstoff-Molekülen als Elektronen-Akzeptoren beim n -leitenden SnO_2 zu einer Bandverbiegung nach oben. Die Potentialbarriere wird für die Elektronen höher, der elektrische Widerstand nimmt zu. Umgekehrt führt die Adsorption von reduzierenden Gasen (Elektronen-Donator) zu einer Bandverbiegung nach unten, so dass die Potentialbarriere abnimmt und der elektrische Widerstand abnimmt.

Wird die Korngröße kleiner als die zweifache Dicke λ_D der Raumladungszone (modern als „nanokristallin“ bezeichnet), dann wirkt sich die Änderung der Austrittsarbeit bzw. der Bandverbiegung im ganzen Nanokristall aus: Der Abstand der Bandkanten zum Fermi-Niveau W_F variiert und damit die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband, was sich in einer Änderung des Widerstandes äußert. Die Kapazität bleibt unverändert (siehe Abbildung 1.10 Spalte (c)).

Sinterung führt zu einer teilweisen Verschmelzung der poly- und nanokristallinen Körner, so dass Verbindungen von bestimmtem Durchmesser und Länge entstehen. Die Leitfähigkeit dieser Verbindungen („Einschnürungseffekt“) hängt auch hier von der durch die Oberflächenadsorption bestimmten Dicke der Raumladungszone ab (Näheres in [31, 32]).

Elektrodenkontakt

Ein Metall kann mit einem Halbleiter entweder einen ohmschen Kontakt oder einen Schottky-Kontakt bilden. Beim Schottky-Kontakt herrscht zwischen beiden Materialien eine Potentialbarriere, die von der Differenz beider Austrittsarbeiten bestimmt ist. Bei einem Metalloxid-Gassensor kann dieser Metall-Halbleiter-Kontakt für Luft und Gase zugänglich sein oder nicht. Im ersten Fall ist zu erwarten, dass Gase an diesem Kontakt adsorbieren und zu einer Veränderung der Kontaktpotentialbarriere führen (siehe Abbildung 1.10 Spalte (d)). Dieser Effekt wird z.B. bei Metalloxiden mit katalytischen Metallen (Pt oder Pd) verwendet [28], die die Detektion von wasserstoffhaltigen Gasen bei niedrigeren Temperaturen erlauben als bei Metalloxid-Sensoren, welche auf Katalysatormetalle verzichten.

Wenn dieser Effekt unerwünscht ist, dann muss verhindert werden, dass Luft oder Gase diesen Metall-Kontakt erreichen können. Das wird z.B. erreicht, indem das gassensitive Metalloxid auf die Metall-Elektroden abgeschieden wird. Dies wurde in dieser Arbeit realisiert und wird in Abschnitt 3.1 beschrieben.

1.2.4 Innerer Fotoeffekt

Beim inneren Fotoeffekt führt die Absorption von Lichtquanten im Gegensatz zum äußeren Fotoeffekt nicht zur Herauslösung von Elektronen aus dem Festkörper, sondern zur Anregung der Elektronen auf energetisch höhere Zustände innerhalb des Festkörpers. Dadurch werden die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters verändert.

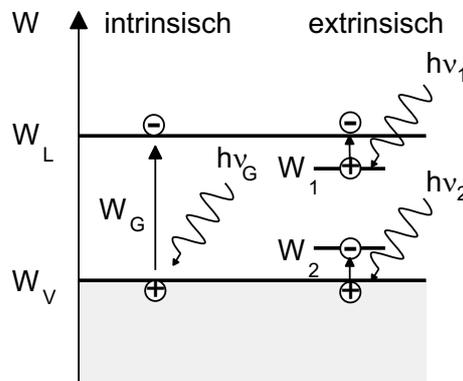


Abbildung 1.11: Bändermodell eines Halbleiters zur Darstellung des inneren intrinsischen und extrinsischen Fotoeffekts.

Abbildung 1.11 zeigt die auf Grund des inneren Fotoeffekts bewirkten Anregungszustände im Bändermodell eines Halbleiters. Man unterscheidet zwischen intrinsischer Absorption, die durch den Elektronenübergang vom Valenz- zum Leitungsband (W_G) gekennzeichnet ist, und extrinsischer Absorption, bei der die Anregung von oder zu einem Fremdatomzustand (W_1 oder W_2) stattfindet.

Fotowiderstand

Die Zahl der pro Volumeneinheit und Zeiteinheit generierten Ladungsträger (Generationsrate g) ergibt sich bei vollständiger Absorption innerhalb des Volumens aus der Strahlungsleistung P , der Frequenz ν und dem Quantenwirkungsgrad η zu:

$$g = \eta \cdot \frac{1}{A \cdot l} \cdot \frac{P}{h \cdot \nu} \quad (1.13)$$

(A : Querschnittsfläche, l : Länge, s. Abbildung 1.15). Die Rekombinationsrate r wird durch die Ladungsträgerzahl n und die mittlere Lebensdauer τ bestimmt:

$$r = \frac{n}{\tau} \quad (1.14)$$

Im stationären Fall gleicht die durch die Beleuchtung in einem Halbleitervolumen bewirkte Ladungsträgergenerationsrate g die mit der Rekombinationsrate r abnehmende Ladungsträgerzahl aus:

$$g = r = \frac{n}{\tau} = \eta \cdot \frac{1}{A \cdot l} \cdot \frac{P}{h \cdot \nu} \quad (1.15)$$

Der Strom I zwischen den Außenelektroden wird für einen homogenen Halbleiter im Fall der Elektronenleitung bestimmt durch:

$$I = j \cdot A = \sigma \cdot E \cdot A = q \cdot \mu \cdot n \cdot E \cdot A \quad (1.16)$$

(j : Stromdichte, σ : elektrische Leitfähigkeit, μ : Ladungsträgerbeweglichkeit, E : elektrisches Feld). Aus (1.15) und (1.16) ergibt sich

$$I(P) = I_{Ph} \cdot \frac{\mu \cdot \tau \cdot E}{l} \quad (1.17)$$

wobei der *primäre Fotostrom* I_{Ph} definiert ist als

$$I_{Ph} := q \cdot \eta \cdot \frac{P}{h \cdot \nu} \quad (1.18)$$

Der Fotostrom I_{Ph} ist also linear zur eingestrahlichten Leistung P . Definiert man den Stromverstärkungsfaktor *gain*, so erhält man mit der Transitzeit t_{tr}

$$t_{tr} = \frac{l}{\mu \cdot E} \quad (1.19)$$

die Beziehung

$$gain = \frac{I}{I_{Ph}} = \frac{\mu \cdot \tau \cdot E}{l} = \frac{\tau}{t_{tr}} \quad (1.20)$$

Der Verstärkungsfaktor hängt vom Verhältnis der mittleren Lebensdauer der Ladungsträger zur Transitzeit ab. Die spektrale Empfindlichkeit S_{λ}^I ergibt sich bei konstanter Versorgungsspannung V zu:

$$S_{\lambda}^I = \frac{I}{P} = \frac{gain \cdot I_{Ph}(P)}{P} = q \cdot \eta \cdot \frac{\lambda}{hc} \cdot gain \quad (1.21)$$

Man erhält die Charakteristik eines idealen Quantenzählers. Die spektrale Empfindlichkeit S_{λ}^I steigt mit der Wellenlänge λ an, bis die obere langwellige Grenze erreicht ist, bei der die Energie nicht mehr ausreicht, um die Elektronen anzuregen ($W < W_G$ bzw. $W < W_{1,2}$). Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich in Abhängigkeit der Wellenlänge die Absorptionstiefe und damit die Zahl der im aktiven Bereich absorbierten Photonen ändert (s. Abbildung 1.12) [63].

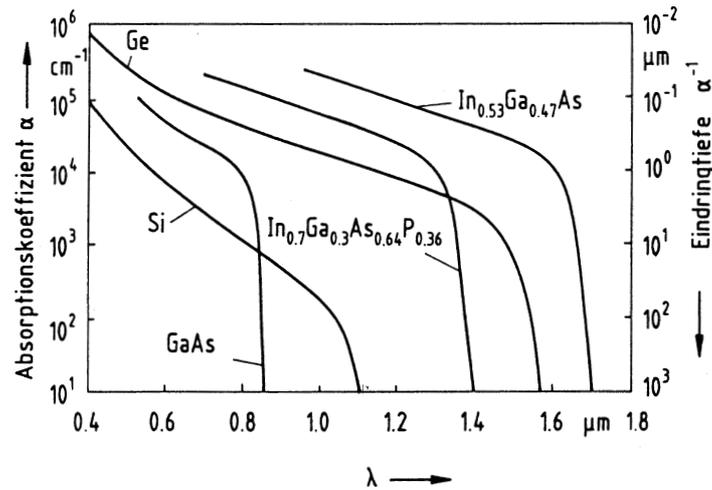


Abbildung 1.12: Absorptionskoeffizient α und Eindringtiefe α^{-1} von einigen Halbleitern als Funktion der Licht-Wellenlänge λ bei 300 K [63].

Fotodiode

Bei optischer Bestrahlung eines pn -Übergangs entstehen in der Raumladungszone (RLZ) und im Bereich bis zu einer Diffusionslänge um die Sperrschicht durch Absorption Elektron-Loch-Paare, die auf Grund des inneren elektrischen Feldes der RLZ getrennt werden. Diese tragen zum Fotostrom bei. Dadurch wird die Ladung und die Breite der RLZ auf beiden Seiten des pn -Übergangs verringert. Als Konsequenz nimmt die elektrische Feldstärke und die Barrierenhöhe ab (Abbildung 1.13). Streng genommen kann in der Raumladungszone kein Fermipotential definiert werden. Bei nicht zu starker Störung des Gleichgewichts $n_i^2 = n_n \cdot n_p$ (n_i : intrinsische Elektronen-Konzentration, n_n : Elektronen-Konzentration im n -Halbleiter, n_p : Elektronen-Konzentration im p -Halbleiter) kann man jedoch Quasi-Fermi-Niveaus W_{Fn} und W_{Fp} für Elektronen und Löcher getrennt definieren.

Die im aktiven Bereich durch Absorption generierten Elektron-Loch-Paare führen unter Annahme der in (1.13) definierten Generationsrate g zu dem in (1.18) definierten Fotostrom I_{Ph} . Ebenso für die spektrale Empfindlichkeit S_λ^I ergibt sich analog zu (1.21):

$$S_\lambda^I = \frac{I_{Ph}(P)}{P} = q \cdot \eta \cdot \frac{\lambda}{hc} \quad (1.22)$$

Im Gegensatz zum homogenen Fotoleiter tritt hier der Stromverstärkungsfaktor *gain* nicht auf, weil keine Spannung V bzw. elektrisches Feld E anliegt. Die Empfindlichkeit ist geringer. Auf Grund der geringen Tiefe l des pn -Übergangs führt die wellenlängenabhängige Absorptionstiefe (Abbildung 1.12) zu einer Reduzierung der effektiv im aktiven Volumen absorbierten Strahlungsleistung P . Diesen Zusammenhang berücksichtigt ein zusätzlich zum werkstoffbedingten Quantenwirkungsgrad η eingeführter geometrieabhängiger Quantenwirkungsgrad η^* . Die Einlagerung einer

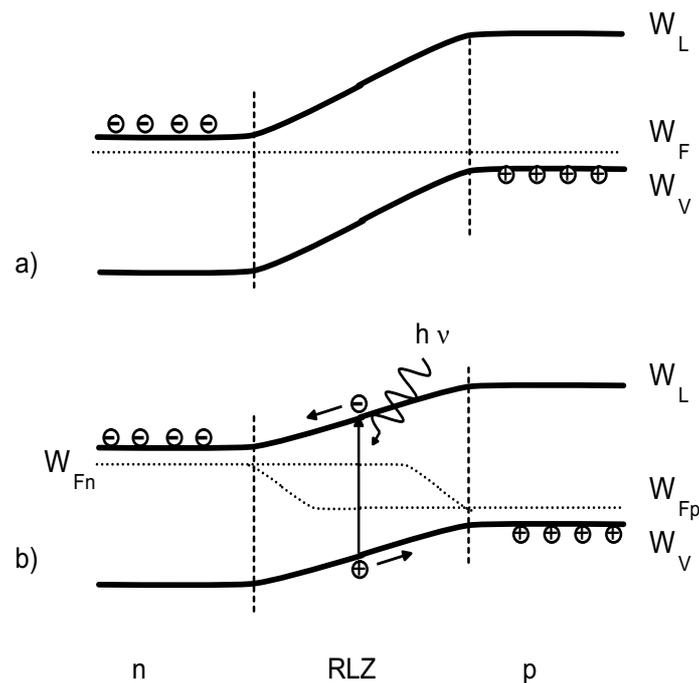


Abbildung 1.13: Innerer Fotoeffekt an einem pn-Übergang. a) Bändermodell im unbeleuchteten Zustand, b) Bändermodell im beleuchteten (stromlosen) Zustand mit Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher.

intrinsischen Zone zu einer *pin*-Struktur vergrößert das aktive Volumen und erlaubt somit die Erhöhung des geometrischen Quantenwirkungsgrades.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer unbeleuchteten *pn*-Diode ist z.B. in [22] beschrieben. Die bei Beleuchtung auftretende Generation von Elektron-Loch-Paaren drückt sich in der Kennlinie durch eine Verschiebung um den negativen primären Fotostrom I_{Ph} aus:

$$I = I_{Sat} \cdot \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{Ph}(P) \quad (1.23)$$

(I_{Sat} : Sättigungsstrom). Der primäre Fotostrom I_{Ph} lässt sich durch Messung des Kurzschlussstroms bei Beleuchtung bestimmen ($V = 0$). Wegen $I_{Ph} \propto P$ ist der Strom I linear zur eingestrahelten Leistung P .

Fototransistor

Die Empfindlichkeit der Fotodiode kann in einer Transistoranordnung wesentlich erhöht werden, indem die Verstärkungseigenschaft des Transistors ausgenutzt wird. Entscheidend ist, dass die Strahlung im elektrisch aktiven Bereich des Transistors wirken muss. Dies hat einige Designänderungen zur Folge.

Bei einem planaren **Bipolar-Fototransistor** wird die Basis-Wanne verlängert, so dass die Strahlung im Basis-Kollektor-Übergang wirken kann (Bild in [22]). Die in der Basis fotogenerierten Ladungsträger schalten den Transistor, so dass für den

Foto-Kollektor-Emitter-Strom I_{CE}^O gilt [22]:

$$I_{CE}^O = (1 + h_{FE}) \cdot I_{Ph} \quad (1.24)$$

h_{FE} : Stromverstärkungsfaktor des Transistors. Bipolar-Fototransistoren finden Anwendung in Optokopplern. Neben einer schlechten Linearität weisen bipolare Fototransistoren wegen der hochohmig betriebenen Basis schlechte Eigenschaften bezüglich Geschwindigkeit und Rauschen auf [74].

Bei einem **unipolaren Transistor** muss die Strahlung im Kanalbereich zwischen Source und Drain wirken. Dies bedingt ein lichtdurchlässiges Gate. Das bei MOSFETs als Gate benutzte hochdotierte polykristalline Silizium absorbiert vor allem den Blauanteil des Lichts [72, 73]. Im Gegensatz zu einer *pn*-Fotodiode und einem bipolaren Fototransistor hat ein MOSFET den Vorteil, dass die Raumladungszone direkt am Interface Si-SiO₂ liegt, so dass der kurzwellige Anteil effizienter in Ladungsträger umgesetzt werden kann. Andererseits reicht die Raumladungszone des Kanals nicht weit genug in den Halbleiter, um den langwelligeren Anteil einzufangen. Hier kann die Einbettung der Source- und Drain-Gebiete in eine eigene Dotier-Wanne helfen. In deren Raumladungszone kann auch langwelligeres Licht umgesetzt werden. Die Übertragungscharakteristik des Foto-MOSFETs kann durch geeignete Wahl des Arbeitspunkts eingestellt werden. Für den Arbeitsbereich der schwachen Inversion ergibt sich ein annähernd lineares Übertragungsverhalten, während in starker Inversion eine logarithmische Charakteristik erhalten wird [74, 75, 76].

Die Adsorption des kurzwelligen Anteils im Poly-Silizium des Gates und die auf Grund der kleinen Gate-Fläche auftretende Matching-Problematik machen den Foto-MOSFET ungeeignet für den Einsatz in zwei-dimensionalen Bildsensoren [74]. Das ist der Grund, weshalb die aktuell in Digitalkameras benutzten „CMOS-Fotodetektoren“ eine Fotodiode als Detektor benutzen. Der Fotostrom wird in einem nachgeschaltetem MOSFET verstärkt und ausgelesen.

Fotodetektor	gain	Response time (s)	Betriebstemperatur (K)
Fotowiderstand	1 ... 10 ⁶	10 ⁻³ ... 10 ⁻⁸	4,2 ... 300
<i>pn</i> -Diode	1	10 ⁻¹¹	300
<i>pin</i> -Diode	1	10 ⁻⁸ ... 10 ⁻¹⁰	300
Metall-Halbleiter-Diode	1	10 ⁻¹¹	300
Lawinen-Fotodiode	10 ² ... 10 ⁴	10 ⁻¹⁰	300
Bipolar-Fototransistor	10 ²	10 ⁻⁸	300
JFET-Fototransistor	10 ²	10 ⁻⁷	300

Tabelle 1.2: Typische Werte für Stromverstärkungsfaktor, Response time und Betriebstemperatur für verschiedene Fotodetektoren [22].

Betrachtung an MIS-Strukturen

Das Verständnis der Vorgänge in Metall-Isolator-Halbleiter-Strukturen (MIS) ist Voraussetzung für die Beschreibung der Vorgänge in einem MOSFET mit lichtdurchlässigem Gate. Die MIS-Struktur habe einen Metallfilm, der so dünn ist, dass er lichtdurchlässig wird (kleiner ca. 10 nm). Der Isolator (z.B. SiO_2) ist ebenfalls lichtdurchlässig, so dass Absorptionsverluste lediglich im Metall auftreten.

Zunächst der Halbleiter selbst. KRONIK und SHAPIRA beschreiben in [10] die Verhältnisse für eine Halbleiter-Oberfläche, die direkt mit Licht bestrahlt wird. Unter der Annahme, dass Licht keine Ladungsänderungen an der Oberfläche und keine Änderungen der Austrittsarbeit verursacht, kann man allgemein sagen, dass Licht die Bandverbiegung (Oberflächenpotential ψ_S) reduziert, bis im Extremfall der so genannte Flachband-Zustand (engl. *flat band*) erreicht ist. Grund ist die Generation von Elektron-Loch-Paaren durch die Photonen. Je schwächer die Dotierkonzentration im Halbleiter (z.B. Si) und je höher die Bandverbiegung an der Oberfläche, desto größer ist die Raumladungszone unter der Oberfläche, um die Oberflächenladungen abzuschirmen. Desto mehr der foto-generierten Elektron-Loch-Paare können im elektrischen Feld der RLZ auch getrennt werden. Die Oberflächenladungsdichte wird somit erhöht und die Bandverbiegung geändert.

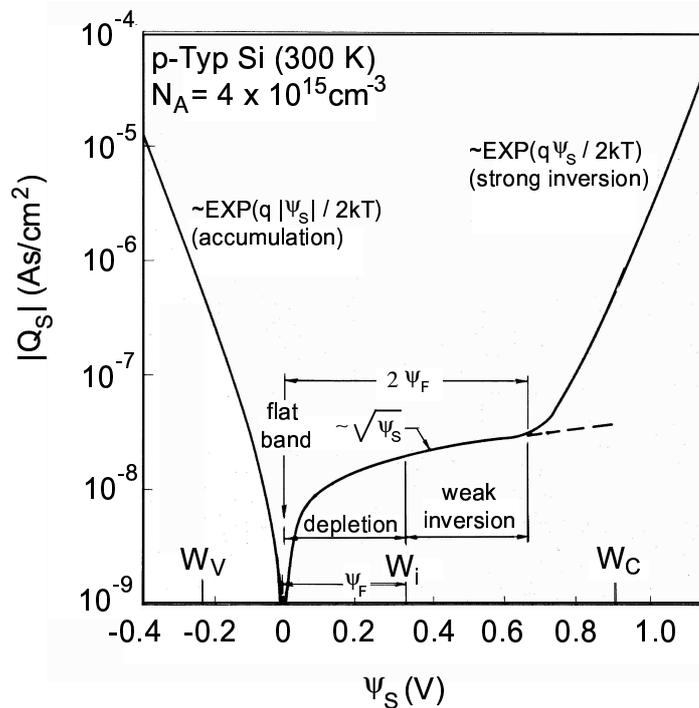


Abbildung 1.14: Variation der Raumladungsdichte im Halbleiter bzw. der Oberflächenladungen als Funktion des Oberflächenpotentials ψ_S für p -Silizium mit $N_A = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur. ψ_F ist die Potentialdifferenz zwischen der Fermi-Energie W_F und dem intrinsischen Energieniveau W_i des Bulks [22].

Bei starker natürlicher Akkumulation bzw. Inversion von Oberflächenladungen hat Licht weniger Einfluss auf die Bandverbiegung ψ_S als im Zustand der Verarmung oder der schwachen Inversion. Dies soll mit Abbildung 1.14 erklärt werden. Im Bereich der Akkumulation und der starken Inversion ist die Ladungsdichte an der Oberfläche, die die Bandverbiegung bestimmt, sehr hoch. Zusätzliche durch Photonen generierte Ladungen haben also weniger Einfluss als im Bereich der Verarmung und der schwachen Inversion, in dem die natürliche Ladungsträgerdichte zwei bis drei Größenordnungen kleiner ist.

1.3 Realisierung der Transducer

1.3.1 Realisierung der IDKs

Leitfähigkeitsstrukturen bestehen im Allgemeinen aus zwei Elektroden, die allein durch das gassensitive Material miteinander leitfähig verbunden sind. Da die Leitfähigkeit des Materials oft gering ist, werden die Elektroden kammartig ausgeführt. Man nennt sie deshalb *Interdigitalkontakte* (IDK). Die Dimension der IDK-Struktur wird so realisiert, dass der gemessene Widerstand schließlich im Bereich zwischen 1 und 1000 $k\Omega$ liegt. Die Elektroden können entweder komplett vom Material bedeckt sein oder die IDK-Struktur selbst ist auf der Schicht aufgebracht. In letzterem Fall kann das Material der IDK-Struktur selbst an der gassensitiven Oberflächenreaktion teilnehmen. Dies ist z.B. bei Platin der Fall [28]. Eine separate Heizstruktur sorgt für die gewünschte Betriebstemperatur. Als sensitives Material kommen prinzipiell alle Materialien in Betracht, die eine „gewisse“ Leitfähigkeit haben.

Im idealen Fall eines homogenen Bulk-Sensors der Länge l , Querschnitt A und vernachlässigbaren Kontaktwiderständen ergibt sich für den Strom I [13]:

$$I = G \cdot U = \sigma_b \cdot \frac{A}{l} \cdot U \quad (1.25)$$

wobei G : elektrischer Leitwert = Kehrwert des Widerstandes R , U : angelegte Spannung, σ_b : spezifische elektrische Leitfähigkeit des Volumens (*bulk*).

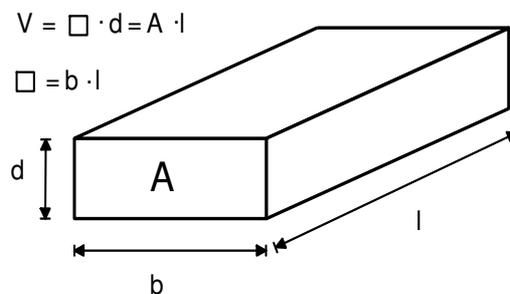


Abbildung 1.15: Schicht- und Volumenwiderstand

Bei kristallinen Dünnschicht-Filmen spielt die Oberflächenleitfähigkeit eine zunehmende Rolle. In erster Näherung werden daher Oberflächen- und Volumen-Leitfähigkeit als zwei parallel geschaltete Widerstände behandelt (siehe Abbildung 1.10 ganz links). Für rechteckige chemisch homogene Dünnschicht-Proben der Länge l , Querschnittsfläche A und Dicke d lässt sich dann für den Gesamt-Leitwert G_{tot} schreiben:

$$G_{tot} = G_{bulk} + G_{surface} \quad (1.26)$$

Gemäß den Definitionen in Abbildung 1.15 folgt aus (1.26):

$$G_{tot} = \sigma_b \cdot \frac{d_b b}{l} + \sigma_s \cdot \frac{d_s b}{l} \quad (1.27)$$

Umformung ergibt

$$G_{tot} \cdot \frac{l}{b} = \sigma_b d_b + \sigma_s d_s \quad (1.28)$$

wobei σ_b , σ_s : Volumen- bzw. Oberflächenleitfähigkeit und d_b , d_s : Dicke der Volumenschicht bzw. der Oberflächenschicht. Die Definition einer *Schicht-Leitfähigkeit*

$$\sigma_{\square} = G_{tot} \cdot \frac{l}{b} = \sigma_b d \quad (1.29)$$

und die Annahme, dass die Dicke der Oberflächenschicht d_s vernachlässigbar klein ist gegenüber der Volumendicke d_b ($d = d_b$) führt zu folgendem Ausdruck:

$$\sigma_{\square} = \sigma_b d + \Delta\sigma \quad (1.30)$$

wobei $\Delta\sigma$ den Oberflächenbeitrag zur Schicht-Leitfähigkeit beschreibt.

$\Delta\sigma$ beschreibt die Abweichung von der Volumen-Leitfähigkeit und ist das Ergebnis von Änderungen der Konzentration und Beweglichkeit der freien Ladungsträger (meistens Elektronen und Löcher) an der Oberfläche. Konzentrationsänderungen an der Oberfläche können von spezifischen Oberflächendefekten, Anreicherung von Volumen-Defekten an der Oberfläche und von geladenen Adsorbat-Komplexen herühren. Die Folge ist eine Bandverbiegung an der Oberfläche. Ein typisches Beispiel für Adsorbat-Komplexe ist die Chemisorption von Gasen, die von einem Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Oberfläche begleitet wird (s. Abschnitt 1.1.4).

Die gesamte Leitfähigkeit in polykristallinen Proben setzt sich zusammen aus Beiträgen des individuellen Kristalls (der weiter eingeteilt werden kann in Oberfläche und Volumen), der Korngrenzen, der isolierenden Teile (z.B. Poren) und der Kontakte. Ferner wird die Stromverteilung innerhalb eines Kornes beeinflusst durch die Form des Kornes, durch die Verbindungen zu den benachbarten Körnern und durch die Stromverteilung in den benachbarten Körnern selbst.

Experimentell bestimmte Werte für die Gesamt-Volumen-Leitfähigkeit σ_b in solchen Materialien basieren meist auf einfachen Berechnungen, die die makroskopische Geometrie der Probe berücksichtigen. Tatsächlich weicht dieser Wert von der mikroskopischen Volumen-Leitfähigkeit $\sigma_{b, cryst}$ des Kristallkorns ab. Vor allem bei poly- und

nanokristallinen, gesinterten oder ungesinterten Metalloxiden ist dies zu beobachten (Abschnitt 1.2.3). In erster Näherung geht man von einer linearen Beziehung zwischen beiden Größen aus:

$$\sigma_b = P \cdot \sigma_{b, \text{cryst}} \quad (1.31)$$

wobei P als *Perkolationsparameter* die inhomogene Stromverteilung in der Probe für die verschiedenen Geometrien, Temperaturen und Partialdrücke beschreibt.

1.3.2 Realisierung der Kelvin-Sonde

In Abschnitt 1.2.2 wurde der Begriff Austrittsarbeit W_S beschrieben und die Grundlagen präsentiert. Das Prinzip der Kelvin-Sonde geht auf WILLIAM LORD KELVIN OF LARGS (1824 - 1907) zurück [23]. Sie besteht im Wesentlichen aus zwei parallel angeordneten Platten, die einen Kondensator bilden. In Abbildung 1.16 sind die Potentialverhältnisse für eine solche Anordnung gezeigt, wobei hier die rechte Platte aus einem Metall, die linke aus einem Halbleiter besteht.

Für den isolierten Halbleiter (Abbildung 1.16a) ist die Austrittsarbeit W_S^{HL} bestimmt durch die effektive Elektronen-Affinität χ^* und die Bandverbiegung (Oberflächenpotential ψ_S). Die Bandverbiegung gehorcht der Ladungsneutralitätsbedingung:

$$Q_{OL} + Q_{RL} = 0 \quad (1.32)$$

Wird das Metall mit der Rückseite des Halbleiters elektrisch kurz geschlossen (Abbildung 1.16b), bildet sich eine MIS-Struktur. Dadurch kann sich die Bandverbiegung und damit die Austrittsarbeit ändern, so dass gilt:

$$W_S'^{HL} = \chi^* - e\psi_S' \quad (1.33)$$

Die Ladungsneutralitätsbedingung wird dann zu:

$$Q'_{OL} + Q'_{RL} = -Q_M \quad (1.34)$$

so dass der Parallelplattenkondensator geladen ist. Die Differenz beider Austrittsarbeiten W_M und $W_S'^{HL}$ heißt Kontaktspannungsdifferenz (*engl.: contact potential difference CPD*), gemäß:

$$eV'_{CPD} = W_M - W_S'^{HL} \quad (1.35)$$

Es gilt:

$$Q_M = C \cdot V'_{CPD} \quad (1.36)$$

Sobald eine externe Spannung angelegt wird, um den Kondensator zu entladen (Abbildung 1.16c), stellen sich die ursprünglichen Verhältnisse wieder ein, so dass die dazu notwendige Kompensationsspannung gleich der Kontaktspannungsdifferenz V_{CPD} ist. Denn wenn der Kondensator entladen ist, gilt:

$$Q_{OL} + Q_{RL} = -Q_M = 0 \quad (1.37)$$

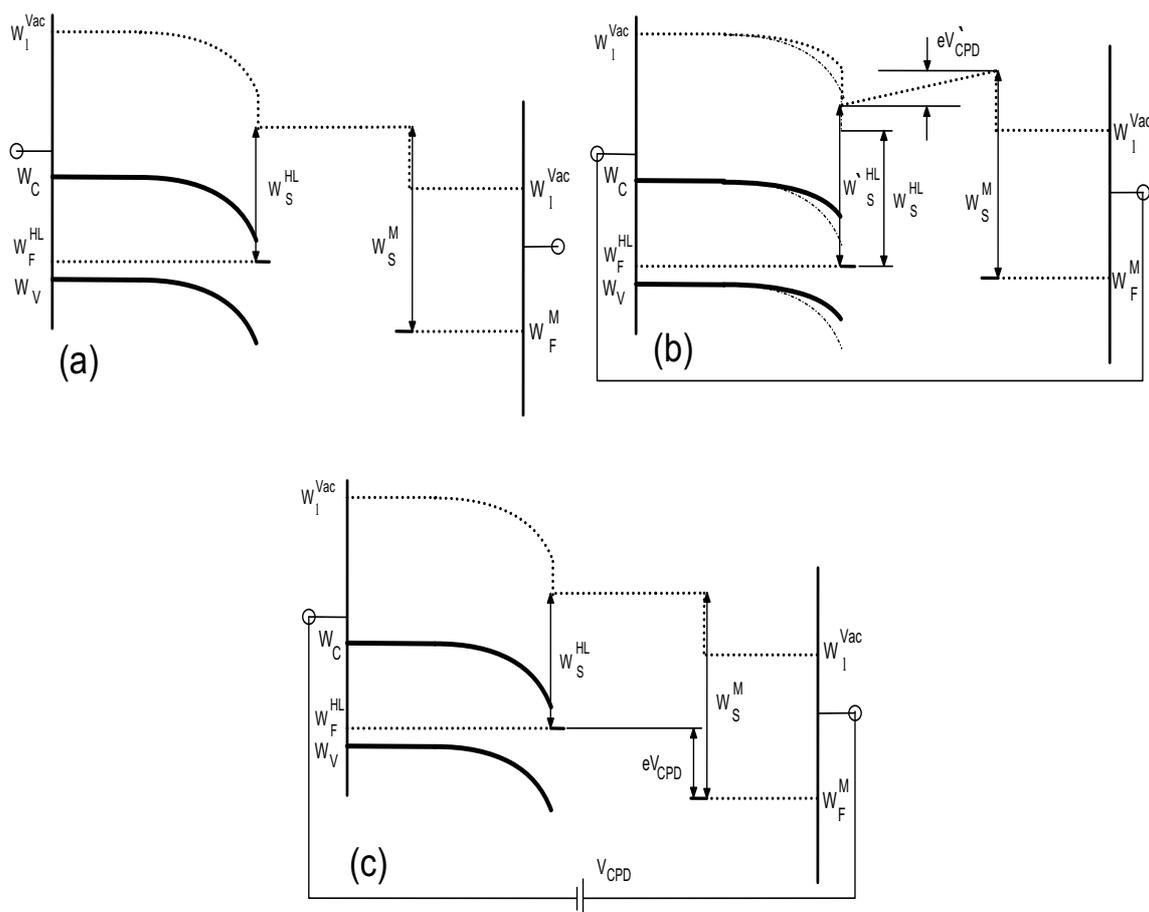


Abbildung 1.16: Energieband-Schema einer Parallelplatten-Kondensator-Anordnung aus einem Halbleiter (links) und einem Metall (rechts). Beide Platten sind isoliert (a), kurzgeschlossen (b), über eine Gleichspannung V_{CPD} vorgespannt, so dass der Kondensator entladen ist (c).

was der Neutralitätsbedingung (1.32) entspricht. Die Austrittsarbeit des Halbleiters kehrt zu ihrem ursprünglichen Wert W_S^{HL} zurück.

Der statische Aufbau des Parallelplatten-Kondensators erlaubt jedoch keine synchrone Messung und hat daher ein niedriges Signal-Rausch-Verhältnis [10]. Zudem können Rest- und Kriechströme als Signal fehlinterpretiert werden. Bei einer modernen Kelvin-Sonde, wie sie zuerst KOHLRAUSCH realisiert hat [24], wird daher deren eine Platten-Elektrode zu gleichmäßig mechanischen Schwingungen angeregt, so dass der Plattenabstand d und damit die Kapazität C periodisch oszilliert. In der Regel ist die Metallelektrode der schwingende Teil der Kelvin-Sonde.

Wegen des periodischen Umladeprozesses resultiert ein Wechselstrom:

$$I(t) = \dot{Q} = \dot{C} \cdot U \tag{1.38}$$

wobei U der zwischen den beiden Platten-Elektroden abfallende Potentialunterschied ist. Die Elektronik der Kelvin-Sonde legt eine konstante Gegenspannung –

die Kontaktpotentialdifferenz CPD – an, um diesen Wechselstrom auf Null zu regeln.

$$I(t) = \dot{Q} = \dot{C} \cdot (U - CPD) = 0 \quad (1.39)$$

Diese Gegenspannung wird als Signal für die Gasmessung verwendet.

Ändert sich bei Gasbeaufschlagung die Austrittsarbeit an der Oberfläche der sensiblen Schicht um $\Delta\Phi$, dann ändert sich auch der über die Plattenelektroden abfallende Potentialunterschied U . Die Kelvin-Sonden-Elektronik muss entsprechend um ΔCPD nachregeln, um den Strom $I(t)$ auf Null zu regeln, gemäß:

$$I(t) = \dot{Q} = \dot{C} \cdot \{(U + \Delta\Phi) - (CPD + \Delta CPD)\} = 0 \quad (1.40)$$

Die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz ΔCPD stimmt also in Betrag und Vorzeichen mit der durch die Gasbeaufschlagung induzierten Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ überein:

$$\Delta CPD = \Delta\Phi \quad (1.41)$$

Die Kelvin-Sonde misst also nicht den absoluten Wert der Austrittsarbeit, sondern kann nur relative Änderungen und Differenzen messen.

1.3.3 Realisierung des GasFETs mit Luftlücke als Hybrid Suspended Gate FET

Für die Messung der Austrittsarbeitsänderung nach dem Feldeffekt-Prinzip stehen zwei Typen GasFETs zur Verfügung: **Hybrid Suspended Gate FET (HSGFET)** und **Floating Gate FET (FGFET)**. Der HSGFET geht zurück auf den monolithischen Suspended Gate FET [59], der erstmals am Institut für Physik der UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN (UniBWM) gefertigt wurde. Der Floating Gate FET geht zurück auf den Capacitively Coupled FET der TU ILMENAU [60, 61].

Prinzip des HSGFETs

Der Hybrid Suspended Gate FET (HSGFET) basiert auf einem MOSFET, dessen Gate abgehoben ist, so dass eine Luftlücke zwischen dem Gate und der darunter liegenden Isolationsschicht entsteht. An der Innenseite des Gates befindet sich die gassensitive Schicht. Gasmoleküle gelangen über die Luftlücke zu dieser Schicht und können dort adsorbieren. Die durch das Adsorbat verursachte Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ wirkt sich über die Luftlücke hinweg als Potentialänderung auf den elektrisch leitfähigen Kanal zwischen Source und Drain. Dessen Leitfähigkeit ändert sich. Wird die Spannung V_{DS} zwischen Source und Drain angelegt, dann äußert sich diese Leitfähigkeitsänderung als Änderung des Drain-Source-Stroms I_{DS} .

Herausstechendstes Merkmal ist die hybride Aufbau- und Verbindungstechnik, die es ermöglicht, Sensoren für verschiedene Gase mit demselben Transducer-FET nach dem Baukastenprinzip zusammenzubauen, indem Gates mit verschiedenen gasempfindlichen Filmen beschichtet werden, bevor sie mit einem Flip-Chip-Bonder kopfüber auf den Transducer-FET geklebt werden [71].

Formal bedeutet die Austrittsenergieänderung eine Verschiebung der Einsatzspannung V_T um den Betrag $\Delta\Phi$. Da der Drain-Source-Strom I_{DS} von V_T abhängt, hat dies eine Stromänderung ΔI_{DS} zur Folge, die in einer nachgeschalteten Auswerteschaltung als Signal verwendet wird. Abbildung 1.17 zeigt die wesentlichen Merkmale eines solchen GasFETs im Querschnitt für einen p -Kanal-FET.

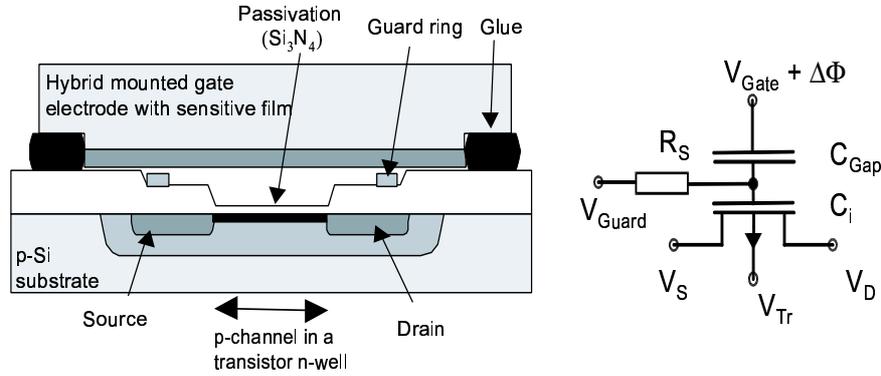


Abbildung 1.17: Prinzipskizze eines Hybrid Suspended Gate FETs (HSGFET) in p -Kanal-Ausführung im Querschnitt. Daneben das Ersatzschaltbild für einen Sensor mit einer leitfähigen Schicht zur Gasetektion.

Einsatzspannung des HSGFETs

Ähnlich wie sich für eine MIS-Struktur die Spannung für das Einsetzen der starken Inversion herleiten lässt [22]:

$$V_T^{MOSFET} = \phi_M - \phi_S + 2\psi_F - \frac{Q_D}{C_i} - \frac{Q_f}{C_i} = \Phi_{MS} + 2\psi_F - \frac{Q_D}{C_i} - \frac{Q_f}{C_i} \quad (1.42)$$

kann auch für eine Metal-Airgap-Insulator-Semiconductor-Struktur (MAIS) eine analoge Formel angegeben werden. Für die Herleitung sei in Abbildung 1.18 eine solche MAIS-Struktur unter der einfachen Flachbandbedingung betrachtet, die auch die lokalen Vakuumenergie-Niveaus zeigt. ϕ_M und ϕ_i beschreiben die Austrittsenergiepotentiale der Metall- und Isolatoroberfläche zur Luft. ϕ_S bezeichnet das Austrittsenergiepotential des Halbleiters am Interface zum Isolator. Sie sind positiv bezogen auf das Fermipotential ψ_F . ψ_F selbst wird auf das intrinsische Niveau des Halbleiters bezogen und ist im konkreten Fall in Abbildung 1.18 negativ. $\delta\phi_i$ ist das Oberflächendipol-Potential des Isolators. Mit dem lokalen Vakuumpotential ϕ'_i innerhalb des Isolators gilt: $\phi'_i - \phi_i = \delta\phi_i$. $\delta\phi_i$ ist positiv, wenn das lokale Vakuumpotential des Isolators von innen nach außen betragsmäßig abnimmt.

Unter der Annahme, dass im Isolator keine fixen Ladungen Q_f vorhanden sind, lässt sich aus der für Parallelplattenkondensatoren gültigen Formel $Q = CU$ nun folgende Gleichung ansetzen:

$$[(V_G - \phi_M) - (V_i - \phi_i)] C_A = [(V_i - \phi'_i) - (V_S - \phi_S)] C_i = (V_S - V_{Sub}) C_D \quad (1.43)$$

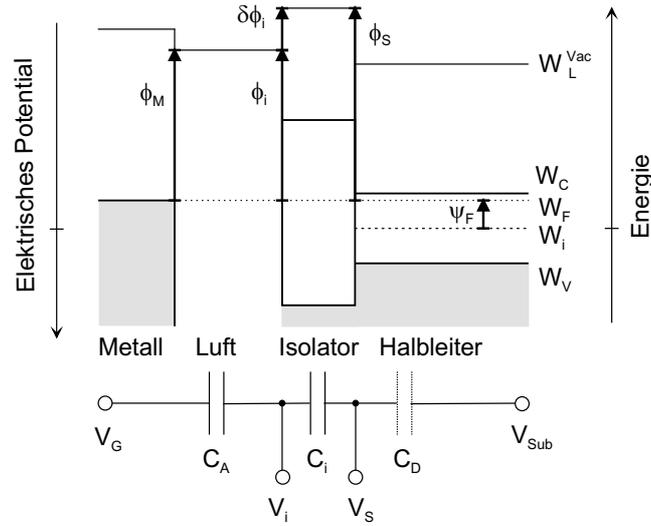


Abbildung 1.18: Flachband-Schema für eine MAIS-Struktur mit lokalen Vakuumniveaus.

Mit $V_{Sub} = 0 \text{ V}$ und $V_S C_D = -Q_D$ lässt sich nach Umordnung schreiben:

$$[(V_G - V_i) - (\phi_M - \phi_i)] C_A = [(V_i - V_S) - (\phi'_i - \phi_S)] C_i = -Q_D \quad (1.44)$$

Mit $\phi_M - \phi_i := \Phi_{Mi}$ und $\phi'_i - \phi_S := \Phi'_{iS}$ lassen sich daraus drei Gleichungen schreiben:

$$[(V_G - V_i) - \Phi_{Mi}] C_A = [(V_i - V_S) - \Phi'_{iS}] C_i \quad (1.45)$$

$$[(V_i - V_S) - \Phi'_{iS}] C_i = -Q_D \quad (1.46)$$

$$[(V_G - V_i) - \Phi_{Mi}] C_A = -Q_D \quad (1.47)$$

Das ist ein lineares Gleichungssystem mit den drei Unbekannten V_G , V_i und V_S . Aus der mittleren Gleichung (1.46) lässt sich herleiten:

$$V_i = V_S - \frac{Q_D}{C_i} + \Phi'_{iS} \quad (1.48)$$

Gleichung (1.48) eingesetzt in Gleichung (1.47) ergibt:

$$V_G = V_S - \frac{Q_D}{C_i} - \frac{Q_D}{C_A} + \Phi_{Mi} + \Phi'_{iS} \quad (1.49)$$

und mit $1/C_{Tot} = 1/C_A + 1/C_i$:

$$V_G = V_S - \frac{Q_D}{C_{Tot}} + \phi_M + \delta\phi_i - \phi_S \quad (1.50)$$

Die Einsatzspannung für starke Inversion ergibt sich mit der Bandverbiegung $V_S = 2\psi_F$. Zusammen mit den Fixladungen Q_f schreibt sich dann:

$$V_T^{HSGFET} = \phi_M - \phi_S + \delta\phi_i + 2\psi_F - \frac{Q_D}{C_{Tot}} - \frac{Q_f}{C_{Tot}} \quad (1.51)$$

wobei Q_D maximal wird mit dem Wert:

$$Q_D = qN_{A,D} \sqrt{\frac{4\epsilon_0\epsilon_{Si}}{N_{A,D}} \left(\frac{\psi_F}{-q} \right)} \quad \begin{cases} < 0 : p\text{-Halbleiter} \\ > 0 : n\text{-Halbleiter} \end{cases} \quad (1.52)$$

($N_{A,D}$: Akzeptor-, Donorkonzentration, q : Elementarladung mit Vorzeichen für Ladungsträgertyp im Inversionsbereich des Halbleiter-Isolator-Interface). Auf die Ähnlichkeit mit Gl. (1.42) für eine MIS-Struktur sei hingewiesen.

Wegen der Luftlücke müssen noch mobile Ladungen berücksichtigt werden, die sich auf der sensitiven Oberfläche, aber auch auf der Isolationsschicht selbst befinden können. Außerdem kann Gasbeaufschlagung auch die Austrittsarbeit der Isolationsschicht ändern. Das heißt, das Oberflächendipol-Potential $\delta\phi_i$ ist variabel. Hierauf wird in Abschnitt 1.3.6 und Kapitel 4 näher eingegangen.

Starke Inversion

Der FET kann in starker oder schwacher Inversion betrieben werden. In starker Inversion ist zwischen dem linearen und dem Sättigungsbereich zu unterscheiden.

Im **linearen Bereich** der Ausgangskennlinie gilt [22]:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_{Tot} \left[(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \left(\frac{1}{2} + \frac{Q_D}{8 C_{Tot} \psi_F} \right) V_{DS}^2 \right] \quad (1.53)$$

Oder einfacher, falls $|V_{DS}| \ll |V_{GS} - V_T|$:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_{Tot} [(V_{GS} - V_T) V_{DS}] \quad (1.54)$$

wobei gilt:

$$\frac{1}{C_{Tot}} = \frac{1}{C_{gap}} + \frac{1}{C_L} + \frac{1}{C_i} \quad (1.55)$$

mit V_{GS} : Gate-Source-Spannung, V_{DS} : Drain-Source-Spannung, V_T : Einsatzspannung, μ : Beweglichkeit, Q_D : Verarmungszonenkapazität zwischen Kanal und Transistor-Wanne, ψ_F : Fermipotential, das bezogen ist auf das intrinsische Potential des Siliziums.

Mit der einfachen Annahme, dass bei Gasadsorption nur eine Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ an der sensitiven Schicht auftritt und gemäß (1.51) zu einer gleich hohen Änderung der Einsatzspannung ΔV_T führt, lässt sich eine Transducer-Empfindlichkeit S für den FET definieren:

$$S = \frac{\partial I_{DS}}{\partial \Delta\Phi} = - \frac{W}{L} \mu C_{Tot} V_{DS} = - g_m \quad (1.56)$$

wobei g_m die sog. *Steilheit* (engl. *transconductance*) ist.

Die Transducer-Empfindlichkeit S gibt an, wie gut $\Delta\Phi$ in ein Stromsignal umgewandelt wird. Diese Größe bestimmt das Signal-Rausch-Verhältnis. Man erkennt, dass S

von den geometrischen Parametern des HSGFETs abhängt. Je größer die Spannung V_{DS} und die Kanalweite W , je kleiner die Kanallänge L und je kleiner der Luftspalt im HSGFET ist (großes C_{Tot} !), desto größer ist die Empfindlichkeit S .

Bei konstantem V_{GS} tritt ab einer bestimmten Drain-Source-Spannung V_{DS} eine Sättigung des Drain-Source-Stroms I_{DS} auf. In diesem **Sättigungsbereich** gilt:

$$I_{DS}^{Sat} = m \frac{W}{L} \mu C_{Tot} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (1.57)$$

wobei der Faktor m von der Dotierkonzentration abhängt und für niedrige Dotierungen annähernd $1/2$ ist. Für die entsprechende Transducer-Empfindlichkeit S ergibt sich somit:

$$S = \frac{\partial I_{DS}^{Sat}}{\partial \Delta\Phi} = 2 m \frac{W}{L} \mu C_{Tot} (V_{GS} - V_T) \quad (1.58)$$

Schwache Inversion

Schwache Inversion tritt auf, wenn $V_{GS} < V_T$. Dann wird der Drain-Source-Strom I_{DS} durch Diffusion dominiert. Es ergibt sich dann analog zum Verhalten eines bipolaren Bauelements eine exponentielle Abhängigkeit des Drain-Source-Stroms I_{DS} . Nach einigen vereinfachten Annahmen lässt sich der Strom für einen MOSFET im sog. Unterschwell- (Subthreshold-)Gebiet beschreiben als [74]:

$$I_{DS}^{sub} \approx I_{max} \exp\left[\frac{\beta}{n} (V_{GS} - V_T^{sub})\right] [1 - \exp(-\beta V_{DS})] \quad (1.59)$$

wobei $\beta = e/kT$, n : Steigungsfaktor in schwacher Inversion (engl.: weak inversion slope factor), V_T^{sub} : Einsatzspannung in schwacher Inversion, I_{max} : Maximaler Drain-Source-Strom, für den gilt:

$$I_{max} \propto \mu C_{Tot} \frac{W}{L} \frac{(kT)^2}{\sqrt{\psi_F}} \quad (1.60)$$

Da auch die Einsatzspannung in schwacher Inversion V_T^{sub} proportional zu Φ_{MS} ist, lässt sich die Transducer-Empfindlichkeit angeben zu:

$$S = \frac{\partial I_{DS}^{sub}}{\partial \Delta\Phi} = - I_{DS}^{sub} \cdot \frac{e}{n kT} = - g_m \quad (1.61)$$

1.3.4 Realisierung des GasFETs mit Luftlücke als Floating Gate FET

Der HSGFET hat den Nachteil, dass die Kapazität C_{Tot} für die Einkopplung des Austrittsarbeitssignals in den Kanal relativ klein ist wegen der großen Luftlücke ($d \sim 1 \mu m$). Die Luftlücke kann nicht beliebig verkleinert werden ohne die Diffusion der Gasmoleküle darin zu behindern [62]. Der Capacitively Coupled FET (CCFET) hat den Nachteil, dass die bauliche Trennung des kapazitiven Spannungsteilers vom

Auslesetransistor den Sensor wegen des Antenneneffekts anfällig macht für äußere Streufelder [60]. Der Floating Gate FET (FGFET) beseitigt elegant diese Nachteile durch Integration des kapazitiven Spannungsteilers und des Auslesetransistors auf kleinstem Raum auf einen Chip.

Prinzip des FGFETs

Abbildung 1.19 oben zeigt den schematischen Aufbau eines FGFETs auf einem Chip. Darunter ist das Ersatzschaltbild zu sehen. Der gasempfindliche Spannungsteiler mit der sensitiven Schicht ist lateral getrennt vom Auslesetransistor. Das hybrid aufgeklebte Gate mit der sensitiven Schicht, die n -dotierte Wanne im p -Silizium-Substrat und eine im Siliziumoxid vergrabene, leitfähige Platte (polykristallines Silizium oder Aluminium) bilden einen großflächigen kapazitiven Spannungsteiler bestehend aus drei in Serie geschalteten Kondensatoren C_{Gap} , C_{Pass} und C_{Ox} . Die mittlere Platte ist über eine Leiterbahn mit dem Gate des Auslese-MOSFETs verbunden. Mittelplatte und Gate sind zwischen zwei Lagen aus Siliziumdioxid elektrisch isoliert und deshalb elektrisch floatend. Sie bilden das Floating Gate. Eine Schicht aus Si_3N_4 passiviert die Oberfläche des Transducers. Ein Guard-Ring umfasst die vom kapazitiven Spannungsteiler erfasste Oberfläche des Transducers.

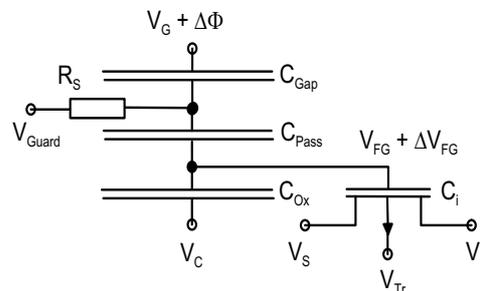
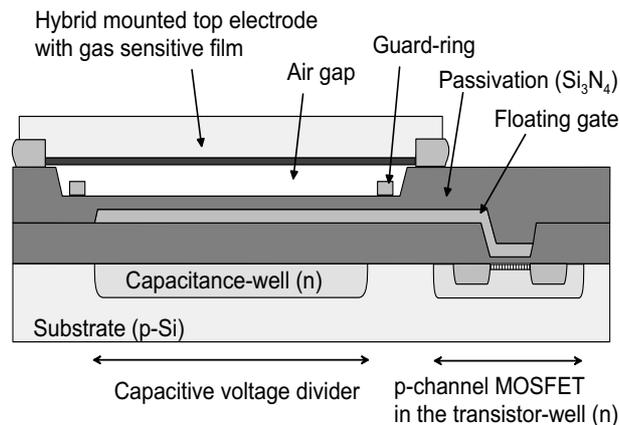


Abbildung 1.19: Prinzipskizze eines Floating Gate FETs (FGFET) in p -Kanal-Ausführung im Querschnitt. Darunter das Ersatzschaltbild für einen Sensor mit einer leitfähigen Schicht zur Gasdetektion.

Die elektrischen Potentiale V_G und V_C an der oberen und unteren Elektrode bestimmen das Potential V_{FG} des Floating Gate über den kapazitiven Spannungsteiler. V_{FG} bestimmt den Drain-Source-Strom I_{DS} des Auslese-MOSFETs. Eine Austritts-arbeitsänderung $\Delta\Phi$ an der sensitiven Schicht ändert das Potential des Floating Gate um ΔV_{FG} und führt damit zu einer Stromänderung ΔI_{DS} .

Kennlinie des FGFETs

Die Kennlinie für den FGFET soll an Hand eines einfachen Modells eines Spannungsteilers aus zwei Kondensatoren erläutert werden (Abbildung 1.20). Die mittlere Elektrode ist nicht vergraben, sondern der Atmosphäre ausgesetzt. Die Halbleitereigenschaft der n -Wanne sei vernachlässigt.

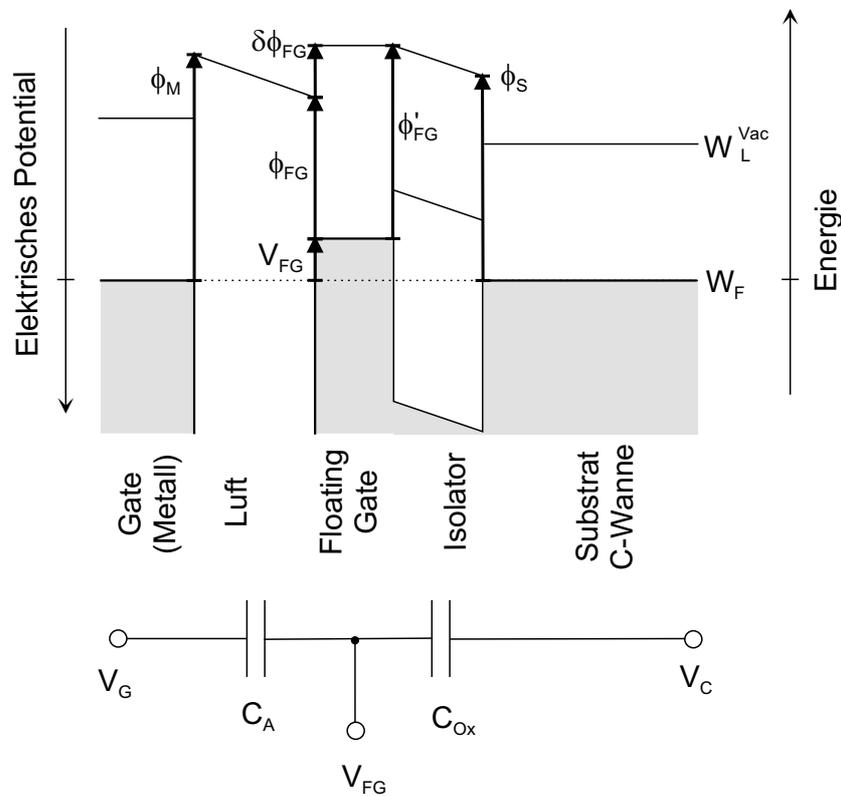


Abbildung 1.20: Potentialverteilung für das Floating Gate im kapazitiven Spannungsteiler. Für das Substrat ist ein hochleitendes Material angenommen (Metall oder hochdotiertes Silizium).

Unter der Annahme, dass im Isolator keine Ladungen vorhanden sind, lässt sich aus der für Parallelplattenkondensatoren gültigen Formel $Q = CU$ folgende Gleichung ansetzen:

$$Q = C_A [(V_G - \phi_M) - (V_{FG} - \phi_{FG})] = C_{Ox} [(V_{FG} - \phi'_{FG}) - (V_C - \phi_S)] \quad (1.62)$$

wobei gilt:

$$\phi'_{FG} = \phi_{FG} + \delta\phi_{FG} \quad (1.63)$$

Umformung ergibt:

$$(C_A + C_{Ox})V_{FG} = C_A(V_G - \phi_M + \phi_{FG}) + C_{Ox}(V_C - \phi_S + \phi'_{FG}) \quad (1.64)$$

und damit:

$$V_{FG} = \frac{C_A}{C_A + C_{Ox}} (V_G - \phi_M + \phi_{FG}) + \frac{C_{Ox}}{C_A + C_{Ox}} (V_C - \phi_S + \phi'_{FG}) \quad (1.65)$$

Gasbeaufschlagung bewirkt über die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi_M$ eine Änderung des Floating Gate Potentials von

$$\Delta V_{FG} = - \frac{C_A}{C_A + C_{Ox}} \Delta\phi_M \quad (1.66)$$

Weil der Einkoppelfaktor $C_A/(C_A + C_i)$ immer kleiner als Eins ist, gilt:

$$|\Delta V_{FG}| < |\Delta\phi_M| \quad (1.67)$$

Mit demselben Faktor koppeln auch Änderungen der Austrittsarbeit $\Delta\phi_{FG}$ an der Oberfläche des Floating Gate ein.

$$\Delta V_{FG} = \frac{C_A}{C_A + C_{Ox}} \Delta\phi_{FG} \quad (1.68)$$

Der Unterschied liegt beim entgegengesetzten Vorzeichen der Änderung. Ziel muss also sein den Beitrag der Floating Gate Oberfläche zu minimieren, um nur das Signal der sensitiven Schicht zu erhalten.

Die externen und internen Potentiale der Gl. (1.65) lassen sich jeweils zusammenfassen zu:

$$V_{FG} = \frac{C_A V_G + C_{Ox} V_C}{C_A + C_{Ox}} - \frac{C_A (\phi_M - \phi_{FG}) + C_{Ox} (\phi_S - \phi'_{FG})}{C_A + C_{Ox}} \quad (1.69)$$

Im **linearen Bereich der Kennlinie** ergibt sich für den Drain-Source-Strom I_{DS} des MOSFETs:

$$I_{DS} = \mu \frac{W}{L} C_i (V_{FG} - V_T) V_{DS} \quad (1.70)$$

wobei μ : Beweglichkeit der Ladungsträger im FET-Kanal, W und L : Weite und Länge des Kanals, C_i : Kapazität zwischen Floating Gate und Kanal, V_T : Einsatzspannung des MOSFETs, V_{DS} : Drain-Source-Spannung.

Damit ergibt sich für die Transducer-Empfindlichkeit S des FGFETs:

$$S = \frac{\partial I_{DS}}{\partial \Delta\Phi} = - \mu \frac{W}{L} C_i \frac{C_A}{C_A + C_{Ox}} = - g_m \cdot \frac{C_A}{C_A + C_{Ox}} \quad (1.71)$$

g_m : Steilheit des MOSFETs.

Im Gegensatz zum HSGFET ändert also die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ nicht die Einsatzspannung V_T des FETs. Sie ändert nur das Potential des Floating Gate. Der Verlust, der sich mit dem Einkoppelfaktor $C_A/(C_A + C_{Ox}) < 1$ ergibt, wird mehr als kompensiert durch die hohe Kapazität C_i . Ein großes Verhältnis W/L wie für den HSGFET ist nicht mehr nötig. Mit V_G , V_C und V_{Tr} besitzt der FGFET mehr Ansteuermöglichkeiten als der HSGFET (V_G und V_{Tr}). V_{Tr} ist das Transistorwanne-Potential.

Im **Sättigungsbereich des MOSFETs** ergibt sich konsequenterweise:

$$I_{DS}^{Sat} = m \frac{W}{L} \mu C_i (V_{FG} - V_T)^2 \quad (1.72)$$

wobei der Faktor m von der Dotierkonzentration des Kanals abhängt und für niedrige Dotierungen annähernd $1/2$ ist. Für die entsprechende Transducer-Empfindlichkeit S ergibt sich somit:

$$S = \frac{\partial I_{DS}^{Sat}}{\partial \Delta\Phi} = -2 m \frac{W}{L} \mu C_i (V_{FG} - V_T) \frac{C_A}{C_A + C_{Ox}} \quad (1.73)$$

Im **Unterschwellbereich** ergibt sich eine zu Gl. (1.59) analoge Beziehung. Es müssen lediglich die Größen V_{GS} und C_{Tot} gegen V_{FG} und C_i getauscht werden:

$$I_{DS}^{sub} \approx I_{max} \exp \left[\frac{\beta}{n} (V_{FG} - V_T^{sub}) \right] [1 - \exp(-\beta V_{DS})] \quad (1.74)$$

wobei $\beta = e/kT$, n : Steigungsfaktor in schwacher Inversion (engl.: weak inversion slope factor), V_T^{sub} : Einsatzspannung in schwacher Inversion, I_{max} : Maximaler Drain-Source-Strom, für den gilt:

$$I_{max} \propto \mu C_i \frac{W}{L} \frac{(kT)^2}{\sqrt{\psi_F}} \quad (1.75)$$

Da das Floating Gate Potential proportional zu Φ_{MS} ist, lässt sich die Transducer-Empfindlichkeit S angeben zu:

$$S = \frac{\partial I_{DS}^{sub}}{\partial \Delta\Phi} = -I_{DS}^{sub} \cdot \frac{e}{n kT} \frac{C_A}{C_A + C_{Ox}} \quad (1.76)$$

1.3.5 Realisierung des FotoFETs

Bei einem MOSFET absorbiert ein Gate aus hochdotiertem polykristallinem Silizium oder einem Metallsilizid stark das Licht, so dass nur ein Bruchteil der Leistung in den Drain-Source-Kanal gelangt. Allenfalls bei einem Sperrschicht-FET (engl. junction-FET oder JFET) ist das aus einem pn-Übergang bestehende Gate lichtdurchlässig und ein Lichteinfluss auf den Kanal möglich [64].

Will man einen MOSFET als Fototransistor mit Verstärkerfunktion verwenden, so muss zunächst das Gate lichtdurchlässig gemacht werden, aber weiterhin leitfähig bleiben, um eine elektrische Ansteuerung zu gewährleisten. Zweitens muss

eine Schattenmaske aufgebracht werden, so dass nur der Kanalbereich des FETs ausgeleuchtet wird. Denn die pn -Übergänge zwischen Source-Substrat bzw. Drain-Substrat sind als Fotodiode wirksam und würden dann zu einem erhöhten Substratstrom führen.

Eine Möglichkeit, das Gate lichtdurchlässig zu machen, ist eine extrem dünne Metallbedampfung von maximal 10 nm [22], die dann semitransparent ist. Am Institut für Physik der UNIBWM wurde eine neue Variante hergestellt, die ein leitfähiges durchsichtiges Metalloxid als Gate einsetzt.

Auf Grund ihrer großen Energiebandlücke absorbieren leitfähige transparente Metalloxide (engl. *transparent conductive oxide* TCO) Licht erst im kurzwelligen oder UV-Bereich. Andererseits haben sie wegen ihrer hohen Defektdichte trotz der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit eine hohe Leitfähigkeit. Der bekannteste Vertreter dieser Materialklasse ist Indium-Zinn-Oxid (engl. *indium tin oxide* ITO), das Verwendung findet in Solarzellen [64], Organische LEDs (OLED) [45] und Flatpanel-Displays [65]. ITO fand schon Anwendung als Gate-Kontakt in JFETs auf InGaAs-Basis [67, 68].

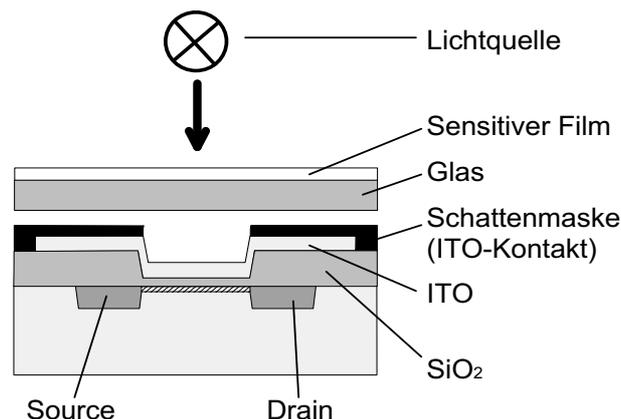


Abbildung 1.21: Prinzip des Fototransistors mit ITO als Gate. Die Schattenmaske dient als ITO-Kontakt. Der gasempfindliche Film auf dem Glas-Substrat verändert seine Lichtabsorption bei Gasbeaufschlagung.

Ein MOSFET mit ITO-Gate kann als Foto-Transducer mit integrierter Verstärkerfunktion verwendet werden, um Lichtintensitäten zu messen. Er ersetzt damit eine Fotodiode mit nachgeschaltetem Transistor. Er lässt sich auch als Gassensor verwenden, indem die gasinduzierten optischen Absorptionsänderungen von lichtdurchlässigen Membranen gemessen werden. Abbildung 1.21 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines solchen optischen Gassensors. Das Glassubstrat mit der gassensitiven Schicht liegt auf dem Fototransistor. Der Fototransistor besteht aus einem FET, dessen Gate aus dem lichtdurchlässigen ITO besteht. Die Schichtdicke ist so gewählt, dass die Reflektion minimal ist. Eine auf den FET aufgedampfte Schattenmaske aus Metall sorgt dafür, dass Licht nur in den Kanalbereich eindringen kann. Auf dem

Weg in den FotoFET muss das Licht das Substrat mit der sensitiven Schicht passieren. Die Licht-Wellenlänge wird so gewählt, dass sie in das Maximum der spektralen Absorption fällt. Idealerweise wählt man eine Schicht, deren Absorption bei Gasbeaufschlagung abnimmt. Denn Signale von einem niedrigen Signal-Basispegel weg zu messen führt zu einem besseren Signal-Rausch-Verhalten als von einem hohen Signal-Basispegel zu messen: Im Ausgangszustand fließt nur der Dunkelstrom mit einer entsprechend niedrigen Rauschleistung. Bei Lichteinfall erhöhen die an den Fotostrom gekoppelten Rauschanteile das Gesamtrauschen.

In Kapitel 3.4 werden die technologischen Details der Herstellung und Aufbaus gebracht.

1.3.6 Kompensation der Störgrößen Temperatur und Feuchte beim GasFET

Ein stabiles Basissignal mit vernachlässigbarem Einfluss durch Temperatur und Feuchte sind unabdingbar für den zuverlässigen Betrieb als Gassensor. HSGFET sowie FGFET werden jedoch von beiden Größen gestört. Nur durch besondere Maßnahmen (Guard-Ring, Referenz-FET oder Heizen) kann deren Einfluss unterdrückt werden.

Beitrag der Referenz-Oberfläche

Aus den Gleichungen (1.51) und (1.69) kann ersehen werden, dass nicht nur die Austrittsleistungsänderung der sensitiven Schicht eine Stromänderung verursacht, sondern auch die ihr gegenüberliegende Referenzoberfläche. Die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi_i$ an der Transducer-Oberfläche des HSGFETs bzw. $\Delta\phi_{FG}$ an der Oberfläche des FGFETs führt zu einer Stromänderung ΔI_{DS} . Diese Änderungen der Austrittsarbeit koppeln mit denselben Faktoren ein wie die sensitive Schicht des Gate jedoch mit einem entgegengesetzten Vorzeichen.

Für den HSGFET ergibt sich:

$$\Delta V_T = \Delta\phi_M - \Delta\phi_i \quad (1.77)$$

und für den FGFET:

$$\Delta V_{FG} = - \frac{C_A}{C_A + C_{Ox}} (\Delta\phi_M - \Delta\phi_{FG}) \quad (1.78)$$

Daraus ergeben sich zwei Folgerungen:

1. Zur Detektion des Zielgases mit der sensitiven Schicht am Gate sollte die Referenz-Oberfläche so beschaffen sein, dass ihre Änderung der Austrittsarbeit bei Gasbeaufschlagung minimal ist. Eine absolut inerte Referenz-Oberfläche ist jedoch praktisch kaum realisierbar (z.B. Feuchte-Einfluss)

- Besteht die Referenz-Oberfläche aus demselben gassensitiven Material wie das Gate, dann ist nach Gl. (1.77) und (1.78) bzw. Gl. (1.51) und (1.69) zu erwarten, dass sich die Austrittsarbeitsänderungen beider Oberflächen kompensieren und sich der Drain-Source-Strom nicht ändert.

Feuchte-Einfluss

Wassermoleküle haben polaren Charakter. Ein Molekül besitzt ein Dipolmoment von $1,854 D$ (Debye) [82]. Daher verursachen Wassermoleküle ein starkes Austrittsarbeitssignal im GasFET, sobald es zu Adsorption kommt. Adsorption findet nicht nur an der sensitiven Schicht des Gate, sondern auch an allen übrigen frei zugänglichen Flächen statt. Insbesondere an den Referenz-Oberflächen, die der sensitiven Fläche gegenüberliegen, hat adsorbiertes Wasser als Dipolschicht Wirkung, da die korrespondierende Potentialänderung ebenfalls den Drain-Source-Strom ändert.

Außerdem ist bekannt, dass SiO_2 eine chemisorbierte „permanente“ Wasserhaut von etwa 10 nm Dicke (vornehmlich OH-Gruppen) und darüber eine physisorbierte und daher weniger stark gebundene „temporäre“ Wasserhaut von etwa 50 nm Dicke besitzt [70]. Die temporäre Wasserhaut kann durch Ausheizen an Luft bei $150\text{...}200 \text{ }^\circ\text{C}$ entfernt werden, bildet sich aber nach dem Abkühlen erneut innerhalb von 15 Minuten. Um die permanente Wasserhaut abzutragen, ist ein Ausheizen im Vakuum bei $400\text{...}500 \text{ }^\circ\text{C}$ notwendig (s. Abschnitt 1.1.6).

Auch für das LPCVD- Si_3N_4 , das als Diffusionsbarriere und Passivierungsschicht über dem isolierenden Siliziumoxid des Kanals im HSGFET Verwendung findet, ist bekannt, dass es an der Oberfläche durch den Luftsauerstoff oxidiert wird und deshalb eine ähnliche Wasserhaut besitzt [77, 3]. Außerdem ist es hydrophil und wird von Wasser benetzt [79].

Auch bei vielen Metalloxiden sind beide Typen von Wasserfilmen zu beobachten. Diese Wasserfilme ermöglichen den Transport von Ionen an der Oberfläche [3].

Ein Guard-Ring, der auf einem bestimmten elektrischen Potential gehalten wird, verhindert Ladungstransport. Die Benutzung eines zweiten baugleichen, aber gasunempfindlichen FETs kompensiert die Signalbeiträge, die von der Referenz-Oberfläche oberhalb des Kanals (HSGFET) bzw. oberhalb des Floating Gate (FGFET) stammen. Diese Effekte wurden genauer im Rahmen dieser Arbeit für den HSGFET untersucht. Die Ergebnisse und ihre Kompensation werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Temperatureinfluss

Eine temperaturstabile Basislinie kann erreicht werden, indem der Sensor künstlich bei einer Betriebstemperatur oberhalb Raumtemperatur gehalten wird, und/oder indem der Temperatureinfluss reduziert wird.

Temperatur beeinflusst die Adsorptionsprozesse an der gasempfindlichen Schicht. Sowohl die Zahl der adsorbierten Gassorten als auch deren Adsorptionschemie und -dynamik verändern sich. In Hinsicht auf Austrittsarbeitsmessungen bedeutet das,

dass der Wert von $\Delta\Phi$ als auch die Sättigungszeit von der Temperatur abhängen. Die gasempfindliche Schicht selbst soll so gewählt sein, dass sie nicht durch Wärmeeinwirkung modifiziert wird, sondern stabil bleibt. Auch die durch die hybride Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) hergestellte klebende Verbindung zwischen sensitivem Gate und Transducer-FET ist temperaturunabhängig, falls das Gate komplett auf dem FET ruht; Wärmeausdehnungseffekte treten dann nicht auf.

Im Transducer-FET selbst beeinflusst Temperatur die Ladungsträgerbeweglichkeit μ und das Fermipotential ψ_F . Für den Betrieb in starker Inversion im linearen Bereich kann für den HSGFET folgende Temperaturabhängigkeit hergeleitet werden (s. Anhang A):

$$\frac{dI_{DS}}{dT} = -\frac{\alpha}{T} I_{DS} - \mu \frac{W}{L} C_{Tot} V_{DS} \left(2 - \frac{1}{C_{Tot}} \frac{Q_D}{2\psi_F} \right) \frac{\partial\psi_F}{\partial T} \quad (1.79)$$

Und für den FGFET (ebenfalls Anhang A):

$$\frac{dI_{DS}}{dT} = -\frac{\alpha}{T} I_{DS} - \mu \frac{W}{L} C_i V_{DS} \left(2 - \frac{1}{C_i} \frac{Q_D}{2\psi_F} \right) \frac{\partial\psi_F}{\partial T} \quad (1.80)$$

Unabhängig vom Kanaltyp ist der erste Term immer positiv, während der zweite immer negativ ist. Durch geeignete Wahl der Gate-Spannung V_{GS} kann ein Arbeitspunkt gefunden werden, in dem der Temperaturgang dI_{DS}/dT minimal ist. Dieser Punkt wird „isothermer Punkt“ genannt.

Kapitel 2

Eigenschaften, Herstellung und Charakterisierung der Metalloxide

2.1 Allgemein

Für die Herstellung von Metalloxiden stehen verschiedene Verfahren der Synthese (Sol-Gel, Kalzinierung) und Abscheidung (Siebdruck, Spray-Pyrolyse, Laser-Ablation, CVD, etc.) zur Verfügung. Die Metalloxide in dieser Arbeit wurden mittels Sputtern und Verdampfen hergestellt, weil diese beiden Methoden im Vergleich zu den chemischen Abscheideverfahren ultradünne, stöchiometrisch reine und homogene Schichten mit zum Teil sehr guten und definierten kristallinen Eigenschaften liefern. Insbesondere letzter Aspekt ist wichtig für eine einwandfreie Charakterisierung der gassensitiven Fähigkeiten.

Forderungen an den Restgasdruck

Beim Bedampfen im Hochvakuum hat der Druck p des Restgases zwei Bedingungen zu genügen: Erstens muss die geradlinige Ausbreitung der Dampfteilchen gewährleistet sein, damit z.B. beim Bedampfen durch Masken scharfe Konturen entstehen. Zum anderen muss am Substrat das Verhältnis der Stoßraten von Restgas- und Dampfteilchen mit Rücksicht auf die Reinheit der Schicht hinreichend klein sein.

Der Anteil N eines Stroms von N_0 Teilchen, der eine Strecke x im Gas ohne Stöße durchläuft, beträgt nach [70]:

$$N = N_0 \exp(-x/\bar{l}) \quad (2.1)$$

Dabei ist die mittlere freie Weglänge \bar{l} umgekehrt proportional zum Restgasdruck und dem Wirkungsquerschnitt eines Stoßes. Für den Wert \bar{l} der üblichen Komponenten des Restgases gilt annähernd [70]:

$$\bar{l}p = 5 \text{ mmPa} \quad (2.2)$$

Größenordnungsmäßig gilt dies auch für die freie Weglänge der Dampfteilchen im Restgas beim Druck p . Bei $p = 10^{-4}$ mbar ist dann $\bar{l} = 50$ cm, so dass bei einem Abstand von 15 cm 74 % aller Dampfteilchen ohne Stoß das Substrat erreichen. Der Prozessdruck in der Abscheidungskammer darf bei üblichen Abständen x zwischen 5 und 30 cm diesen Wert nicht überschreiten, damit der Molekularstrahl auf dem Weg zum Substrat nicht zu stark durch Stöße mit dem Restgas abgeschwächt wird.

2.2 Cobaltoxid

2.2.1 Eigenschaften

Cobaltoxid liegt in den Verbindungen CoO und Co₃O₄ vor. Da beide Oxide Sauerstoff absorbieren können, ferner miteinander Mischkristalle bilden, ist eine stöchiometrische Reindarstellung schwierig. An Luft ist CoO unterhalb 200 °C und oberhalb 900 °C beständig. Im Zwischengebiet wird es je nach Schichtdicke ganz oder teilweise zu Co₃O₄ oxidiert [37]. Am besten funktioniert dies bei Temperaturen von 500 bis 700 °C in reinem Sauerstoff ($p(O_2) = 1$ bar) wie das Phasendiagramm Abbildung 2.1 für Co-O zeigt.

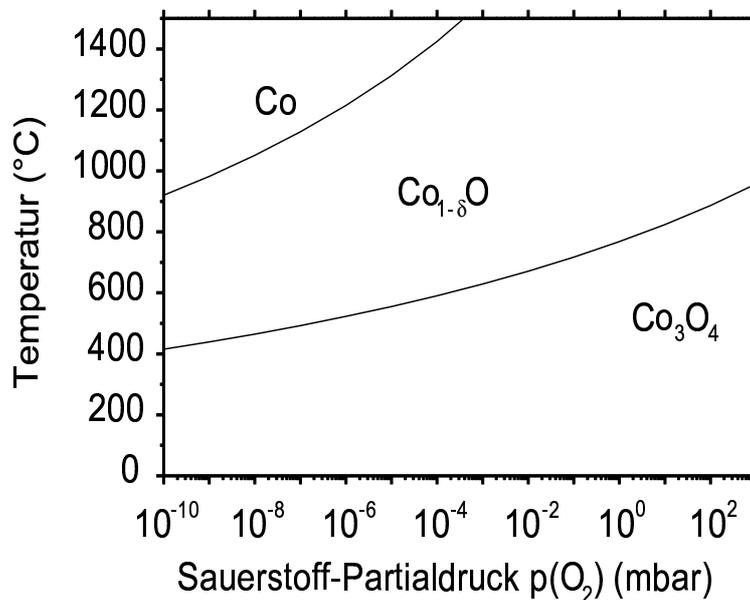


Abbildung 2.1: Phasendiagramm Co - O [35].

CoO kristallisiert bei Raumtemperatur kubisch flächenzentriert (NaCl-Gitter). Es zeigt jedoch große Stöchiometrieschwankungen mit Metall-Vakanzen, so dass es korrekterweise als Co_{1-δ}O bezeichnet werden muss. Die Energiebandlücke des CoO beträgt 3,6 eV. Für Co_{1-δ}O liegen die negativ geladenen Metall-Vakanzen V'_{Co} und V''_{Co} 0,5 eV bzw. 0,7 eV oberhalb der Valenzbandkante, so dass es bei Raumtemperatur ein Isolator ist ($\rho \approx 10^5 \Omega cm$). Erst bei hohen Temperaturen $T \approx 1000$ °C kommt

es zu merklicher Löcherleitung. Die Löcherleitung ist stark von der aufgenommenen Menge Sauerstoff abhängig. Die Löcher-Drift-Beweglichkeit bei $T = 800...1500\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt nur $\mu_p \approx 0,3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [35]. Die Löcher-Hall-Beweglichkeit ist im Temperaturbereich $T = \text{RT}...1500\text{ }^\circ\text{C}$ weitgehend konstant mit $\mu_p = 0,05...0,1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [35]. CoO ist unterhalb der Néel-Temperatur $T_N = 19\text{ }^\circ\text{C}$ antiferromagnetisch, darüber paramagnetisch [35]. Die dielektrische Konstante ϵ variiert in der Literatur zwischen 12 und 22,5 [35]. Die Farbe schwankt je nach Sauerstoffgehalt. Der Brechungsindex liegt bei 2,33 [37].

Co₃O₄ ist bei Raumtemperatur ein Spinell (CoO·Co₂O₃). Ein Co²⁺-Ion ist mit 4 O²⁻ tetraedrisch koordiniert, ein Co³⁺-Ion mit 6 O²⁻ oktaedrisch. Energetisch sind die Ionisationen Co²⁺ und Co³⁺ nur 0,5...1,0 eV separiert [35]. In der Literatur sind die Angaben über die Bandlücken-Energie spärlich. [29] beziffert sie auf 0,8...0,9 eV. Das Oxid ist an Luft stabil bis ca 970 °C, bevor es sich zu Co_{1-δ}O zersetzt (Abbildung 2.1). Das Oxid ist *p*-leitend mit einem spezifischen Widerstand von $\rho \approx 10^4\text{ }\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur. Röntgen-Untersuchungen (XRD, XPS) haben ergeben, dass mit den Metall-Vakanzen sich das Oxid zu festen Phasen zwischen Co₃O₄ und dem hypothetischen Defekt-Spinell $\gamma\text{-Co}_2\text{O}_3$ umordnet [35]. Das Oxid ist in der Lage O₂ in seiner Kristall-Struktur einzulagern. Das Oxid ist paramagnetisch bei Raumtemperatur und thermoelektrisch (Seebeck-Effekt) [35, 37]. Bei 575 °C, der Temperatur der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung des Quarzes, beginnt Co₃O₄ mit SiO₂ unter Silikatbildung zu reagieren. Nach 30 Minuten langem Erhitzen bei 600 °C haben 2 % des Co₃O₄ mit SiO₂ reagiert. Die Reaktion ist noch langsam, beschleunigt aber stark mit der Temperatur [37].

	CoO	Co ₃ O ₄
Kristallstruktur (RT)	NaCl-Typ	Spinell
Mikrohärte	3,8 GPa (20 °C)	—
Bildungsenthalpie $\Delta H_{25\text{ }^\circ\text{C}}$	-239,5 kJ(g mol) ⁻¹	-854,1 kJ(g mol) ⁻¹
E_{gap}	2,6 eV	0,8...0,9 eV [29]
elektrische Leitung	<i>p</i> -leitend	<i>p</i> -leitend
spezif. Widerstand $\rho(\text{RT})$	$7 \times 10^5\text{ }\Omega\text{cm}$	$2 \times 10^4\text{ }\Omega\text{cm}$
Dielektrische Konstante ϵ	12...22,5	
Dichte	6,46 g/cm ³	6,05 g/cm ³
Schmelzpunkt	1810 °C	967 °C (dissoziiert)
Néel-Temperatur T_N	19 °C	-240 °C
Magnetismus $T < T_N$	antiferromagnetisch	antiferromagnetisch
Magnetismus $T > T_N$	paramagnetisch	paramagnetisch
Brechungsindex n	2,33	—
Farbe	wechselnd	schwarz
sonstige		thermoelektrisch

Tabelle 2.1: Physikalische Werte für CoO und Co₃O₄ [35, 37, 41].

Aus hydratisiertem Co₂O₃ kann ein Cobaltoxid synthetisiert werden, dessen Zusam-

mensetzung der Formel Co_2O_3 nahe kommt. Die Röntgenanalysen zeigen jedoch nur Co_3O_4 . Das heißt, dass Co_2O_3 nur in hydratisierter Form stabil ist. Bei Dehydrierung wandelt es sich in Co_3O_4 um, in dessen Kristallstruktur überschüssiges O_2 adsorptiv gebunden ist [37].

Tabelle 2.1 zeigt die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der beiden Cobaltoxide auf einen Blick.

2.2.2 Präparation und Herstellung

Für die Abscheidung von Cobaltoxid auf Silizium wurden die Wafer (einseitig poliert, p^+ , $\langle 100 \rangle$) zuvor einem RCA-ähnlichen Reinigungsprozess unterzogen (Tabelle 2.2) bevor sie in die Ultrahochvakuum(UHV)-Anlage eingeschleust wurden.

Schritt	Mischung	Behandlung
RCA 1	5 H_2O / 1 NH_3 (25 %) / 1 H_2O_2 (30 %)	15 <i>min</i> / 50 °C
RCA 2a	1 HF (50 %) / 10 H_2O_2 (10 %)	15 <i>sek</i> / RT
RCA 2b	DI-Wasser	Spülung
RCA 3	6 H_2O / 1 HCl (37 %) / 1 H_2O_2 (30 %)	15 <i>min</i> / 50 °C

Tabelle 2.2: RCA-Clean für Silizium-Wafer [79].

In der UHV-Anlage wurden die Si-Wafer für 20 *min* auf 920 °C aufgeheizt, um das natürliche Oxid auf der Oberfläche zu desorbieren, bevor das Cobaltoxid im Vakuum abgeschieden wurde.

Für die Abscheidung des Cobaltoxids auf die Substrate des INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE MESSTECHNIK¹ (IPM) der Fraunhofer-Gesellschaft musste auf die intensive Reinigung verzichtet werden, um weder die isolierende SiO_2 -Schicht noch den Lift-Off-Lack zu beschädigen.

Für die Abscheidung in der UHV-Anlage (Abbildung 2.3) wurde auf einen bereits bestehenden Prozess zurückgegriffen, der für NiO und Ga_2O_3 entwickelt worden war [39, 80]. Der Basisdruck in der Anlage betrug ca. 1×10^{-9} mbar, so dass die Kontamination der Silizium-Oberfläche mit Restgasmolekülen sehr gering ist. Laut Massenspektrometer besteht das Restgas-Spektrum überwiegend aus H_2O , N_2 , O_2 . Die Anteile an C_xH_y , CO und CO_2 sind deutlich unter 1×10^{-12} mbar. Für die Abscheidung wurde in einem Elektronenstrahlverdampfer Cobalt (fest, 99,999 %) zum Schmelzen (ca. 1000 °C im Vakuum) gebracht bis der Dampfdruck mit $p = 5 \times 10^{-9}$ mbar (Abbildung 2.2) so groß wurde, dass auf dem 20 cm entfernten Wafer Abscheideraten von ca. 2,5 nm/min erreicht wurden. Mit einem Schwingquarz der Firma INTELLEMETRICS² seitlich auf Höhe des Wafers wurde die Abscheiderate gemessen. Während

¹Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik, Heidenhofstr. 8, D-79110 Freiburg i. Br.

²Intellectrics Ltd, Glasgow G81 1UY (UK)

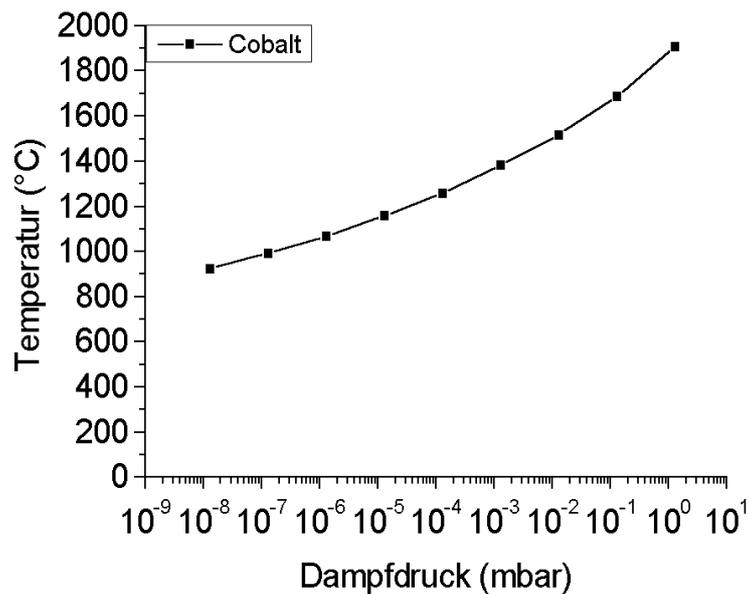


Abbildung 2.2: Dampfdruck-Kurve von Cobalt [58].

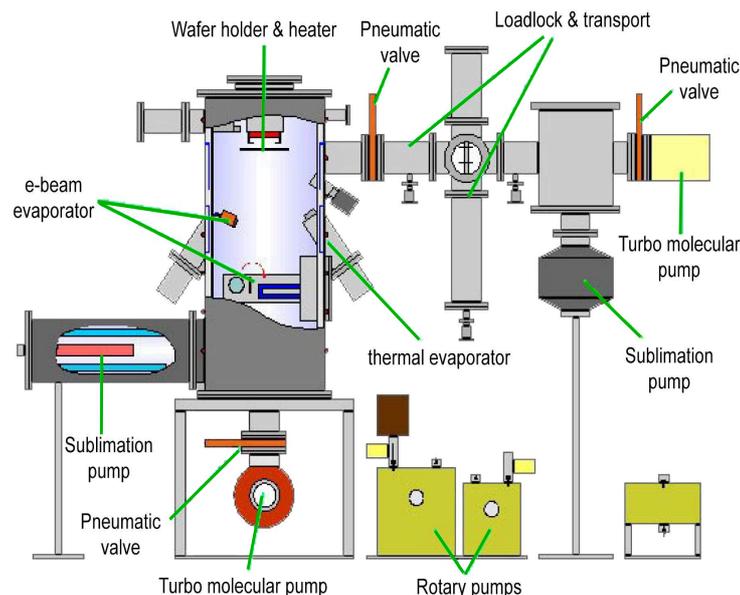


Abbildung 2.3: UHV-Anlage zur Herstellung von Metalloxiden auf Wafern.

der Abscheidung wurde in die Abscheidungskammer Sauerstoff eingelassen (Reinheitsklasse 5), so dass Cobaltoxid und nicht Cobalt auf dem Wafer abgeschieden wurde. Da stöchiometrisches Oxid gewünscht war, wurde der Partialdruck für Sauerstoff möglichst hoch gehalten ($p(\text{O}_2) = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$). Höhere Drücke p waren nicht möglich, weil dann die mittlere freie Weglänge \bar{l} für den Co-Strahl zu gering und die Gefahr einer durch den Elektronenstrahl verursachten Plasma-Entladung in der

Verdampferzelle zu groß werden. Die Wafer-Temperatur während der Abscheidung lag bei Raumtemperatur.

Bei den Wafern mit direkt auf Silizium abgeschiedenem Cobaltoxid erfolgte die Temperung entweder noch in der Abscheidungskammer im Vakuum (Temperaturen bis $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei $p(\text{O}_2) < 1 \times 10^{-9}\text{ mbar}$, 2 Stunden Dauer) oder in einem separaten Temperofen: 2 Stunden bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in reinem Sauerstoff (1 bar) und Rampenzeiten bis zu 2 Stunden. Bei dem auf IDK-Transducern abgeschiedenen Cobaltoxid musste erst der Lift-Off-Prozess vollzogen werden, um das überschüssige Oxid mit dem Fotolack zu entfernen. Dann folgte die Temperung am IPM Freiburg in einem Ofen: 2 Stunden bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in synthetischer Luft (1 bar). Mit der Temperung an Luft bzw. reinem Sauerstoff soll gewährleistet werden, dass das Cobaltoxid möglichst gut durchoxidiert, stöchiometrisch und damit stabil wird.

2.2.3 Charakterisierung

Die Morphologie und die kristallografischen Eigenschaften wurden mit Röntgen-Beugungs-Analyse (XRD), Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA), Rasterelektronenmikroskop (REM) und Rutherford Rückstreu-Spektroskopie (RBS) [42] untersucht.

Zunächst seien die an Luft bzw. in reinem Sauerstoff getemperten Oxide betrachtet. Die Cobaltoxide haften sehr gut auf Silizium. Abbildung 2.4 zeigt zwei REM-Aufnahmen einer dünnen getemperten Cobaltoxid-Schicht auf Silizium. Das linke Bild zeigt die Bruchkante, das rechte die Oberfläche der Schicht. Die Schicht hat eine Dicke von 380 nm . Die Schicht ist polykristallin mit säulenartig auf dem Silizium gewachsenen Körnern. Der Säulendurchmesser nimmt zur Oberfläche hin zu. Die durchschnittliche Korngröße beträgt 30 bis 50 nm . Auffallend ist der scharfe Übergang zwischen Substrat und Schicht.

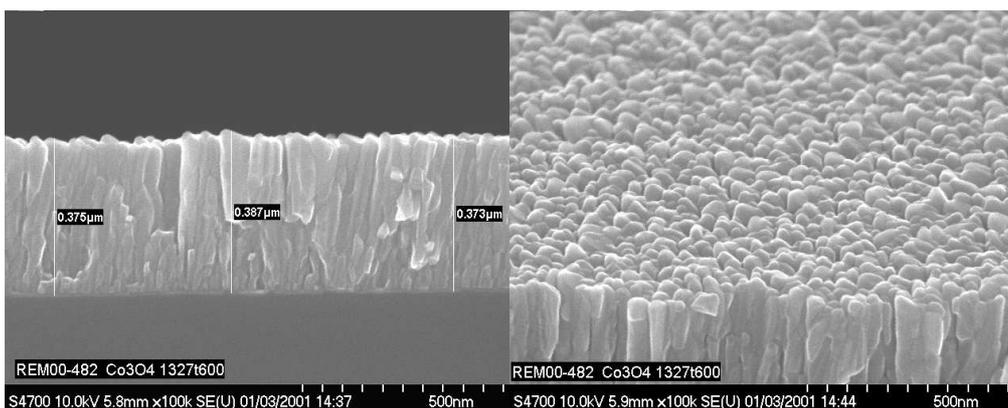


Abbildung 2.4: REM-Aufnahmen von 375 nm Co_3O_4 auf Silizium, in Drauf- und Quersicht.

Dies wird auch durch die RBS-Messung und deren Simulation bestätigt (Abbildung 2.5). In der Messung wurde einfach ionisiertes Helium $^4\text{He}^+$ auf $1,6 \text{ MeV}$ beschleunigt und zu einem Strahl gebündelt. Die Probe wurde dem He-Strahl ausgesetzt gemäß der „IBM Geometrie“ ($\Theta = 0^\circ$, $\Phi = 60^\circ$, $\Psi = 0^\circ$). Der Detektor wurde für die Simulation als punktförmig angenommen. Die Energieauflösung ist besser als 20 keV . Die Simulation wurde mit dem Software-Paket RUMP der Firma COMPUTER GRAPHICS SERVICE (1989) durchgeführt. Wie erwartet, kann Cobalt und Sauerstoff auf der Oberfläche der Schicht identifiziert werden und Silizium darunter. Die Simulation ging von einer einzigen Schicht von 980×10^{15} stöchiometrischen „Molekülen“ Co_3O_4 auf Si aus. Der Vergleich der Messung mit der Simulation in Abbildung 2.5 zeigt eine gute Übereinstimmung der Kurven. Die Simulation spricht also für eine stöchiometrische Zusammensetzung der Cobaltoxid-Schicht aus Co_3O_4 und für eine scharfe Grenzfläche zum Silizium-Substrat, d.h. vernachlässigbare Diffusion von Silizium ins Cobaltoxid.

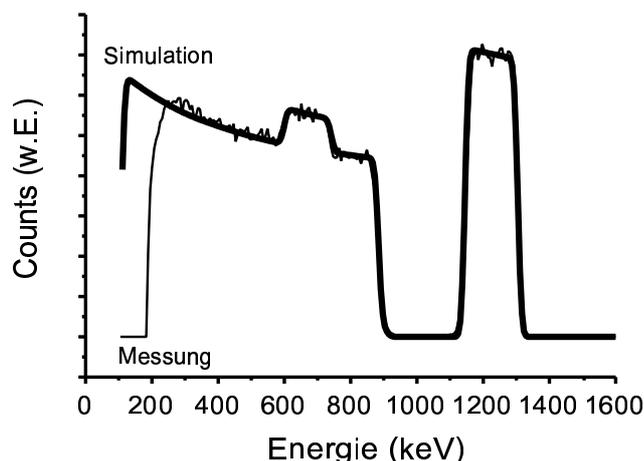


Abbildung 2.5: Rutherford Rückstreu-Spektrum und Simulation einer 100 nm Co_3O_4 -Schicht auf Silizium.

Die strukturelle Charakterisierung erfolgte mit XRD (Probe 1327t). Abbildung 2.6 zeigt den $\Theta/2\Theta$ -Plot des Kobaltoxids zusammen mit den relativen Röntgen-Intensitäten (ICDD-Daten) zweier Referenzen aus CoO - und Co_3O_4 -Pulver. Die gemessenen Spitzen bei $22,14^\circ$ / $36,45^\circ$ / $43,05^\circ$ / $52,62^\circ$ / $65,72^\circ$ / $70,18^\circ$ und $77,48^\circ$ entsprechen den Referenzdaten für Co_3O_4 . Die gemessenen Spitzen bei $49,65^\circ$ und $72,95^\circ$ entsprechen den Referenzdaten für CoO . Die Existenz dieser kleinen CoO -Spitzen im XRD-Spektrum zeigt, dass die abgeschiedene und getemperte Cobaltoxid-Schicht vornehmlich aus Co_3O_4 besteht mit einigen wenigen Prozent CoO . XRD-Messungen an ungetemperten Proben wiesen höhere Anteile an CoO -Reflexen auf. Ihr Anteil wuchs mit zunehmender Abscheiderate bei gleichem Sauerstoffpartialdruck (Proben 1327, 1328, 1329). Nachfolgende Temperung in reinem Sauerstoff reduzierte die CoO -Reflexe jedoch wieder (Proben 1327t, 1328t, 1329t).

Die Temperung hat offensichtlich das Cobaltoxid gut zu Co_3O_4 durchoxidiert. Die erhöhte Co_3O_4 -Spitze bei $43,05^\circ$ deutet auf eine Textur in $\langle 111 \rangle$ -Richtung an, was in Übereinstimmung mit dem im REM beobachteten säulenartigen Wachstum ist. Die XRD-Messung zeigte keine Cobaltsilizid-Reflexe.

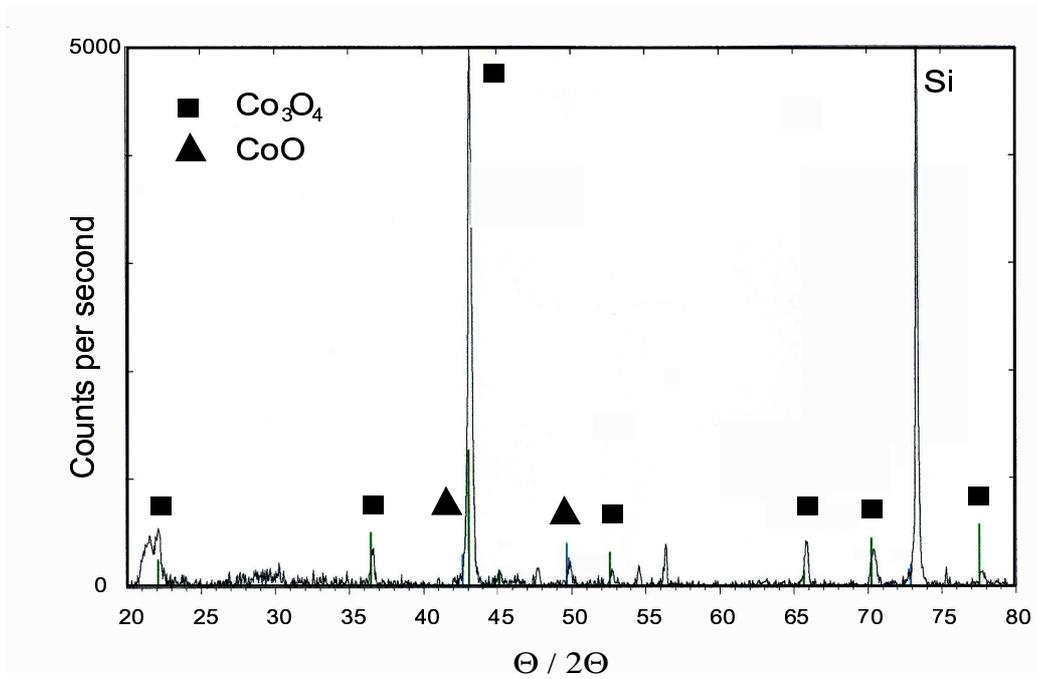


Abbildung 2.6: XRD-Aufnahmen von Co_3O_4 auf Silizium (Probe 1327t) mit Referenzdaten für Co_3O_4 und CoO .

Tabelle 2.3 zeigt die prozentualen Atomverhältnisse Co:O aus ESMA-Untersuchungen an ungetemperten Oxiden (Proben 1327, 1328, 1329). Da aus den XRD-Messungen bekannt ist, dass diese Proben überwiegend aus Co_3O_4 bestehen, verwundert der hohe prozentuale Anteil des Sauerstoffs. Für Co_3O_4 wäre nämlich ein Verhältnis $\text{Co}:\text{O} = 42,8:57,2$ zu erwarten gewesen. Erklärt werden kann dies mit der aus [37] bekannten Tatsache, dass Co_3O_4 aktiven Sauerstoff in sein Kristallgefüge einbauen kann. Dafür spricht der reduzierte O-Anteil der Probe 1329. Denn hier war die Abscheiderate mit über $3 \text{ nm}/\text{min}$ höher, so dass mehr Sauerstoff an das Cobalt gebunden wurde.

Probe	Co	O
1327	40,8	59,2
1328	40,8	59,2
1329	41,2	58,8

Tabelle 2.3: Elektronenstrahlmikroanalyse der ungetemperten Proben 1327, 1328 und 1329. Angaben in Atom-%.

Bei den noch in der Abscheidungskammer unter Vakuum getemperten Cobaltoxid-Scheiben stellen sich die Verhältnisse anders da. Bei einer Heiztemperatur von ca. 500 °C beobachtet man einen starken plötzlichen Druckanstieg. Offensichtlich gast das Co_3O_4 aus. Nach Abbildung 2.1 wäre zu erwarten gewesen, dass die Phasenänderung schon bei ca. 450 °C erfolgt. Der verzögerte Phasenübergang kann damit erklärt werden, dass der Heizmäander selbst ausgast und deshalb der Druck in der Kammer mit der Heiztemperatur ansteigt, was auch die Phasenübergangstemperatur hebt.

Probe	Tempertemp.	Co	O	Textur
1330	550 °C	38,6	60,3	leichte <100>
1332	650 °C	38,5	60,7	kristallin <100>
1333	830 °C	37,8	60,8	<100> und <111>

Tabelle 2.4: Elektronenstrahlmikroanalyse der vakuumgetemperten Proben 1330, 1332 und 1333. Angaben in Atom-%. Rechte Spalte: Textur aus XRD-Messung.

Tabelle 2.4 zeigt die Ergebnisse aus ESMA- und XRD-Messungen an Cobaltoxid-Proben, die bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum getempert worden sind. Die XRD-Messungen zeigen ausschließlich CoO-Reflexe, was die mit dem spontanen Druckanstieg bei ca. 500 °C beobachtete Umwandlung des Co_3O_4 in CoO bestätigt. Auffallend ist, dass der prozentuale Anteil des Cobalt mit ca. 38 % weit unter den für CoO erwarteten 50 % ist und mit zunehmender Temperatur fällt. Dies spricht für einen großen Anteil an Metall-Vakanzen im kubischen Gitter und drückt sich stöchiometrisch als $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ aus.

2.3 Chrom-Titanoxid (CTO)

2.3.1 Eigenschaften

Titan-substituiertes Chromoxid (CTO) ist ein Beispiel für die erfolgreiche Kommerzialisierung zu einem Gassensor durch die Firma CAPTEUR SENSORS AND ANALYSERS LTD.³ Schlüssel für den Erfolg ist dessen Eigenschaft, im Vergleich zu SnO_2 eine geringe Empfindlichkeit auf Feuchte und Methan zu haben, und widerstandsfähiger gegen Oberflächenvergiftung durch H_2S und SO_2 zu sein [15].

In [15, 40] wird vermutet, dass eine Monolage H_2O auf der SnO_2 -Oberfläche sowohl molekular als auch in dissoziierter Form vorliegt, und dass intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen diese Gleichgewichtskonfiguration stabilisieren. Die Folge ist, dass Wasser auf dieser Oberfläche nicht clustert. Fremdgasmoleküle müssen deshalb erst das Wasser von den Adsorptionsplätzen der Oberfläche verdrängen, um zu adsorbieren. Eine solche Verdrängung findet auf CTO nicht statt, weil Wassermolekü-

³seit 2000 im Verbund der First Technologies Inc.

le und Sauerstoffmoleküle auf verschiedenen Oberflächenplätzen adsorbieren. WILLIAMS [15] spekuliert, dass zum einen die Korundstruktur des CTO ($\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+z}$; $0,01 < x < 0,45$) dafür verantwortlich ist (und für die erhöhte Resistenz gegen Vergiftung). Zum anderen werden die negativ geladenen Cr-Oberflächenlücken durch Ti^{4+} -Ionen kompensiert und nicht durch Cr^{4+} -Ionen wie im reinen Cr_2O_3 . Das Titan verringert also die Oberflächenkonzentration an Cr^{4+} , was zur Folge hat, dass weniger Elektronenakzeptoren zur Verfügung stehen und die elektrische Leitfähigkeit sinkt. Dies stabilisiert jedoch die dreiwertige Ionisation des Chroms im Oxid. Je nach Konzentration an Ti^{4+} -Ionen an der Oberfläche kann die Empfindlichkeit und Selektivität für bestimmte Gase eingestellt werden. [35] gibt an, dass bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ für Cr_2O_3 der spezifische Widerstand $3 \times 10^6\ \Omega\text{cm}$ beträgt. Dotierung mit 1 % Ti hebt den spezifischen Widerstand bei dieser Temperatur auf über $10^{11}\ \Omega\text{cm}$.

Mit $\text{Cr}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ wurde eine optimale Stöchiometrie gefunden. Dieses Oxid ist *p*-leitend im Sinn, dass sein Widerstand bei reduzierenden Gasen wächst. Es ist empfindlich auf NH_3 [17]. CTO ist außerordentlich korrosionsbeständig und lebensmittelunbedenklich. Die Eigenschaften des CTO dürften denen des Chromoxids Cr_2O_3 ähneln. Dessen Eigenschaften und die des TiO_2 (Rutil) sind in Tabelle 2.5 gezeigt.

Eigenschaften	TiO_2 (Rutil)	Cr_2O_3
Kristallstruktur	tetragonal	hexagonal (Korund)
Bildungsenthalpie $\Delta H_{25\text{ }^\circ\text{C}}$	$-941,6\ \text{kJ}(\text{g mol})^{-1}$	$-1130,4\ \text{kJ}(\text{g mol})^{-1}$
Schmelzpunkt	$1855\text{ }^\circ\text{C}$	$2266\text{ }^\circ\text{C}$
Dichte ρ	$4,24\ \text{g}/\text{cm}^3$	$5,21\ \text{g}/\text{cm}^3$
Mikrohärte	$7,8\ \text{GPa}$ ($125\text{ }^\circ\text{C}$)	$29,1\ \text{GPa}$
E_{gap}	$3,033\ \text{eV}$ direkt	$3,2\dots 3,4\ \text{eV}$ ($1000\text{ }^\circ\text{C}$)
Leitungstyp		<i>p</i> -leitend
Beweglichkeit μ		$1\dots 5 \times 10^{-8}\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ ($77\text{ }^\circ\text{C}$)
spezif. Widerstand ρ	$3 \times 10^5\ \Omega\text{cm}$ ($500\text{ }^\circ\text{C}$)	$13\ \Omega\text{cm}$ ($350\text{ }^\circ\text{C}$)
Dielektrische Konstante $\epsilon(0)$	$86\ \perp / 170\ \parallel$ opt. Achse	10...11
Brechungsindex n	2,6	2,5
Farbe	weiß	grün
Néel-Temperatur T_N	—	$33\text{ }^\circ\text{C}$
Sonstiges	—	antiferromagnetisch

Tabelle 2.5: Eigenschaften von TiO_2 (Rutil) und Cr_2O_3 [41, 35].

2.3.2 Präparation und Herstellung

Das Chrom-Titanoxid wurde komplett am Fraunhofer-Institut IPM hergestellt und getempert. Die Abscheidung erfolgte reaktiv durch Sputtern und thermisches Verdampfen in einer Sauerstoffatmosphäre. Dabei wurde abwechselnd $45\ \text{nm}$ Chrom und $15\ \text{nm}$ Titan auf einem *p*⁺-Silizium-Wafer mit $1\ \mu\text{m}$ thermischem SiO_2 abgeschieden,

so dass ein alternierender Schichtstapel entstand mit zwei Lagen Titan- und drei Lagen Chromoxid ($\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CrO}_x/\text{TiO}_x/\text{CrO}_x/\text{TiO}_x/\text{CrO}_x$). Da dieses Schichtsystem noch eine sehr metallische Leitfähigkeit und ein starkes Sauerstoffdefizit aufweist, wurde es im Ofen bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft durchoxidiert (2...4 Std). Gleichzeitig führt die Diffusion der Metallionen zur Ausbildung einer einzigen homogenen Schicht aus polykristallinem Chrom-Titanoxid mit der Stöchiometrie $\text{Cr}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ und der Dicke $d = 350\text{ nm}$. Details in [17].

2.3.3 Charakterisierung

Die Charakterisierung wurde am IPM in Freiburg durchgeführt. Das CTO haftet gut auf dem thermischen SiO_2 des Wafers. Es ist polykristallin mit Korngrößen zwischen $50\text{...}200\text{ nm}$ und einem großen Porenanteil [17]. XRD bestätigt die Existenz des korundartigen Cr_2O_3 . Allerdings fehlen die Reflexe der Rutil-Phase des TiO_2 . Mit EDX-Messungen konnte die Existenz des Titans bestätigt und quantisiert werden. Die gewünschte stöchiometrische Zusammensetzung des $\text{Cr}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ wurde hergestellt. Die fehlenden Reflexe sind ein Hinweis, dass die Titanionen nicht auf Gitterplätzen, sondern womöglich auf Zwischengitterstellen des Chromoxids sitzen.

2.4 Indium-Zinnoxid (ITO)

2.4.1 Eigenschaften

Zinn dotiertes Indiumoxid (engl.: *indium tin oxide* ITO) gehört zur Klasse der sogenannten leitfähigen Gläser (engl.: *Transparent Conductive Oxide* TCO). Dazu gehören auch andere dotierte Metalloxide wie z.B. Aluminium dotiertes Zinkoxid [48, 54], Fluor [65] oder Cadmium [47] dotiertes Zinndioxid. Auch die reinen Metalloxide Zinndioxid, Indiumoxid und Zinkoxid zählen dazu, um nur einige zu nennen.

ITO und all die oben genannten Oxide sind n -leitend [45]. An p -leitenden Gläsern wird geforscht (z.B. CuAlO_2 [45]). Der spezifische Widerstand kann niedrige Werte von bis zu $10^{-4}\ \Omega\text{cm}$ annehmen [49], wobei gleichzeitig die optische Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich über 90 % betragen kann. Der Grund dafür ist in der hohen Bandlückenenergie von $3,6\text{...}3,7\text{ eV}$ [22, 49, 50] zu suchen.

ITO findet daher weite kommerzielle Verwendung als transparente Elektrode in optoelektronischen Bauelementen (organische LED [45], LCD- und Plasma-Display [65], in Solarzellen [50] oder in hitzereflektierenden Ofenfenstern und Fenstergläsern [65]. Ein umfassender Überblick über leitfähige Metalloxide findet sich in [46].

ITO liegt mit der Bixbyite-Kristallstruktur in derselben Struktur vor wie reines Indiumoxid In_2O_3 [52, 44], die Ähnlichkeit mit der CaF_2 -Struktur hat, mit dem Unterschied, dass ein Viertel der Anionen-Plätze vakant ist. Aber auch von amorphem [51] und korundartigem ITO [56] wird berichtet.

Als Ursache für die hohe Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Lichtdurchlässigkeit wird folgendes Modell angenommen [52, 44]: Sn^{4+} ersetzt In^{3+} im Kristall und gibt ein Elektron frei. Dieses Elektron wird mobil. Deshalb ist ITO n -leitend und hat eine höhere Leitfähigkeit als In_2O_3 selbst. Defekte werden durch die Zinn-Dotierung auch geschaffen. Sie werden durch den Sauerstoff-Partialdruck während der Oxidation bestimmt und bestimmen ihrerseits die Austrittsarbeit Φ_{ITO} . Der Defekt $2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}3\text{O}_\text{O}''$ (3 Sauerstoff-Atome auf einem regulären Gitterplatz und 1 Sauerstoff-Atom auf einem Zwischengitterplatz) hat 2 Elektronen irreversibel getrappt. Der Defekt der Form $2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i''$ (1 Sauerstoff-Atom auf einem Zwischengitterplatz) hat 2 Elektronen getrappt, kann sie jedoch wieder abgeben. Er trägt damit zur Leitungsfähigkeit bei. Deshalb ist es wichtig, die Defektdichte und Defektart bei der Präparation gut zu kontrollieren, um eine hohe Ladungsträgerdichte an Elektronen zu erhalten. Weiterer Zusatz von Zinn kann die Kristallstruktur deformieren und die Oberflächen-Morphologie verändern (amorphe Anteile).

Die hohe Ladungsträgerdichte von 10^{20} bis 10^{21} cm^{-3} [22] macht aus ITO einen degenerierten Halbleiter und ist verantwortlich dafür, dass es trotz der niedrigen Hall-Beweglichkeit von 10 bis $30 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ [67] eine hohe Leitfähigkeit besitzt. Die hohe Elektronendichte führt zu Plasmaoszillationen mit Wellenlängen im Infrarot, was zu hoher Reflexion von bis zu 90 % in diesem Wellenlängenbereich führt [49].

Die Austrittsarbeit für ITO wird je nach Messmethode mit $\sim 4,5 \dots 4,7 \text{ eV}$ (UPS) bzw. $5,1 \dots 5,2 \text{ eV}$ (Kelvin-Sonde) angegeben [52, 22, 55], die offensichtlich vom Sauerstoffgehalt während der Oxidation abhängt [43]. Der Brechungsindex beträgt 1,96 [53]. ITO haftet gut auf Glas, Polymer und Plastik. Es ist in Wasser unlöslich. Tabelle 2.6 zeigt einige Eigenschaften der Ausgangsmaterialien SnO_2 und In_2O_3 .

Eigenschaften	SnO_2	In_2O_3
Kristallstruktur	tetragonal (Rutil)	CaF_2 , C-Typ [44] kubisch: Mn_2O_3 [34]
E_{gap}	3,5 eV	3,5 eV
Elektronenaffinität χ	4,8 eV	4,45 eV
Donator-Energie-Niveau	140 mV (Sauerstoff-Vakanz)	
Leitungstyp	n -leitend	n -leitend
Beweglichkeit μ	$\mu_n = 150 \dots 260 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	
Widerstand ρ	$10^{-3} \dots 10 \text{ } \Omega\text{cm}$ (abh. v. Präp.)	$10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$ (20 °C)[38]
Dielektrische Konstante $\epsilon(0)$	9,6...13,5	
Dichte ρ	$7,0 \text{ g/cm}^3$	$7,18 \text{ g/cm}^3$
Schmelzpunkt	$> 1930 \text{ } ^\circ\text{C}$	$1918 \text{ } ^\circ\text{C}$
Brechungsindex n	2,0...2,1	

Tabelle 2.6: Eigenschaften von SnO_2 und In_2O_3 [22, 36, 38].

2.4.2 Präparation und Herstellung

Für hochwertiges, kommerzielles ITO in Massenfertigung werden vor allem verschiedene Varianten des Sputter-Verfahrens verwendet (Reaktives Magnetron-, DC-/RF-Sputtering) [65]. Sie haben den Nachteil, dass sie teuer sind, und dass der Einsatz eines Plasmas insbesondere bei elektronischen Bauteilen zu sog. Plasmaschäden führt. So haben Spray-Pyrolyse, CVD- und Sol-Gel-Verfahren ihre spezifischen Vorteile in Nischenanwendungen und gewinnen zum Teil immer mehr an Bedeutung.

Für die Abscheidung des ternären Metalloxids ITO findet in dieser Arbeit das Verfahren des reaktiven thermischen Verdampfens Anwendung. RF-Sputterversuche mit einem ITO-Target (In:Sn = 90:10 Gew.-Anteile) haben zwar zu gut haftenden dünnen ITO-Schichten auf Si-Wafern mit LPCVD-Si₃N₄ geführt mit sehr guten optischen und elektrischen Eigenschaften ($\rho = 0,01 \Omega\text{cm}$, Transmission ca. 90 %). Der Sputterprozess hat jedoch bei der Abscheidung auf dem gatelosen FET (Abbildung 3.6) diesen irreparabel geschädigt.

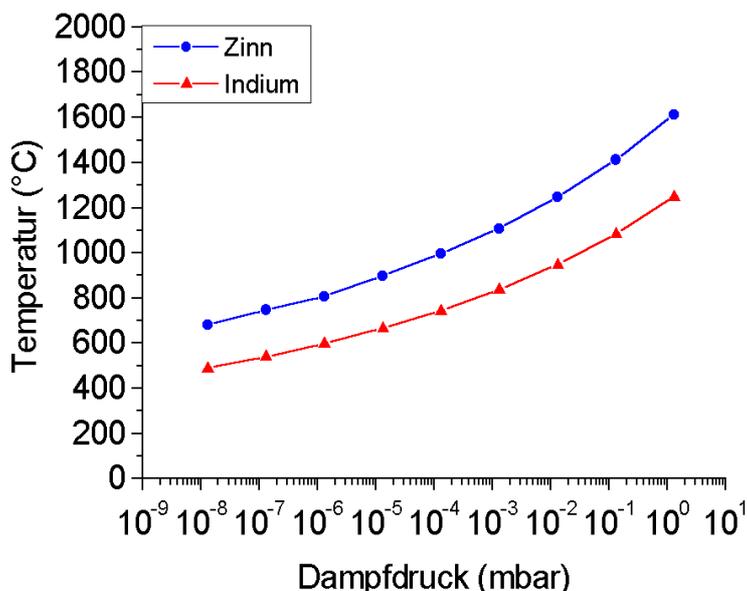


Abbildung 2.7: Dampfdruck-Kurve von Indium und Zinn [58].

Die Herstellung erfolgte mit der Vakuum-Verdampfungsanlage BAL370 von BALZERS (heute UNAXIS)⁴. Dazu wurden die Proben mit Isopropanol gereinigt und dann in den Probenhalter eingebaut. Für Vorstudien wurden als Proben zunächst Si-Wafer mit LPCVD-Si₃N₄ und Objektträger aus Glas verwendet. Mit ihnen wurden die optischen und elektrischen Eigenschaften sowie die Abscheiderate aus Schichtdicke und Prozess-Zeit bestimmt. Sobald ein geeigneter Prozess gefunden war, wurde ITO auf denselben gatelosen FETs abgeschieden, die als Transducer im HSGFET Verwendung finden (s. Abbildung 3.6). Das zu verdampfende Material bestand aus einer Indium-Zinn-Legierung im Gewichtsverhältnis 9:1. Verdampft wurde es in einem

⁴Unaxis Deutschland Vertriebs GmbH, München

Wolframschiffchen unter einer Sauerstoffatmosphäre. Der Probenabstand konnte zwischen 3 und 8 cm variiert werden. Die Probe selbst konnte nicht beheizt werden, obwohl nach [57] zu erwarten wäre, dass bei höheren Temperaturen die ITO-Schicht qualitativ besser wird und das Prozessfenster größer ist als bei Raumtemperatur. Der Basisdruck im Vakuum betrug 5×10^{-6} mbar. Der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ konnte bis ca. 5×10^{-3} mbar eingestellt werden. Die Verdampfer­temperatur konnte mangels Fühlers nicht gemessen werden.

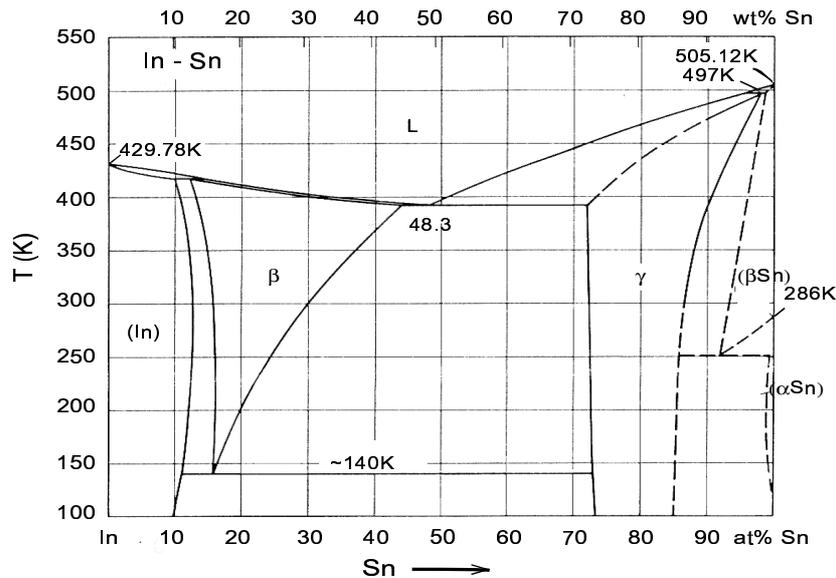


Abbildung 2.8: Phasendiagramm In-Sn [34].

Ein Blick auf die Dampfdruckkurven für Indium und Zinn (Abbildung 2.7) verrät, dass bei Temperaturen ab ca. 600°C der Partialdruck von Indium $p(\text{In})$ schon über dem Basisdruck der Anlage liegt, $p(\text{Sn})$ liegt jedoch drei Größenordnungen darunter. Das bedeutet, dass die auf den Proben abgeschiedene ITO-Schicht einen weit größeren Anteil an Indium hat als durch die InSn-Legierung vorgegeben ist. Gleichzeitig reichert sich das Zinn in der InSn-Schmelze im Wolframschiffchen an, bis der eutektische Punkt erreicht ist bei einem atomaren Anteil von 48,3 % (Abbildung 2.8). Außerdem führt der anwesende Sauerstoff in der Anlage dazu, dass die InSn-Schmelze oxidiert wird. Die resultierende Schlacke schwimmt oben auf. Diese Eigenheiten machen es schwierig, ein Prozessrezept für reproduzierbare ITO-Qualität anzugeben. Nach dem Aufdampfen wurde die Probe an Luft in einem Ofen bei 230°C sechs Stunden lang getempert, um eventuell vorhandene metallische Anteile in der Schicht zu oxidieren.

2.4.3 Charakterisierung

Da das ITO als transparentes Gate für einen FET benötigt wird, wurde ausschließlich dessen Licht-Transmission und elektrische Leitfähigkeit untersucht. Der wich-

tigste Parameter für die Optimierung lag in einer hohen Transmission. Da im Gate keine hohen Ströme fließen müssen, sondern nur das Potential anliegen muss, reichen relativ hohe spezifische Widerstände im Bereich um 1 bis $10 \Omega \text{cm}$.

Viele der frisch hergestellten ITO-Schichten zeigen einen metallischen Glanz, wenn sie aus der Vakuum-Anlage herauskommen. Erst die Temperung an Luft bei 230°C macht sie transparenter. Auf die Temperung kann deshalb nicht verzichtet werden.

Der spezifische Widerstand wurde mit einem Vierspitzen-Messplatz bestimmt unter Berücksichtigung der Schichtdicke, die mit einem Profilometer der Firma VEECO⁵ vom Typ Dektak ermittelt wurde. Die optische Transmission des auf einem Glasträger abgeschiedenen ITO wurde mit einem UV-VIS-Spektrometer der Firma VARIAN⁶ vom Typ CARY bestimmt. Ein unbeschichteter Glasträger diente als Referenz, um Intensitätsschwankungen der Lichtquelle und die Absorption des Glases selbst zu kompensieren.

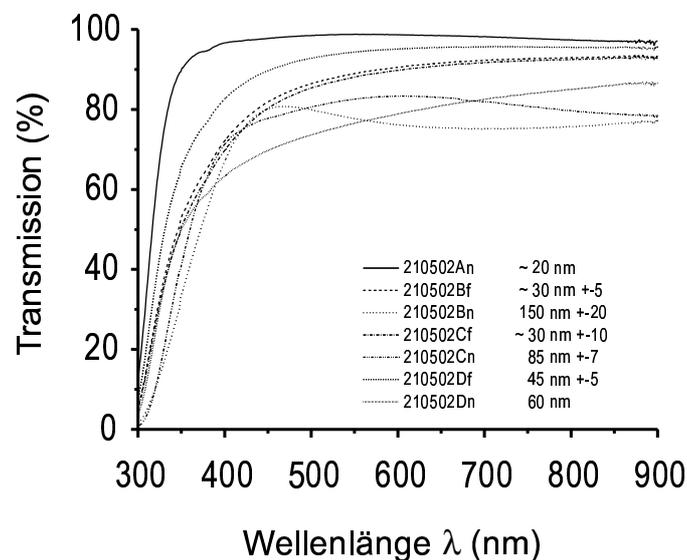


Abbildung 2.9: Transmissionsspektrum aller getemperten ITO-Schichten in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ .

Abbildung 2.9 zeigt das Transmissionsverhalten der getemperten ITO-Schichten bei verschiedenen Wellenlängen λ . Natürlich ist die Transmission schichtdickenabhängig. Deren Werte sind als Text im Bild integriert. Trotzdem ist zu erkennen, dass es Schichten mit über 90 % Transmission im sichtbaren Bereich gibt. Der Knick in der Transmission bei Wellenlängen unter 400 nm ist auf die Absorptionsgrenze des Glasträgers zurückzuführen. Die Bandlückenenergie des ITO von $3,6 \text{ eV}$ liegt in diesem Bereich und kann deshalb nicht beobachtet werden. Manche Schichten zeigen jedoch einen Knick schon bei größeren Wellenlängen. Hier scheint die Bandlückenenergie geringer zu sein. Die Betrachtung der Transmission in Abhängigkeit

⁵Veeco GmbH, 85716 Unterschleißheim

⁶Varian Deutschland GmbH, 64289 Darmstadt

von Sauerstoffpartialdruck und Prozessabstand ergab keine eindeutige Zuordnung. Es wird vermutet, dass die Variation der Temperatur und Zusammensetzung der InSn-Schmelze und ihre Oxidation in der Sauerstoffpartialatmosphäre entscheidend die optischen Eigenschaften der abgeschiedenen ITO-Schicht prägen.

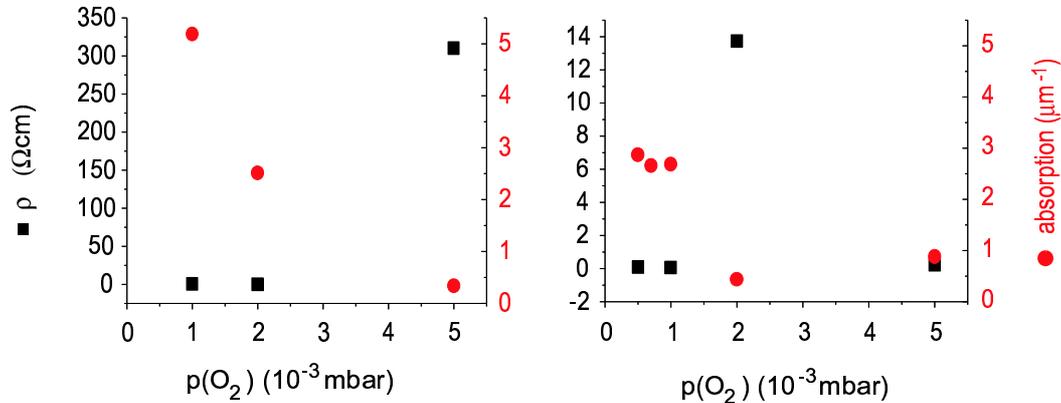


Abbildung 2.10: Spezifischer Widerstand ρ und Absorptionskonstante α von getempertem ITO in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck mit Probenabstand von 6 cm (links) und 3,5 cm (rechts).

Abbildung 2.10 zeigt eine Gegenüberstellung des Spezifischen Widerstands ρ und der Absorptionskonstante α der einzelnen getemperten Schichten in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$. Das linke Bild zeigt die Ergebnisse für Proben, die im Abstand von 6 cm abgeschieden wurden. Beim rechten war der Abstand 3,5 cm. Wie zu erwarten führt ein höherer Sauerstoffpartialdruck im Allgemeinen zu einer Verringerung der Absorptionskonstante, aber zu höheren Widerständen. Es können trotzdem Ausreißer auftreten, die nicht in dieses Modell passen. Auch hier wird die mangelnde Kontrolle von Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze als Grund gesehen. Der spezifische Widerstand ρ liegt für die Proben im Prozessabstand von 3,5 cm im Bereich von 0,1...14 Ωcm . Der beste gemessene Wert lag bei 0,01 Ωcm . Die Absorptionskonstante liegt bei $\alpha < 0,003 \text{ nm}^{-1}$.

Für die Abscheidung auf den gatelosen FET wurde mit folgenden Prozessparametern gearbeitet: Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2) = 2...3 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, Proben temperatur = RT. Der Prozessabstand wurde bei ca. 4,5 cm eingestellt. Der Heizstrom wurde so eingestellt, dass sich eine Abscheiderate von 50...100 nm/min einstellte. Die Abscheidedauer betrug 2 min. An der sechsständigen Temperung an Luft bei 230 °C wurde nichts geändert.

Kapitel 3

Messaufbau und Durchführung

Transducer dienen der Umwandlung von Sensor-Effekten in ein elektrisches Signal. In dieser Arbeit wurde die Gasadsorption mit Leitfähigkeitstrukturen zur Messung von Widerstandsänderungen (Kapitel 3.1) und mit Feldeffekttransistoren zur Messung der Änderung der Austrittsarbeit (Kapitel 1.3.3) bzw. zur Messung der Änderung der Lichtdurchlässigkeit (Kapitel 3.4) untersucht. Zum Teil wurde auf bereits existierende Transducer zurückgegriffen. Die Montage wird beschrieben und die elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Die Charakterisierung der gasadsorptiven Eigenschaften ist wesentlich. Sie erfolgte in einem computergesteuerten Messplatz, in dem der Sensor unter einstellbaren Bedingungen verschiedenen Gasen und Gaskonzentrationen ausgesetzt wurde. Die Beschreibung des Aufbaus und des Betriebs eines solchen Messplatzes erfolgt in Kapitel 3.5. Für die schnelle Charakterisierung von gassensitiven Schichten in Hinsicht auf Austrittsarbeitsänderungen wurde mit der Kelvin-Sonde (Kapitel 3.2) bzw. mit dem experimentellen Aufbau des HSGFETs (Kapitel 3.3) gemessen.

3.1 Leitfähigkeitsstrukturen

Die Messung von gasinduzierten Widerstandsänderungen erfolgte mit Leitfähigkeitsstrukturen, die vom IPM¹ zur Verfügung gestellt wurden. Das waren Interdigitalkontakte (IDK), die planar auf einem elektrisch isolierenden Substrat in Dünnschichttechnik aufgebracht sind [16, 17]. Die IDK-Elektroden sind kammartig ineinander verzahnt und bestehen aus einer Schichtfolge von 200 nm Platin und 25 nm Tantal. Die Tantal-Schicht zwischen Platin und dem Substrat dient als Haftvermittler. Das elektrisch isolierende Substrat besteht aus 1 μm thermischem Siliziumdioxid auf poliertem Silizium-Substrat (Abbildung 3.1). Vier solcher IDKs sind zu einem 2×2 - Feld angeordnet (Abbildung 3.2). Aus derselben Platin-Tantal-Schichtfolge sind auch die Heizung und der Temperatursensor gefertigt, die zentral und offen zwischen zwei Reihen von IDKs liegen.

¹Fraunhofer Insitut für Physikalische Messtechnik, Heidenhofstr. 8, D-79110 Freiburg

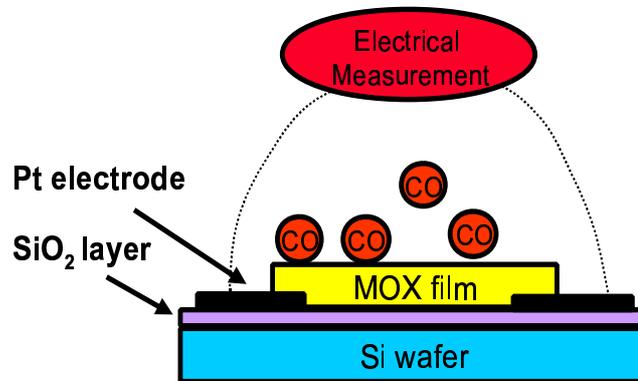


Abbildung 3.1: Schematischer Querschnitt durch eine IDK-Struktur mit aufgebrachtener sensibler Metalloxid-Schicht.

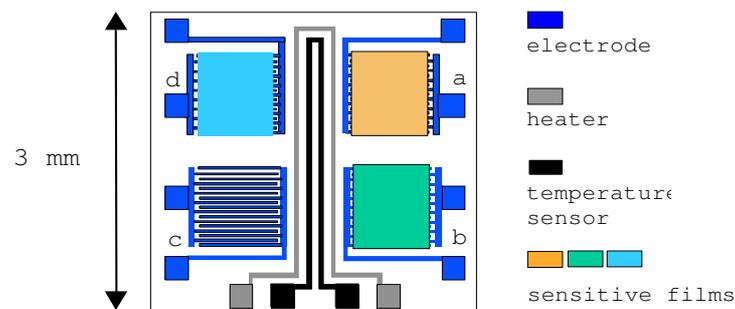


Abbildung 3.2: Schematische Draufsicht eines 2×2 -Feldes aus vier IDKs mit drei verschiedenen gassensitiven Schichten. Der IDK des Felds c ist offen. In der Mitte sind Heizung und Temperatursensor. Alle Strukturen aus Pt mit Ta als Haftvermittler.

Die gassensitive Schicht wird so abgeschieden, dass beide Elektroden eines IDKs komplett zugedeckt sind. Mit einem Lift-off-Prozess auf Fotolackbasis wird sichergestellt, dass immer nur ein IDK beim Abscheideprozess mit der sensitiven Schicht bedeckt wird. Auf diese Weise können die IDKs des 2×2 -Feldes mit vier verschiedenen gassensitiven Schichten versehen werden.

Wegen der verwendeten Maske aus Fotolack muss die Temperatur während der Abscheidung bei unter $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bleiben. Nach dem Entfernen des Fotolacks im Lift-off-Prozess kann jedoch der ganze Sensor in einem Ofen Temperaturen von bis zu ca. $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt werden. Dies ist gerade bei Sensoren wichtig, deren sensitive Schicht aus Metalloxiden bestehen. Diese müssen nach der Herstellung meist bei einer bestimmten Temperatur getempert werden, damit sie durchoxidieren und somit stöchiometrisch werden (driftstabil!) oder um eine bestimmte Defektkonzentration einzustellen.

Nach dem Tempern werden die einzelnen 2×2 - Sensor-Chips aus dem Wafer herausgeschnitten und mit einem temperaturstabilen Keramikkleber auf einem TO5-Sockel (12 Pins) geklebt. Ein Glasplättchen dient der besseren thermischen Isolierung zwischen Sensor-Chip und Sockel. Die IDK-Elektroden werden mit einem Golddraht ($\varnothing = 0,035 \text{ mm}$) mit den Pins des Sockels ultraschall-gebondet. Zum Schutz vor mechanischer Krafteinwirkung wird ein Metalldeckel auf den Sockel aufgesetzt. Ein eingebautes feinmaschiges Gitter sorgt für den Gasaustausch [16, 17].

Co_3O_4 wurde am Institut für Physik der UniBWM auf einem IDK bei Raumtemperatur in einer UHV-Anlage abgeschieden (siehe Kapitel 2.2.2). Am IPM wurde der Lift-off-Prozess durchgeführt und das Metalloxid an synthetischer Luft bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ zwei Stunden lang getempert. Abbildung 3.3 zeigt die gute Kantenbedeckung der IDK-Struktur mit 100 nm Co_3O_4 . Auch die gasmäßige Charakterisierung der Co_3O_4 -Leitfähigkeitssensoren wurde am Messplatz des IPM durchgeführt.

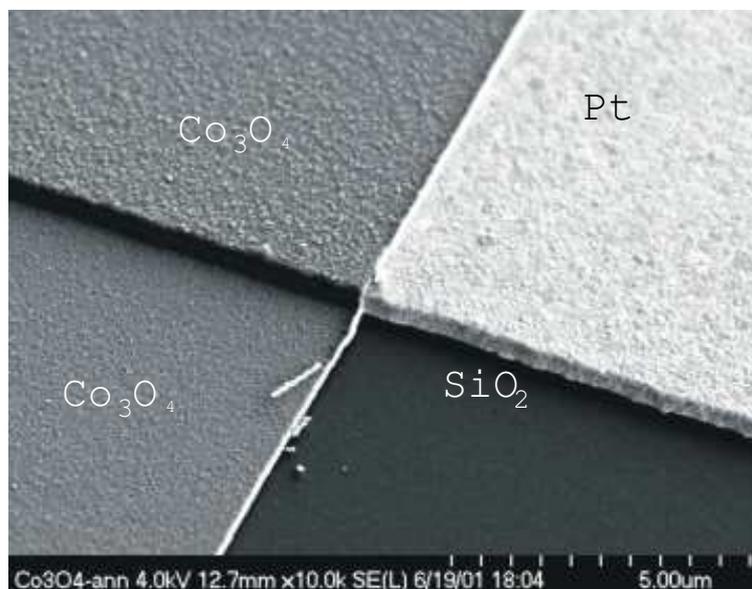


Abbildung 3.3: Kantenbedeckung der Pt/Ta-Elektroden mit 100 nm Co_3O_4 auf der SiO_2 -Oberfläche.

3.2 Aufbau des Kelvin-Sonden-Messplatzes

In Kapitel 1.3.3 wurde der Aufbau und die hybride Montage zu einem kompletten Sensor beschrieben. Die hybride Aufbau- und Montagetechnik hat gerade für das Testen und Charakterisieren neuer Schichten und Materialien den Nachteil, dass es zeitaufwändig ist. Außerdem kann der Transducer-FET in der Regel nach dem Verkleben mit der sensitiven Schicht nicht mehr recycled werden. Mit der Kelvin-Sonde und dem experimentell aufgebauten GasFET stehen zwei Messmethoden zur Verfügung, mit denen eine schnelle und zerstörungsfreie Charakterisierung von gas-

sensitiven Schichten möglich ist.

Auf Grund der kleinen Kapazität $C < 1 \text{ pF}$ der Parallellplattenanordnung – der Ruheabstand beträgt ca. $0,5 \text{ mm}$ – ist der daraus resultierende Wechselstrom $I(t)$ in der Größenordnung von einigen Picoampère. Die Kelvin-Sonde reagiert somit sehr empfindlich auf äußere elektrische Felder und Streukapazitäten. Neben einer guten Abschirmung in der metallenen Messkammer und Verwendung von Koaxialkabel stellt auch eine besondere Lock-in Technik mit phasenempfindlichem Gleichrichter (s. Abbildung 3.4) einen niedrigen Rauschpegel sicher. Änderungen der Austrittsarbeit von mindestens 1 mV sind so detektierbar.

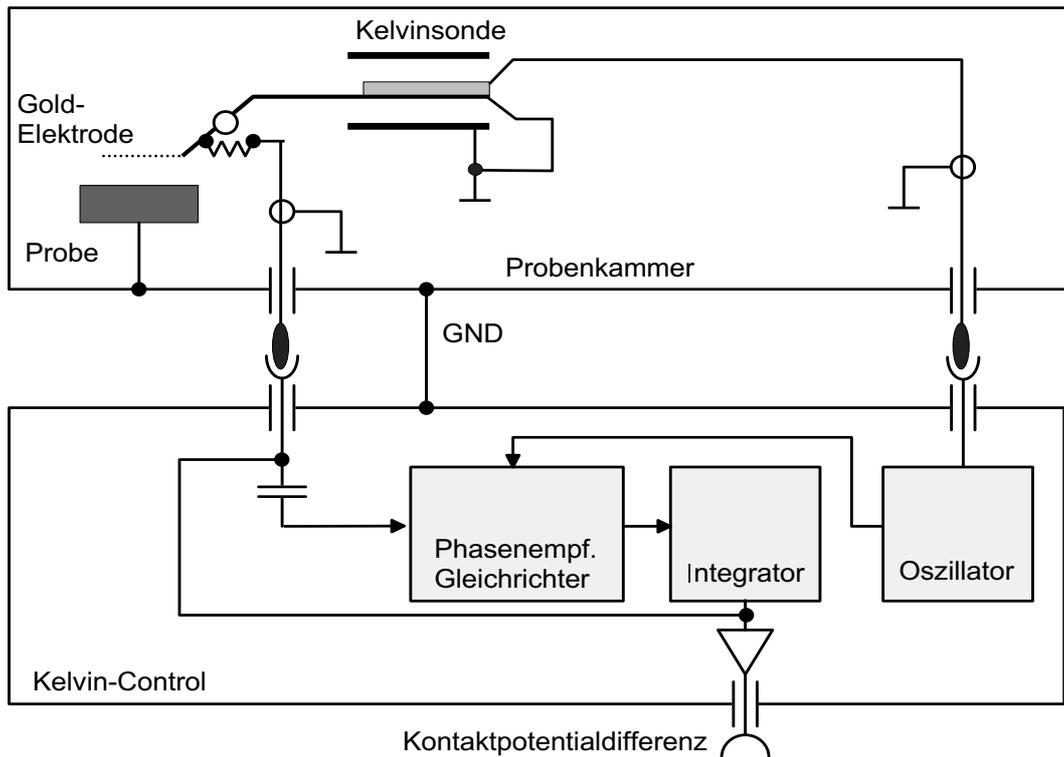


Abbildung 3.4: Elektronische Schematisierung der Kelvin-Sonden-Messungen

Bei den Messungen wurde eine Kelvin-Sonde der Firma BESOCKE DELTA PHI^2 verwendet [20]. Die Elektrode besteht aus einem vergoldeten Stahlgeflecht, das über eine isolierende Glasperle an einem Ende einer Metallzunge festgeklebt ist. Das andere Ende ist an einem Schwingquarz befestigt. Der Schwingquarz wird piezoelektrisch mit einer Frequenz von 133 Hz angetrieben, so dass die Goldelektrode vertikale Schwingungen mit Amplituden von bis zu 1 mm ausführt. Abbildung 3.5 zeigt den Aufbau der Kelvin-Sonde selbst und ihre Lage in der Messkammer. Das Substrat mit der gassensitiven Schicht wird auf einen höhenverstellbaren Probenhalter mit Leitsilber geklebt. Sensitive Schicht und Goldelektrode der Kelvin-Sonde bilden die

²Besocke Delta Phi GmbH, Tuchbleiche 8, D-52428 Jülich

kapazitive Parallelplattenanordnung. Im Kopf des Probenhalters ist eine Heizung mit Temperatur-Sensor integriert. Mit einem externen Temperatur-Regler kann die Probe von Raumtemperatur bis auf ca. 200 °C geheizt werden. Höhere Temperaturen machen keinen Sinn, da dann die Gold-Elektrode der Kelvin-Sonde stark auf Gase reagiert. Die Testgase des Gasmessplatzes treten durch eine kleine Öffnung in der Seite auf der Höhe der Probe in den Probenraum ein und können nach oben in den Schlauch entweichen, der in die Abluft führt.

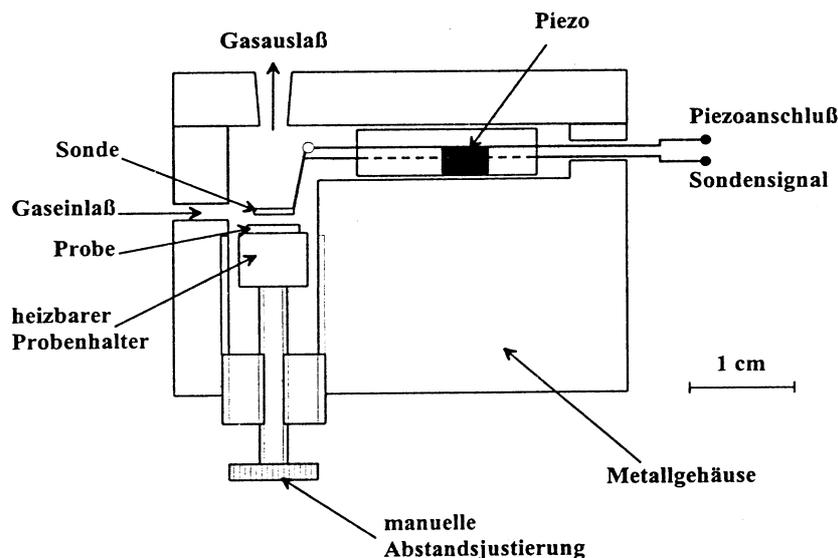


Abbildung 3.5: Querschnitt der Kelvin-Sonden-Messkammer

Die Probenkammer besteht aus einer kupferfreien Al-Mg-Si-Legierung, die korrosionsbeständig ist. Da jedoch der natürliche Aluminiumoxid-Film auf der Oberfläche leicht Ammoniak absorbieren und speichern kann, wird für dieses Gas eine Messkammer aus Edelstahl verwendet.

Referenzierung

Im vorangehenden Abschnitt wurde davon ausgegangen, dass bei Gasadsorption sich nur die Austrittsarbeit an einer Elektrode ändert, nämlich die der sensitiven Schicht: $\Delta\Phi_{Schicht}$. Im Allgemeinen adsorbieren Gasmoleküle an jeder Oberfläche, auch an der Goldelektrode der Kelvin-Sonde, obwohl Gold als weitgehend inert gilt [25]. Dies führt zu einer entsprechenden Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi_{Gold}$. Die tatsächlich mit der Kelvin-Sonde unmittelbar beobachtbare Änderung der Austrittsarbeit setzt sich aus der Differenz (s. auch Abschnitt 3.3) beider Änderungen zusammen:

$$\Delta CPD = \Delta\Phi = \Delta\Phi_{Schicht} - \Delta\Phi_{Gold} \quad (3.1)$$

Obwohl Gold ein edles Metall ist, ist es nicht inert genug, was chemische Oberflächen-Reaktionen angeht. So lagern sich schwefelhaltige Verbindungen sehr gut auf Gold

ab, was z.B. für die monolagige Herstellung nach dem sog. Langmuir-Blodget-Verfahren genutzt wird [26, 27]. Auch in Hinsicht Austrittsarbeitsmessung sind die Beiträge $\Delta\Phi_{Gold}$ der Goldelektrode nicht unerheblich. Und je nach „Frische“ und Vorgeschichte des Goldes kann dieser Beitrag von Sonde zu Sonde variieren. Deshalb ist es nötig, diesen Beitrag zu kennen und für jede Kelvin-Sonde individuell für jedes benutzte Gas zu bestimmen, um den Beitrag $\Delta\Phi_{Schicht}$ berechnen zu können. Dazu wird mit der jeweiligen Kelvin-Sonde eine bekanntermaßen unempfindliche Schicht mit verschiedenen Gasen vermessen. Die resultierenden Signale stammen dann ausschließlich von Änderungen der Austrittsarbeit an der Goldoberfläche.

Wichtig für einen stabilen und vor allem reproduzierbaren Betrieb der Kelvin-Sonde ist, dass die Betriebsbedingungen nicht zu stark variieren. Langzeitmessungen mit nur einem Gas lieferten die zuverlässigsten Resultate, da die Sonde dann konditioniert war. Häufiger Wechsel der Testgase führte dagegen oft zu widersprüchlichen Ergebnissen.

In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass LPCVD-Si₃N₄ [96] und diamant-ähnliche Kohlenstoff-Filme [21] praktisch unempfindlich sind für die Gase NO₂, SO₂, NH₃, CO, CO₂, Cl₂. Da LPCVD-Nitrid als Passivierungsschicht in der FET-Technologie Verwendung findet, wird es für die Referenzierung bevorzugt. Diese Referenzierungsmethode wurde schon ausführlich z.B. in [96] beschrieben und soll hier deshalb nicht weiter erläutert werden. Sie wird in den Messungen des nachfolgenden Kapitels Anwendung finden.

3.3 Experimenteller Aufbau des HSGFETs

Mit dem experimentell aufgebauten GasFET steht eine weitere Methode zur schnellen und zerstörungsfreien Charakterisierung von verschiedenen Schichten mit ein und demselben Transducer zur Verfügung. Die Kelvin-Sonden-Messungen können damit verifiziert werden. Da im Gegensatz zur Kelvin-Sonde als Referenzoberfläche nicht Gold sondern Siliziumnitrid verwendet wird, ist die Problematik der Referenzierung gering. Die Signale stammen zu mehr als 95 % von der sensitive Schicht. Allerdings können andere Effekte (z.B: Oberflächenleitfähigkeit) bei niedrigen Temperaturen und hohen Feuchten dominant werden, die sich als Drift der Signal-Basislinie äußern. Näheres dazu in Abschnitt 4.2.

Diese Methode ist bis jetzt nur für Transducer-FETs vom SGFET-Typ geeignet, weil bei Ihnen die stromführenden Bahnen als Diffusionsgebiete ins Silizium gelegt sind, und die darüber liegenden Passivierungsschichten aus Feldoxid (thermisches SiO₂) und LPCVD-Si₃N₄ sehr hart sind. Diese Robustheit erlaubt es den sensitiven Kanalbereich mit Drucken von bis zu 100 *bar* zu belasten. Das entspricht in etwa 1 *kg* auf 1 *mm*².

Abbildung 3.6 zeigt die Oberfläche des gatelosen Chips (3,5 × 4 *mm*²). Dieser Chip wurde Anfang der 90er Jahre am ehemaligen Fraunhofer-Institut IFT München mit zwei offenen *p*-Kanal-FETs angefertigt [66]. Er besteht aus zwei Kanälen mit einem gemeinsamen Drain in der Mitte. Sie sind nicht in Wannen eingebettet, so dass

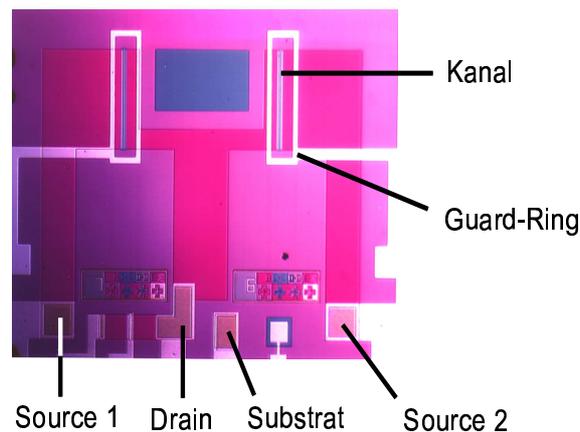


Abbildung 3.6: Oberfläche des Chips ($3,5 \times 4 \text{ mm}^2$) mit 2 gateloosen FETs [66].

sie einen gemeinsamen Substratkontakt teilen müssen. Die Pad-Kontakte sind ca. $1,5 \text{ mm}$ unterhalb des Kanalbereichs. Von den Pads führen drei breite Bänder zu den zwei Kanälen. Dies sind die elektrisch leitfähigen Diffusionsgebiete im Silizium. Die Kanäle selbst sind je $20 \text{ }\mu\text{m}$ lang und $1000 \text{ }\mu\text{m}$ breit ($W/L = 1000/20 = 50$). Nur über einen Kanal wird kopfüber das Gate mit der sensitiven Schicht gelegt. Die Fläche ist ca. $1,5 \times 1 \text{ mm}^2$, so dass es den Kanal komplett abdeckt. Von oben wird mittels eines Stempels aus Aluminium Druck ausgeübt, um die minimal mögliche Luftlücke von $1,2 \text{ }\mu\text{m}$ zu gewährleisten und die kapazitive Einkopplung der Austrittsarbeit in den Kanal zu maximieren. Die Luftlücke wird dann durch die Höhenunterschiede von Feld- und Gate-Oxid auf dem Chip bestimmt. Wichtig ist natürlich, dass keine Partikel in der Luftlücke liegen. Abbildung 3.7 zeigt den weiteren experimentellen Aufbau.

Auf einem TO8-Sockel mit 4×3 Pins für die elektrische Durchkontaktung wird ein Platin/Saphir-Heizelement (Abbildung 3.8, beschrieben in [30]) mit Epoxidharz geklebt. Die Seite mit der Heizstruktur aus mäanderförmig angeordneten Platin-Leiterbahnen liegt oben. Darauf wird zur Isolierung ein Glimmerplättchen geklebt gefolgt vom gateloosen Transducer-FET. Die Pads werden mit den Pins des Sockels gebondet (Al-Draht, Ultraschall-wedge-bonding). Falls der Kanalwiderstand zwischen dem Drain- und Source-Kontakt nicht unter $2 \text{ k}\Omega$ liegt, dann wird mit einem Isopropanol-getränktem Optik-Tuch, das gefaltet in einer Klemmschere befestigt ist, negative Ladungen auf die Chipoberfläche appliziert. Dazu wird an die Schere der negative Pol einer $1,5 \text{ V}$ -Batterie und der positive Pol wird an den Substrat-Kontakt des FETs gelegt (sog. Wischmethode).

Sobald der Sockel mit dem gateloosen FET in die Buchsen der elektrischen Durchführung der Kammer gesetzt ist, wird das auf $1,5 \times 1,0 \text{ mm}^2$ gebrochene Substratstück mit der sensitiven Schicht auf einen der beiden Kanäle gelegt (Schicht nach unten). Dann wird der Teflonkolben mit dem Al-Stempel vorsichtig auf das Substrat gedrückt und die Gewichtscheiben für den Druckaufbau auf die Stange gelegt. Das Gewicht war in der Regel ca. $1,0 \text{ kg}$. Eine Variation des Gewichts hatte in der Regel

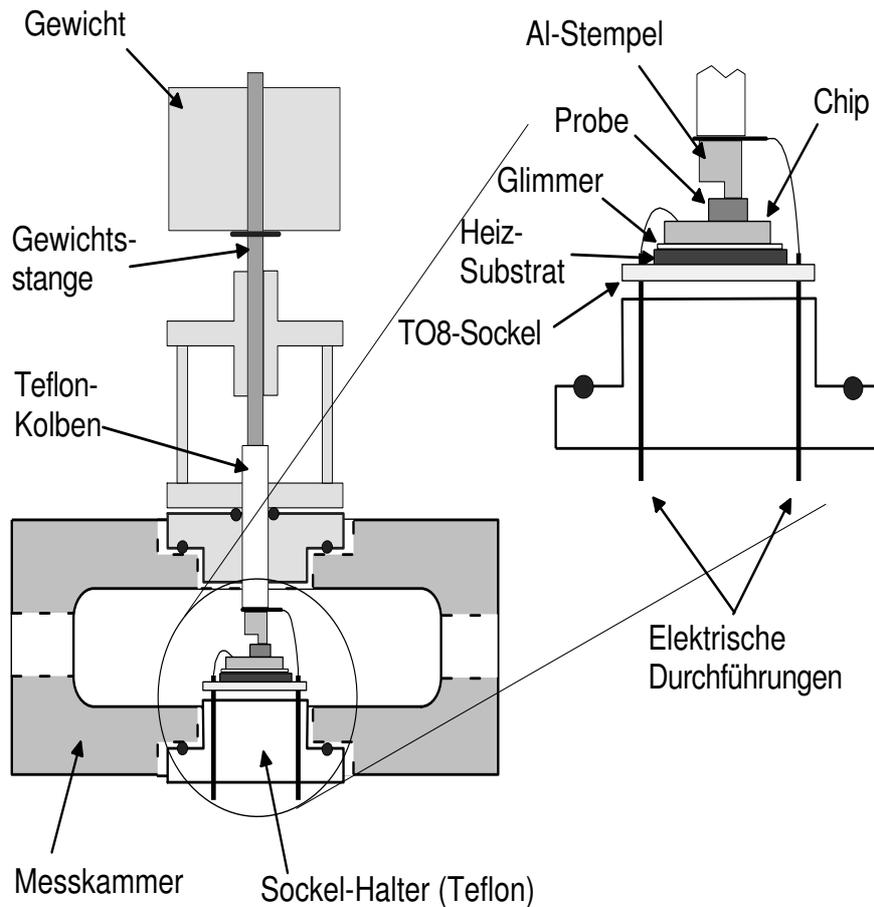


Abbildung 3.7: Experimenteller Aufbau des HSGFET mit Stempel und Messkammer

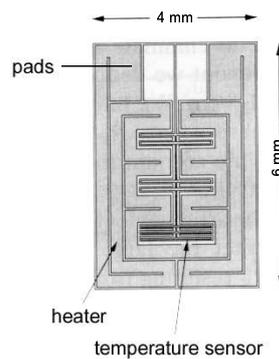


Abbildung 3.8: Platin-Heizstruktur mit Temperatursensor auf Sapphir [30].

keine Auswirkung auf die Qualität der Messung. Es sei denn, dass ein Partikel in der Luftlücke lag und vom Gewicht nicht ganz zerquetscht worden ist. Die Aufgabe des Gewichts war somit in erster Linie, ein Verrutschen des Probenstücks zu verhindern.

An den Al-Stempel wird über eine Lötflanke das Gate-Potential gelegt. Damit dieses Potential direkt auf die Rückseite der sensitiven Schicht durchreicht, muss das Substrat gut leitfähig sein. Deshalb wird als Substrat für die sensitiven Schichten hochdotiertes Silizium verwendet ($\rho < 0,01 \Omega\text{cm}$), dessen Oberfläche zudem poliert ist. Um einen ohmschen Kontakt des Al-Stempels auf das Substrat zu gewährleisten, muss p-leitendes Silizium verwendet werden [22].

Temperatur-Kalibrierung des experimentell aufgebauten HSGFETs

Da auf dem FET keine Temperatur-Messdiode integriert ist, muss die Temperatur des FETs für die jeweilige Heizspannung (Gleichspannung) kalibriert werden. Auf dem Heizsubstrat ist ein PT100-Temperatur-Sensor integriert. Da aber mit Sockel und Stempel die Wärme-Abfuhr und damit der Temperatur-Gradient groß ist, muss die tatsächliche Temperatur des FETs anders bestimmt werden. Anstatt einer Probe wurde ein PT-100-Tempersensor mit annähernd denselben Abmessungen auf den Kanal des Chips gelegt und von oben mit dem Druck-Stempel belastet. Damit wird der Temperatur-Gradient des eigentlichen Messaufbaus annähernd simuliert, weil Wärmeübertrag und Wärmeleitung der Keramik des PT100 anders ist als bei der Probe aus Schicht auf Silizium-Substrat. Dennoch konnte bei Temperaturschritten von 50°C die Temperatur an der Schicht auf $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ genau bestimmt werden. Später wurde die Temperaturabhängigkeit des Sperrstroms der p^+n -Übergänge im FET genutzt.

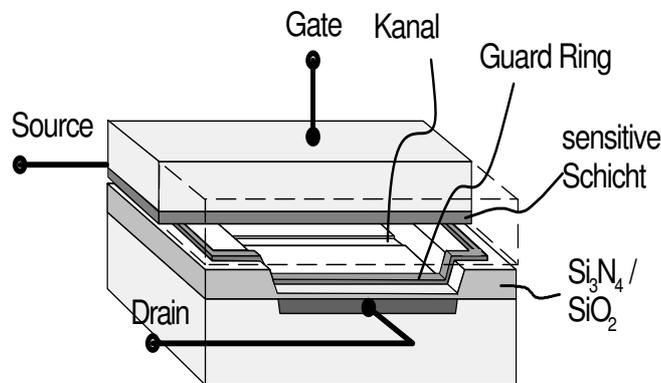


Abbildung 3.9: 3D-Ansicht des experimentell aufgebauten HSGFETs. Guard-Ring in Kontakt mit dem Gate.

Guard-Ring

Bei den FETs kamen zwei Varianten zur Anwendung: mit und ohne Guard-Ring. Der Guard-Ring liegt im Abstand von ca. $200 \mu\text{m}$ um den Kanal herum. Er besteht aus 100 nm Pt mit 20 nm Ti als Haftvermittler zur Nitridoberfläche. Als Besonderheit ist hier zu nennen, dass der Guard-Ring nicht komplett versenkt ist. Teile davon führen über die höchsten Erhebungen der Chip-Oberfläche. Folge ist, dass die Schicht-

Proben direkten, mechanischen Kontakt mit diesen Teilen des Guard-Rings haben (Abbildung 3.9). Deshalb wird der Guard-Ring entweder nicht elektrisch kontaktiert und floatend gelassen, oder er wird auf das Potential des Gates gelegt, um einen Kurzschluss zwischen Gate und Guard zu verhindern.

3.4 FotoFET mit ITO-Gate

3.4.1 Herstellung und Charakterisierung des ITO-FETs

Für die Herstellung eines FETs mit einem lichtdurchlässigen Gate aus ITO wurde auf denselben Chip wie für den HSGFET zurückgegriffen. Da auf dem Chip die Kanäle der beiden FETs wegen der jahrelangen Lagerung allmählich hochohmig geworden waren, wurde mit der Wischmethode negative Ladungen auf die Chip-Oberfläche appliziert, um die Kanäle wieder zu öffnen. Das ITO wurde anschließend großflächig durch eine Schattenmaske aus Capton³-Klebeband auf einen der beiden Kanäle aufgedampft, so dass die Fläche über dem Kanal mitsamt dessen Guard-Ring bedeckt war. Es folgte eine Temperung an Luft bei 230 °C (s. Abschnitt 2.4). Der zweite gatelose FET auf dem Chip blieb unberührt.

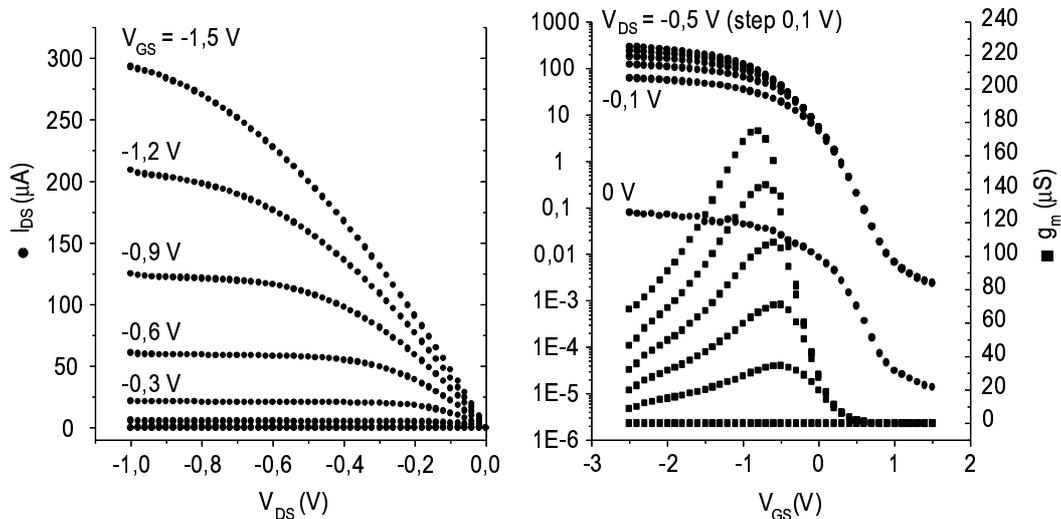


Abbildung 3.10: Ausgangskennlinie (links), Eingangskennlinie (rechts) mit Steilheit eines ITO-FETs im Dunkeln bei RT.

Abbildung 3.10 zeigt Ein- und Ausgangskennlinie für einen ITO-FET (p -Kanal) im Dunkeln bei Raumtemperatur. Es wurden die Absolutwerte des Stroms aufgetragen. Dieser FET stammte aus der ersten Produktionscharge. Der Guard-Ring wurde als Kontakt für das ITO-Gate verwendet. Der Drain-Source-Strom sättigt schon bei niedrigen V_{DS} , die Sättigungsspannung wächst mit zunehmender Spannung V_{GS} .

³Warenzeichen der Firma DuPont

Aus der Eingangskennlinie und dessen Steilheit g_m kann die Einsatzspannung V_T im Bereich zwischen $-0,3\text{ V}$ und 0 V bestimmt werden. Aus der logarithmischen Auftragung der Eingangskennlinie sieht man den starken Anstieg des Stroms über 5 Größenordnungen bei Reduzierung der Spannung V_{GS} von $+1,5\text{ V}$ auf $-2,5\text{ V}$. Die Kennlinie hat ihre größte Steilheit bei $V_{GS} \sim -0,6\text{ V}$. Gate-Strom I_G und Substrat-Strom I_{Sub} waren mit 3 pA bzw. 50 pA sehr klein. Dieser Transistor zeigt also die für einen FET typischen Eigenschaften mit niedrigen Leckströmen.

Abbildung 3.11 links zeigt die Temperaturabhängigkeit des Stroms I_{DS} (keine Absolutwerte!) für einen ITO-FET aus einer anderen Charge im Dunkeln. Der Strom fällt selbst bei positiven Spannungen V_{GS} nicht unter $100\text{ }\mu\text{A}$. Die Einsatzspannung V_T liegt hier bei positiven Gate-Spannungen von über $1,5\text{ V}$. Vermutlich ist diese Verschiebung dem extensiven Einsatz der Wischmethode zuzuschreiben: Somit waren vor der ITO-Abscheidung so viele negative Ladungen auf der Nitrid-Oberfläche dass nicht nur der Kanal zwischen Source und Drain geöffnet wurde, sondern auch ein weiterer Strompfad geschaffen wurde, der einen parasitären Transistor zur Folge hat. Man erkennt deutlich, dass mit Temperaturanstieg auf $140\text{ }^\circ\text{C}$ der Strom I_{DS} abnimmt und die Kennlinie flacher wird.

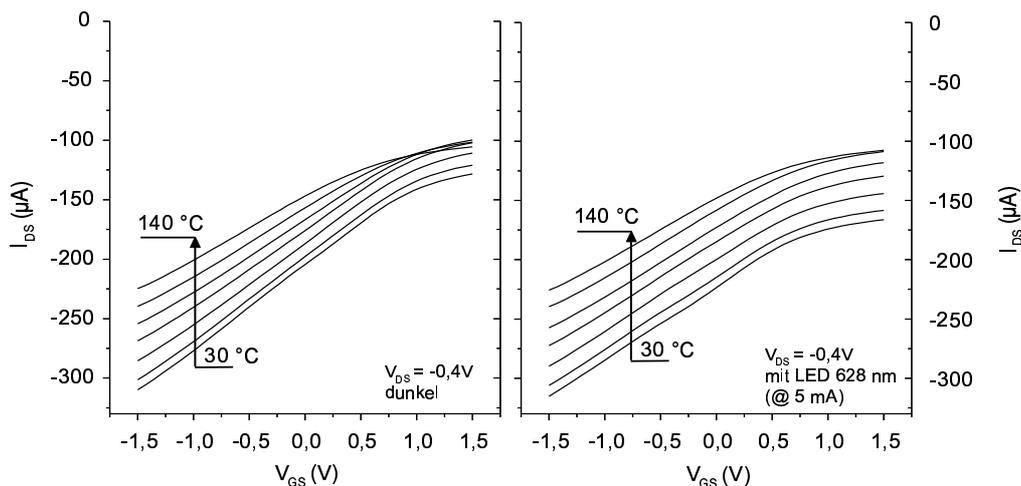


Abbildung 3.11: Temperaturabhängigkeit der Eingangskennlinie eines ITO-FETs im Dunkeln und im Licht einer roten LED ($\lambda = 628\text{ nm}$, $I_{LED} = 5\text{ mA}$). Temperaturstufen: 30/40/60/80/100/120/140 $^\circ\text{C}$.

Bestrahlung mit Licht einer LED der Wellenlänge $\lambda = 628\text{ nm}$ ($I_{LED} = 5\text{ mA}$) hat Auswirkung auf die Kennlinie des ITO-FETs. Deren Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 3.11 rechts zu sehen. Mit Licht ist der Strom I_{DS} im Allgemeinen größer als im Dunkeln, wobei die prozentuale Zunahme am Größten ist im Bereich der Einsatzspannung, dem sog. Unterschwell-Bereich (engl. *subthreshold*). Die Einsatzspannung ist zu positiveren Spannungen hin verschoben. Allerdings nimmt der Einfluss des Lichts auf den Drain-Source-Strom I_{DS} mit zunehmender Temperatur ab. Bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ unterscheidet sich die Kennlinie des beleuchteten FETs kaum

vom unbeleuchteten. In Abbildung 3.12 wird dieser Sachverhalt deutlicher. Zu sehen ist das Verhältnis des Foto-Stroms I_{DS} zum Dunkelstrom in Abhängigkeit von der Gate-Source-Spannung V_{GS} bei Betriebstemperaturen zwischen 30 und 140 °C. Die prozentuale Zunahme bei 30 °C liegt bei ca. 30 %, wobei dies sicherlich noch keinen Grenzwert darstellt. Bei größeren Spannungen V_{GS} und Strahlleistungen der LED (I_{LED}) sind noch größere Werte zu erwarten.

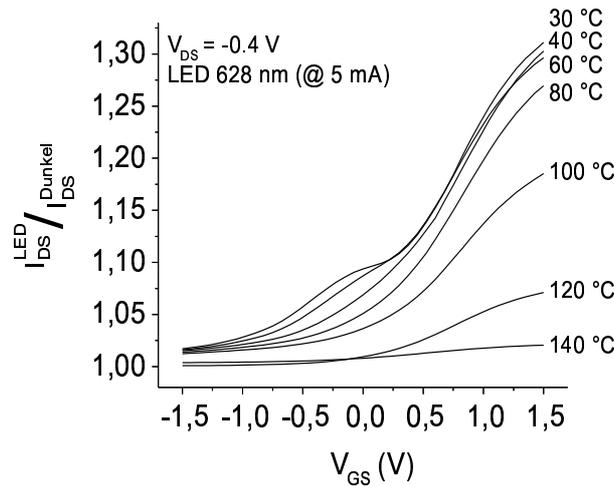


Abbildung 3.12: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses des Strom I_{DS} im LED-Licht ($\lambda = 628 \text{ nm}$, $I_{LED} = 5 \text{ mA}$) und im Dunkeln bei Variation der Spannung V_{GS} .

Der Grund für die hohe Empfindlichkeit des Stroms I_{DS} im Unterschwellbereich auf Licht ist in der Tatsache zu suchen, dass die Löcherdichte im Kanal relativ gering ist, solange schwache Inversion zutrifft. Da bei konstantem Fotonen-Einfall die Generation von Elektron-Loch-Paaren und deren Trennung in der Raumladungszone unter dem Kanal ständig eine konstante Anzahl an Löchern dem Kanal zuführt, ist die relative Änderung der Löcherdichte im Fall des Flachbandzustands sehr hoch. Sie nimmt kontinuierlich ab über schwacher zu starker Inversion. Da der Kanalstrom proportional zur Löcherdichte ist, erklärt dies, weshalb die relative Änderung des Stroms I_{DS} gering ist bei negativen Spannungen V_{GS} (starke

Inversion), aber hoch bei positivem V_{GS} (schwache Inversion). Mit zunehmender Temperatur nimmt die Beweglichkeit der Ladungsträger ab, der Strom I_{DS} wird kleiner. Dies ist im Dunkelfall zu sehen. Ebenso mit der Temperatur nimmt jedoch die thermische Generation von Ladungsträgern zu, weshalb die konstanten Beiträge durch Fotogeneration anteilmäßig kleiner werden. Dies ist der Grund, weshalb die gleiche Lichtleistung nur einen geringen Anstieg des Stroms bewirkt bei 140 °C.

Da die Schattenmaske noch nicht realisiert werden konnte, fällt Licht nicht nur in den elektrisch aktiven Bereich des Kanals und der darunter liegenden Raumladungszone. Es gelangt auch in die übrigen Bereiche des Chips und wird absorbiert. Insbesondere gelangen die Fotonen auch in die Raumladungszonen, die von den p -dotierten Gebieten der Source- und Drain-Zuleitungen mit dem n -dotierten Substrat gebildet

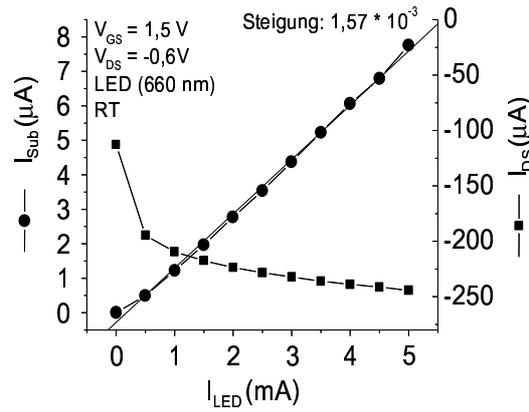


Abbildung 3.13: Abhängigkeit des Substratstroms I_{Sub} (●) und des Drain-Source-Stroms I_{DS} (■) vom LED-Betriebsstrom ($\lambda = 660 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur ($V_{GS} = 1,5 \text{ V} / V_{DS} = -0,6 \text{ V}$).

werden. Da diese pn -Übergänge in Sperrrichtung gepolt sind, führt Fotoneneinfall zu einer Vergrößerung des Sperrstroms. Der Substratstrom I_{Sub} , der im Dunkeln einige 10 pA beträgt, kann mit Licht einige Mikroampère stark werden.

Die beobachtete Stromänderung hängt von der eingestrahlten Lichtleistung ab. Abbildung 3.13 zeigt die Abhängigkeit des Substratstroms I_{Sub} und des Drain-Source-Stroms I_{DS} vom Betriebsstrom der LED ab ($\lambda = 660 \text{ nm}$, $V_{GS} = 1,5 \text{ V}$, $V_{DS} = -0,6 \text{ V}$, RT). Der Substratstrom steigt linear mit dem LED-Strom. Das heißt zum einen, dass die LED in einem Bereich betrieben wird, in dem Strahlleistung und Betriebsstrom linear zusammenhängen. Zum anderen müssen eingestrahlte Lichtleistung und fotogenerierter Substratstrom ebenfalls zueinander proportional sein. Dies bedeutet, dass der Quantenwirkungsgrad der Elektron-Loch-Paar-Erzeugung konstant und das aktive Volumen für die Ladungstrennung (Raumladungszone des pn -Übergangs) groß genug sind, um alle einfallenden Photonen stromwirksam zu absorbieren.

Im Gegensatz dazu zeigt der Drain-Source-Strom in Abbildung 3.13 eine nicht-lineare Abhängigkeit vom Betriebsstrom der LED. Der Strom nimmt mit Licht zu. Entweder befindet sich der ITO-FET beim Arbeitspunkt $V_{GS} = +1,5 \text{ V}$ noch nicht im Unterschwellbereich, für den eine lineare Antwort erwartet wird [74, 76], oder der vermutete parasitäre Transistor überlagert die Linearität. Der Stromzuwachs ist fast zehnmal so groß wie beim Substratstrom. Das ist verwunderlich, da die Kanalfläche $W \times L$ wesentlich kleiner ist als die p -Gebiete von Source und Drain. Für diesen enormen Stromzuwachs muss also ein anderer Mechanismus verantwortlich sein als für den Substratstrom. Zwei Vermutungen können angeführt werden:

1. Die p -Gebiete von Source und Drain sind so stark dotiert, dass ein Großteil der Photonen auf ihrem Weg zur Raumladungszone im Substrat von diesen Störstellen wirkungslos absorbiert werden. Nur die Photonen tragen zur Erhöhung des Substratsstroms bei, die in den Raumladungszonen an den seitlichen Flanken der p -Wannen absorbiert werden. Über den gesamten Chip betrachtet ist

deren Fläche wesentlich kleiner als die der p -Wannen selbst.

2. Durch Lichteinfall wird zwar die Bandverbiegung am Si-SiO₂-Interface geringer. Allerdings bilden sich dann die für Elektronen und Löcher unterschiedlichen Quasi-Fermipotentiale aus, die der Elektron-Loch-Paarerzeugung Rechnung tragen. Das Quasifermi-Niveau für Löcher liegt näher an der Valenzbandkante als das ursprüngliche Fermi-Niveau. Folge ist eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration am Interface und somit eine erhöhte Leitfähigkeit im Kanal.

3.4.2 Sensitive Schicht

Als Testschicht für Funktionsprüfung und Charakterisierung des ITO-FET-Transducers wurde Cobalt(II)chlorid verwendet. Dieses Salz ist blau und hygroskopisch. Bei Anwesenheit von Feuchte hydratisiert das Cobalt(II)ion und bildet den Komplex $[\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, wobei es seine blaue Farbe verliert und blassrosa wird. Dieser Prozess ist reversibel bei Raumtemperatur.

Die Schichten wurden von SIEMENS Dep. CT hergestellt: Eine 0,5 Mol-Lösung des Salzes wurde zusammen mit den Precursoren für Polyvinylpyrrolidon (PVP) angesetzt und mit dem Pinsel auf einen Objektträger aus Glas aufgebracht. Nach der Polymerisierung zu PVP wurde die Schicht in einem UV-VIS-Spektrometer CARY 150 der Firma VARIAN⁴ spektral analysiert. Um nur den Transmissionsanteil der Schicht zu bestimmen, wurde ein unbeschichteter Objektträger in den Referenzstrahl gehalten. Das Transmissionsspektrum der Schicht bei RT ist in Abbildung 3.14 zu sehen. Die Schicht lässt im Trocknen nur 10 % des Rotlichts durch, aber

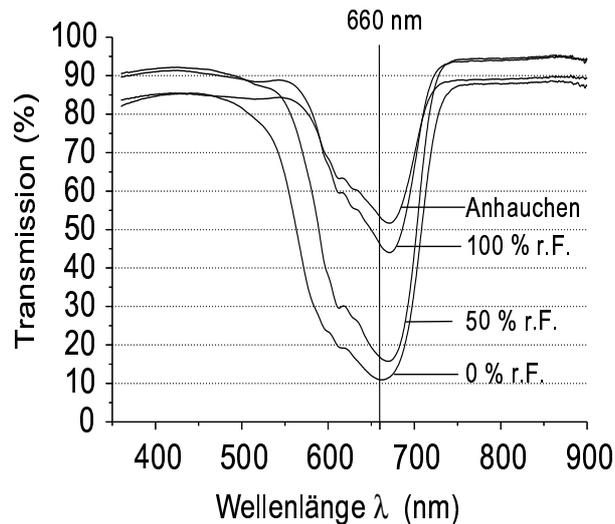


Abbildung 3.14: Transmissionsspektrum des CoCl₂ in Polyvinylpyrrolidon (PVP) bei verschiedenen Feuchten bei Raumtemperatur.

⁴Varian Deutschland GmbH, Alsfelder Str. 6, 64289 Darmstadt

85 % des Blaulichts. Mit Feuchte nimmt die Transmission für Rotlicht zu und erreicht einen Wert von fast 60 %. Bei $\lambda = 670 \text{ nm}$ liegt das Maximum der Absorption bzw. des Signalhubs.

3.4.3 Sensoraufbau

Der Transducer wurde auf einem TO-8-Sockel geklebt und gebondet. Der Sockel wurde in die Messkammer (s. Abbildung 3.7) eingebaut. Statt des Stempels wurde eine LED durchgeführt, die von oben den Sensor beleuchtete. Die auf $2 \times 2 \text{ mm}^2$ verkleinerte Schicht lag auf der ITO-FET-Oberfläche, so dass das Licht sie passieren musste, um auf den Chip zu gelangen. Später wurde der Sensor luftdicht verkapselt mit einem Deckel, der auf den TO8-Sockel passte. Der Deckel hatte an der Oberseite ein Loch, in das ein Glasplättchen eingeklebt war. In dieser Anordnung wurde die Probe auf das Fensterloch gelegt, so dass das Licht erst die Schicht und dann das Fenster passieren musste. Da eine LED mit 670 nm nicht verfügbar war, wurde mit einer Wellenlänge von 660 nm bzw. 628 nm gearbeitet.

3.5 Aufbau und Betrieb des Gasmessplatzes

Die Messplätze am Institut für Physik der UNIBWM zur kontrollierten Beaufschlagung mit verschiedenen Gasen und Feuchten sind für alle Sensorarten und Transducer identisch aufgebaut. Lediglich die Messkammer selbst wird dem Sensor angepasst.

3.5.1 Messplatz-Aufbau

Der Gasmessplatz besteht aus mindestens drei Komponenten: Versorgungsleitungen mit trockener synthetischer Luft und sechs verschiedenen Testgasen, Mischarmatur aus Magnetventilen und Massenflussregler (MFC) und einem Computer mit Schnittstellenkarten zur Steuerung und Signalerfassung. Falls Signale in höherer Auflösung erfasst werden müssen, können Multimeter der Firma KEITHLEY⁵ aus den Serien 2000 und 2001 mitintegriert werden. Aufbau und Arbeitsweise des Messplatzes sind in Abbildung 3.15 ersichtlich.

Die synthetische Luft wird in einem sog. Kalibriergasgenerator vom Typ CG15L der Firma PEAK SCIENTIFIC⁶ erzeugt. Ein Kompressor mit Vorratsbehälter versorgt den Generator mit 5 bar komprimierter Umgebungsluft. In der beheizten Katalysator-Kammer ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) werden die in der Luft vorhandenen organischen Verbindungen zu CO_2 und Wasser oxidiert. Nach der Abühlung in einer Kühlschlange werden im sog. Druckschwingabsorber die Oxidationsprodukte und das Wasser aus der Luft

⁵Keithley Instruments GmbH, Landsberger Straße 65, 82110 Germering

⁶Peak Scientific Instruments Ltd, Fountain Crescent, Inchinnan Business Park, Inchinnan, Renfrew PA4 9RE, Scotland (UK)

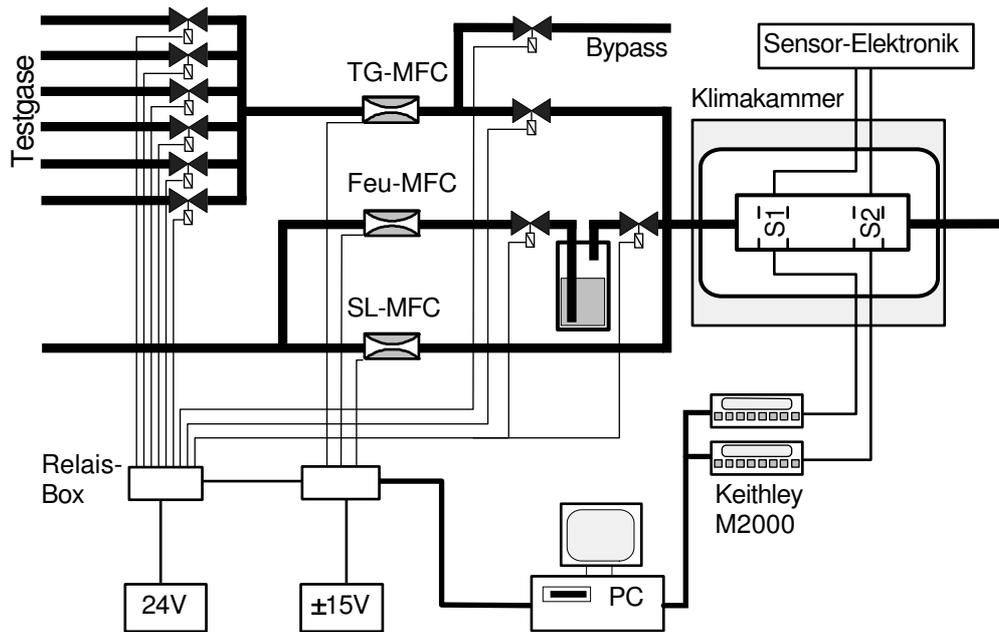


Abbildung 3.15: Aufbau und Arbeitsweise des Gasmessplatzes

gefiltert. Die gereinigte Luft hat dann einen Taupunkt von $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das entspricht einer absoluten Feuchte von $1,4\text{ ppm}$ bei Atmosphärendruck. Ein Partikelfilter am Ausgang hält Schwebeteilchen zurück, die größer als $0,5\text{ }\mu\text{m}$ sind. In Tabelle 3.1 gibt der Hersteller für die gefilterte synthetische Luft Restgehalte an Gasen an [19].

Restgas	Konzentration (<i>ppm</i>)
C_xH_y	$< 0,1$
CO	$< 1,0$
CO ₂	$< 1,0$
NO _x	$< 0,1$
SO _x	$< 0,1$

Tabelle 3.1: Restgasgehalt der im Reinstgas-Generator CG15L produzierten synthetischen Luft.

Die Testgase wurden von der Firma LINDE AG in trockener synthetischer Luft verdünnt und in 10-Liter-Flaschen mit Prüfzertifikat geliefert. Flaschenkonzentrationen betragen z.B. zwischen 5 ppm für Chlor und 20000 ppm für Wasserstoff.

Bei der Mischarmatur kommen Magnetventile (24 VDC , normal schließend) der Firma BÜRKERT⁷ und Massenflussregler der Firma MKS⁸ zum Einsatz. Sämtliche Rohre, Verschraubungen und Verbindungsstücke bestehen aus Edelstahl mit elek-

⁷Bürkert GmbH & Co. KG, Christian-Bürkert-Straße 13 - 17, 74653 Ingelfingen

⁸MKS Instruments Deutschland GmbH, Schatzbogen 43, 81829 München

tropolierten Innenflächen und werden nach dem Zweiklemmring-Prinzip verschraubt (SWAGELOK® oder PARCOM®).

Die Steuerung des Messplatzes (Ventile und MFCs) erfolgt vom Computer aus über die Multi-I/O-Karte ME-300 der Firma MEILHAUS ELEKTRONIK⁹. Sie verfügt über vier Analogausgänge, 16 Analog-Eingänge und 3×8 Digitalein-/ausgänge. Bis zu sechs der Analogeingänge sind reserviert für die Erfassung von Sensor-Signalen.

Die KEITHLEY-Multimeter werden über eine GPIB-Bus-Karte (IEEE488-Standard) ausgelesen.

Die automatische Steuerung und Datenerfassung erfolgt über ein Messprogramm, das in der grafischen Programmiersprache Labview® Version 5.0 von NATIONAL INSTRUMENTS¹⁰ geschrieben ist. Die grafische Oberfläche erlaubt, den aktuellen Stand der Messungen zu verfolgen (Abbildung 3.16). Die bereits erfassten und abgespeicherten Messwerte können selbst während des Messbetriebs über den Ethernet-Anschluss von der Festplatte des Computers ausgelesen werden.

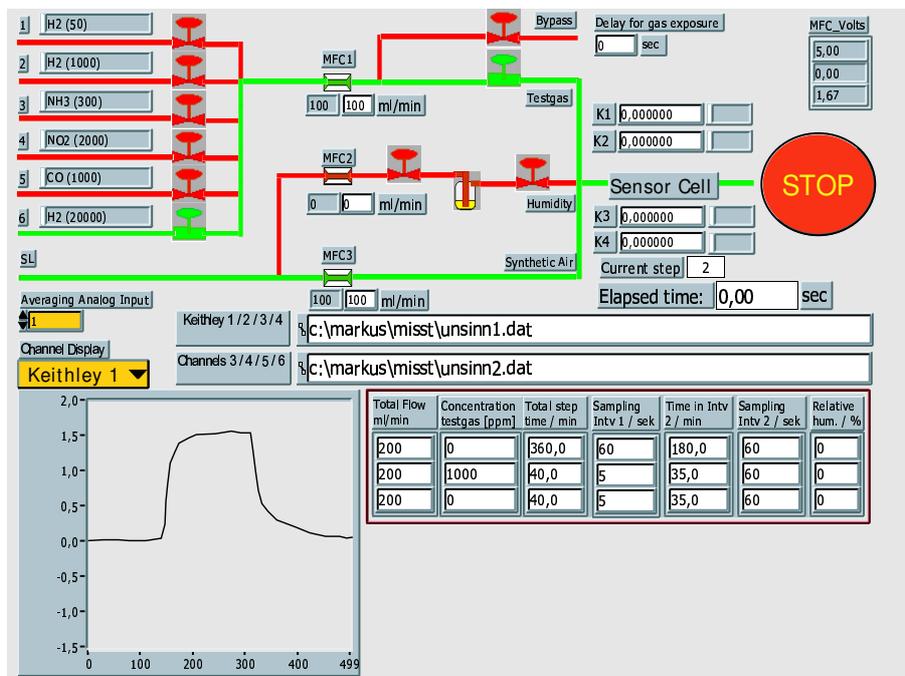


Abbildung 3.16: Grafische Oberfläche des Messprogramms

3.5.2 Betrieb und Durchführung

Die Maximalflüsse der MFCs sind so konfiguriert, dass bei einem permanent gehaltenem Fluss von 200 ml/min durch die Sensor-Kammer das Testgas zwischen 5 und 100 % der Flaschenkonzentration eingestellt werden kann, indem das

⁹Meilhaus Electronic GmbH, Fischerstraße 2, 82178 Puchheim

¹⁰National Instruments Germany GmbH, Konrad-Celtis-Straße 79, 81369 München

Testgas aus der Druck-Flasche mit der synthetischen Luft verdünnt wird. Ein Teil der synthetischen Luft kann zuvor abgezweigt werden, um sie in der Waschflasche anzufeuchten. Die Waschflasche ist mit destilliertem Wasser gefüllt und hat Labortemperatur. Die synthetische Luft lässt sich somit auf relative Feuchten zwischen 0 und 100 % bei Raumtemperatur anfeuchten, bevor mit ihr das Testgas verdünnt wird. Messungen mit einem kommerziellen Feuchte-Sensor haben ergeben, dass die durch die Waschflasche geleitete Luft innerhalb von 15 *min* auf eine relative Feuchte von nahezu 100 % gebracht wird. Im Folgenden sind sämtliche Angaben für die relative Feuchte immer bezogen auf Raumtemperatur (22 °C).

Auf Grund der Aufeinanderfolge von Befeuchtung und Testgas-Verdünnung kann z.B. nicht gleichzeitig 100 % rel. Feuchte und 100 % Flaschenkonzentration angefordert werden. Der graue Bereich unterhalb der Geraden in Abbildung 3.17 bezeichnet die möglichen Kombinationen von relativer Feuchte und angeforderter Testgas-Konzentration, wobei 100 % auf der Ordinate die maximale Flaschenkonzentration bedeutet. Um bei einer bestimmten Feuchte eine höhere absolute Testgas-Konzentration (in *ppm*) zu erzielen, muss dann eine andere Flasche mit höherer Testgaskonzentration verwendet werden.

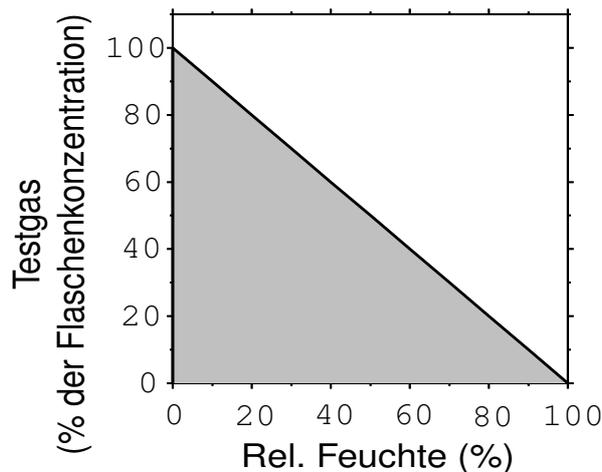


Abbildung 3.17: Die graue Fläche beschreibt die mögliche Mischungen von Testgaskonzentration und relativer Feuchte.

Die Messkammer mit den Sensoren und ein Teil der Zuleitungsrohre befinden sich in einem Klimaschrank, dessen Temperatur zwischen -10 und 100 °C eingestellt werden kann. In den Zuleitungsrohren wird das Testgas-Feuchte-Gemisch auf die Temperatur des Klimaschranks gebracht bevor es in die Messkammer gelangt. Die Sensoren können somit bei verschiedenen Außen-Temperaturen getestet werden.

Eine Einschränkung betrifft die relative Luftfeuchte: Da die Feuchte bei Labortemperatur (ca. 23 °C) eingestellt wird, kann die tatsächliche relative Feuchte in der temperierten Messkammer eine andere sein. Deshalb wird mit einem in der Mess-

kammer installierten Feuchte-Sensor der Firma HONEYWELL¹¹ (Typ: HIH-3602-C) die aktuelle Feuchte gemessen. Aus dem Verhältnis der über das Messprogramm angeforderten Soll-Feuchte und der tatsächlich gemessenen Feuchte in der temperierten Messkammer lässt sich ein Kalibrierfaktor berechnen. Dieser wird benötigt, um die tatsächliche Feuchte in der Messkammer bei einer bestimmten Temperatur zu bestimmen, wenn der Feuchte-Sensor nicht mehr eingesetzt werden kann, sobald aggressive Gase fließen oder dessen Feuchte-Signal von anwesenden Gasen gestört wird (z.B: da der Feuchte-Sensor Platin enthält, reagiert er auf Wasserstoff!).

Um bei höheren simulierten Außentemperaturen eine ihr entsprechende Luftfeuchte erzeugen zu können, wird zukünftig die Waschflasche zur Befeuchtung der synthetischen Luft mit in die Klimakammer gestellt.

Die Bypass-Leitung dient dazu, bei Auswahl einer anderen Gasleitung das Testgas-MFC mit dem neuen Testgas zu spülen. Dies soll verhindern, dass ein Gemisch aus zwei verschiedenen Gasen in die Messkammer gelangt. Das verbrauchte Gas aus dem Bypass und der Messkammer wird in die Abluft gesaugt.

Für die erste gasmäßige Charakterisierung (Screening) von Schichten wird ein Standardbeaufschlagungsprofil gefahren: Mindestens sechs Stunden lang werden Schicht und Transducer mit trockener synthetischer Luft gespült, um ein stabiles Sensor-Signal zu erreichen. Es folgen drei Beaufschlagungen à 40 *min* mit gleicher Konzentration im 40-Minuten-Abstand. Danach wird mindestens ein bis drei Stunden mit trockener synthetischer Luft gespült bevor die Beaufschlagung mit dem nächsten Gas folgt. Die ersten beiden Beaufschlagungen dienen der Konditionierung. Aus dem dritten Beaufschlagungspuls werden die Informationen gewonnen: Maximaler Signalhub, t_{90} (falls Sättigung während der 40-minütigen Beaufschlagung erreicht wird), Dynamik (Einzel- oder Mehrfachreaktionen). Nach dem Screening werden Konzentration, Beaufschlagungs- und Spülzeiten der jeweiligen Schicht angepasst für eine detailliertere Untersuchung.

¹¹bezogen von: BFI OPTILAS GmbH, Assar-Gabrielsson-Straße 1, D-63128 Dietzenbach

Kapitel 4

Auswertung, Referenzierung und Verbesserung des SGFETs

Der Betrieb des GasFETs bei Umgebungstemperaturen erfordert die Kompensation der Einflüsse von Temperatur und Feuchte, um eine stabile Basislinie für den Langzeiteinsatz zu erhalten. Für den HSGFET wurden verschiedene Methoden getestet. Heizen auf konstante Temperaturen, z.B. $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist eine Möglichkeit. Der Einsatz eines Guard-Rings (Abschnitt 4.1) reduziert die durch Feuchte induzierten Oberflächenleckströme und hält somit die Zahl der Ladungsträger auf der Oberfläche der Isolationsschicht über dem Kanal konstant. Die Isolationsschicht selbst trägt auch zum Austrittsarbeitssignal bei. Deren Beiträge bei Feuchte-Messungen und bei anderen Gasen wird in Abschnitt 4.2 untersucht. Die verbleibenden Beiträge der Isolationsschicht zum Austrittsarbeitssignal können mit einem baugleichen, aber gasunempfindlichen zweiten FET (RefFET) kompensiert werden (Abschnitt 4.3). Der RefFET kann auch zur Temperaturkompensation verwendet werden.

4.1 Guard-Ring

4.1.1 Kritische Anmerkungen zum elektroadsorptiven Effekt

In früheren Versuchen wurde immer wieder beobachtet, dass bei Raumtemperatur Feuchte, aber auch Gasbeaufschlagungen zu irreversiblen Verschiebungen der Basislinie des HSGFETs führten. Je nachdem welche Gate-Spannung angelegt wurde, traten positive oder negative Verschiebungen auf. Und je nach Gate-Spannung kehrte nach einer Beaufschlagung das Signal wieder zu seiner Basislinie zurück („reversibel“) oder verblieb auf seinem neuen Signalpegel („irreversibel“). Wiederholung von Beaufschlagungen konnten auch zur Aufsummierung des Signalpegels führen.

Ein Versuch, dies zu erklären, war mit der Theorie der Elektroadsorption gemacht worden [80, 81]. Sie besagt, dass die Energie der Oberflächenzustände durch Anlegen eines elektrischen Felds verändert werden kann. Bei Halbleitern – die meisten

Metalloxide sind halbleitend – kann dadurch der Oberflächenzustand einmal oberhalb, einmal unterhalb des Fermi-Niveaus liegen. Die Folge ist, dass dieser Zustand seine Wahrscheinlichkeit ändert, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben. Da bei Chemisorption Gasmoleküle mit diesen Oberflächenzuständen Elektronen austauschen, kann dadurch der Charakter der Adsorbatbindung beeinflusst werden: Mehr Physisorption oder mehr Chemisorption. Das adsorptive und desorptive Verhalten wird beeinflusst.

In der Literatur berichten mehrere Autoren über Adsorptionseffekte, die von einem externen elektrischen Feld verursacht werden [83, 84, 85, 86]. Sie verwenden alle kapazitive Anordnungen, um den Effekt zu beobachten. Bis auf HOENIGS Anordnung [85] besitzen sie jedoch keine Luftlücke, sondern die Gasmoleküle müssen zuerst an den Korngrenzen eines dünnen Metalloxid-Films zur isolierenden SiO_2 -Schicht gelangen, über die hinweg das elektrische Feld wirkt. HOENIG benutzt zwar eine kapazitive Anordnung mit Luftlücke, aber im Gegensatz zum HSGFET besteht kein mechanischer Kontakt einer oder beider elektrischer Platten mit der sensitiven Schicht.

Mit dem elektroadsorptiven Effekt (EAE) konnte im HSGFET die Beaufschlagung von NiO mit NO_2 bei verschiedenen Gate-Spannungen V_{GS} erklärt werden [81]: Eine negative Gate-Spannung V_{GS} führt zu einer Chemisorption der NO_2 -Moleküle, die selbst nach dem Ende der Beaufschlagung noch anhält und sich als ausbleibende Desorption bemerkbar macht. Es stellt sich ein neuer Signalpegel ein. Ein positive Spannung hingegen unterdrückt die Chemisorption. Desorption wird ermöglicht nach Beaufschlagungsende. Es stellt sich das alte Basisniveau ein [80].

Aber bei der Erklärung der bei Feuchte auftretenden Verschiebung hin zu negativem Signalpegel bei positiver Gate-Spannung und zu positiverem Signalpegel bei negativer Gate-Spannung muss diese Theorie schon zwei Oberflächen zu Hilfe nehmen, um die Symmetrie der Verschiebung zu erklären: Die Oberflächen des NiO und des LPCVD- Si_3N_4 der FET-Oberfläche.

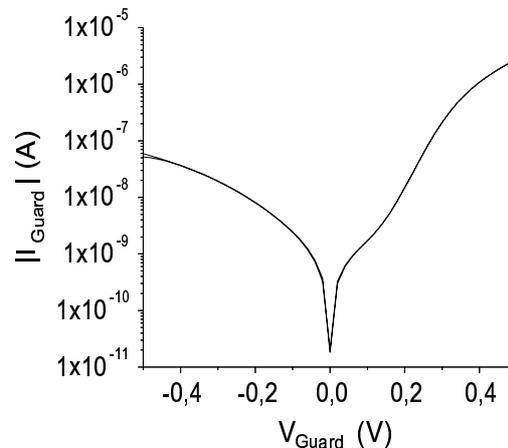


Abbildung 4.1: Kennlinie des Pt-NiO-Kontakts im HSGFET (Pt = Guard).

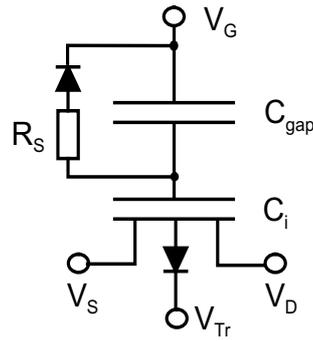


Abbildung 4.2: Ersatzschaltbild für einen HSGFET mit NiO-Guard-Kontakt.

Für die aufsummierenden Effekte bei Feuchte und Gasbeaufschlagung ist ein anderer Effekt viel plausibler. Sämtliche Messungen wurden in einer HSGFET-Variante durchgeführt, bei der die sensitive Schicht (NiO) des Gates teilweise direkt auf dem Platin-Guard-Ring auflag (siehe Abbildung 3.9). Der Guard-Ring war nicht angeschlossen. Die Kennlinie in Abbildung 4.1 legt die Vermutung nahe, dass das Platin des Rings und das Nickeloxid auf dem p^+ -Silizium eine Schottky-Diode bilden. Bei positiver Spannung am Platin ist der Schottky-Kontakt in Durchlass gepolt. Bei $V_{Guard} = +0,5 V$ ist der Strom nahezu zwei Größenordnungen größer als für $V_{Guard} = -0,5 V$. Die Polungsrichtung für Durchlass entspricht dem, was für ein p -leitendes NiO zu erwarten wäre. Das Potential des Guard-Rings wurde also über diesen Kontakt bestimmt. Abbildung 4.2 zeigt das entsprechende Ersatzschaltbild für diese Variante des HSGFETs.

Je nach Polung des Gates können Ladungen durch den diodenartigen NiO-Pt-Kontakt auf die vom Guard-Ring umschlossene Oberfläche fließen, falls der Oberflächenwiderstand R_S klein genug ist. Der Oberflächenwiderstand R_S kann durch Feuchte und Betriebstemperatur beeinflusst werden. Die zusätzlichen Ladungen auf der Oberfläche über dem Kanal ändern den Strom I_{DS} . Falls diese Ladungen wegen des diodenartig kontaktierten Guard-Rings nicht mehr abfließen können, dann ist die Stromänderung irreversibel. Es ist gut vorstellbar, dass Gasmoleküle im Schottky-Kontakt adsorbieren und die Dioden-Barriere verändern. Das würde auch die Geschwindigkeit des Ladungstransports auf die Oberfläche beeinflussen. Dieser Effekt sollte allerdings nur dann beobachtbar sein, falls ein Potentialgefälle zwischen Gate und FET-Oberfläche herrscht. Bilden die Oberflächen in der Luftlücke des HSGFETs eine Äquipotentialfläche, dann sollten die Oberflächenströme praktisch Null sein.

Wiederholtes Abheben und Auflegen der NiO-Probe auf den Guard-Ring haben gezeigt, dass die Ausbildung des Schottky-Übergangs nicht sehr gut reproduzierbar ist. Zum Teil wurde ohmsches Verhalten beobachtet. Der Schluss liegt nahe, dass diese Kontakt-Problematik in Verbindung mit der feuchteinduzierten Drift die Beobachtung des elektroadsorptiven Effekts beim HSGFET erheblich erschwert oder gar verhindert.

4.1.2 Reduzierung der feuchteinduzierten Drift

Die Veränderung des Oberflächenwiderstands R_S durch Feuchte bei verschiedenen Temperaturen wurde genauer untersucht. Je ein Transducer-Chip mit und ohne Guard-Ring wurde verwendet. Auf den einen der beiden Transducer-FETs des Chips wurde ein Gate mit Chrom-Titan-Oxid gelegt und mit einem Gewicht belastet, so dass die Luftlücke minimal wurde (siehe Abbildung 3.7), der andere Transducer-FET blieb offen. Der Chip wurde bei Betriebstemperaturen $T_{Op} = 25, 40, 140 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben und relativen Feuchten bis 90 % ausgesetzt. Beide FETs wurden mit $V_{Guard} = V_{GS} = 0 \text{ V}$ und $V_{DS} = -120 \text{ mV}$ betrieben. Der Drain-Source-Strom I_{DS} wurde mit einem Strom-Spannungswandler (Operationsverstärker LT1112¹ mit $10 \text{ k}\Omega$ Rückkopplung) in ein Spannungssignal umgewandelt, das mit dem KEITHLEY Multimeter DMM2000 des Gasmessplatzes ausgelesen wurde. Die Ergebnisse mit den zurückgerechneten Strömen sind in Abbildung 4.3 (ohne Guard) und Abbildung 4.4 (mit Guard) zu sehen.

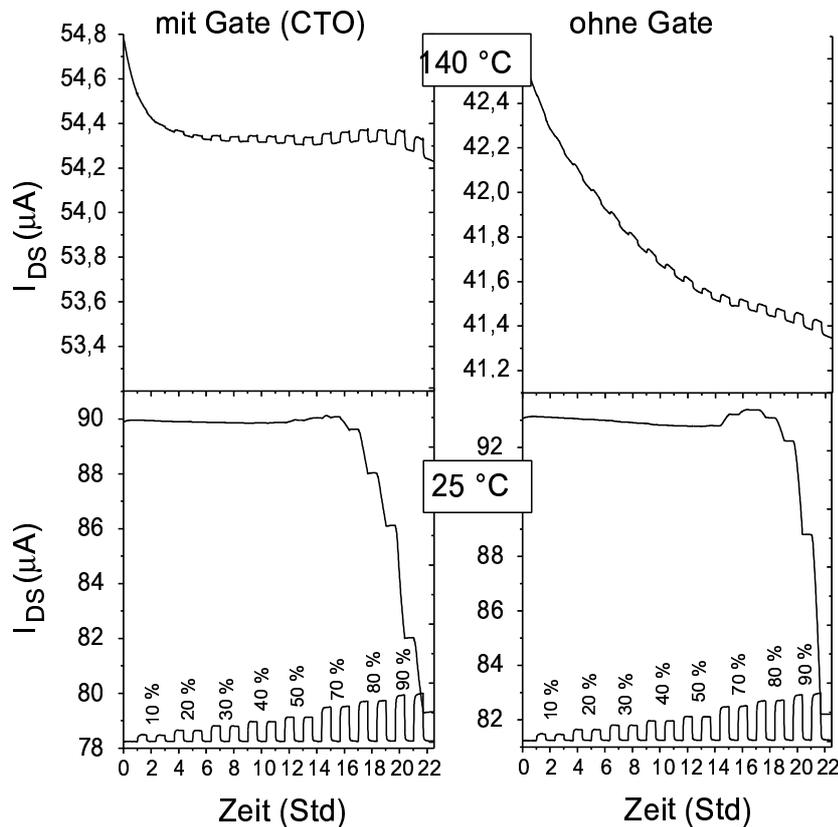


Abbildung 4.3: Verhalten eines HSGFETs ($V_{DS} = -120 \text{ mV}$) ohne Guard-Ring auf Feuchte bei $T_{Op} = 140/25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linke Spalte: mit sensitivem Gate aus CTO ($V_{GS} = 0 \text{ V}$), rechte Spalte: ohne Gate.

¹Linear Technologies

Bei $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ Betriebstemperatur bewirkt Feuchte ein reversibles Strom-Signal, das wieder auf die Basislinie zurückkehrt. Die Drift des Basis-Signals über mehrere Stunden ist vermutlich auf instabile Temperatur-Verhältnisse im experimentellen Aufbau des HSGFETs zurückzuführen. Weder das CTO-Gate noch der fehlende Guard-Ring verändern die Signalform. Dies spricht dafür, dass das Signal nicht vom Gate generiert wird, sondern von der Oberfläche des Transducer-FETs stammt. Die LPCVD- Si_3N_4 -Oberfläche ist offensichtlich sehr feuchteempfindlich. Mit einer Transducer-Empfindlichkeit S von ca. $-0,48\text{ }\mu\text{S}$ (bei $V_{DS} = -0,12\text{ V}$) entspricht das Signal $\Delta I_{DS} = 0,07\text{ }\mu\text{A}$ (90 % r.F.) einem fiktiven $\Delta\Phi$ von ca. $+150\text{ mV}$.

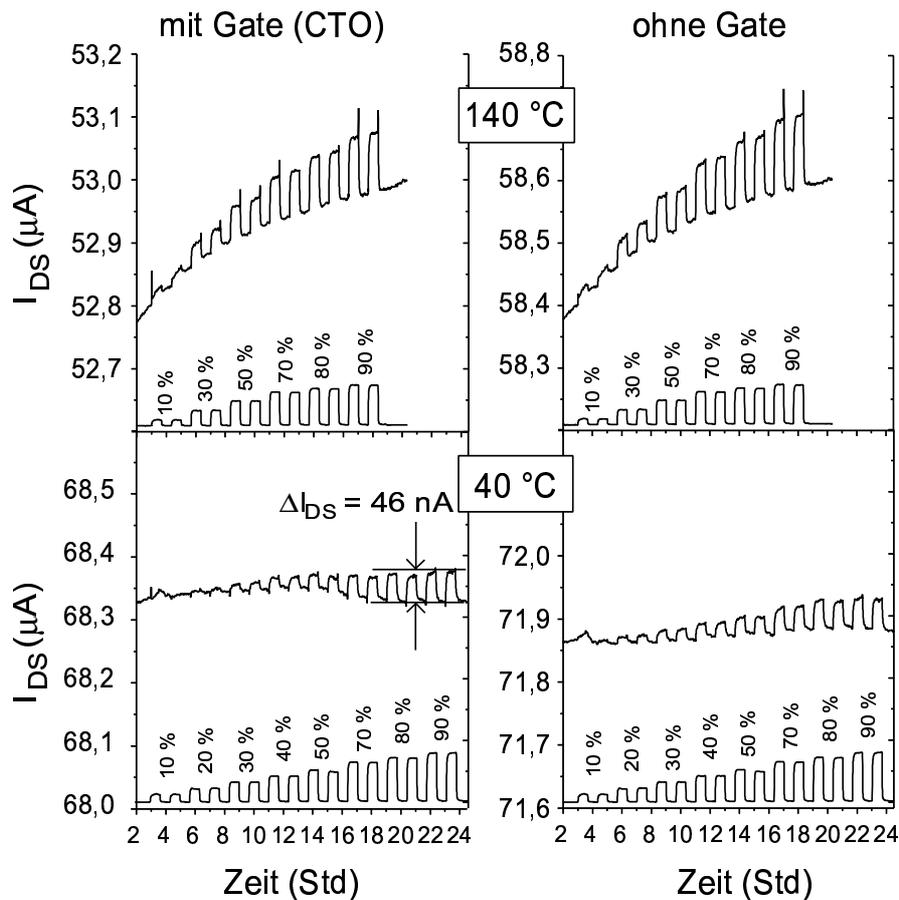


Abbildung 4.4: Verhalten eines HSGFETs ($V_{DS} = -120\text{ mV}$) mit Guard-Ring ($V_{Guard} = 0\text{ V}$) auf Feuchte bei $T_{Op} = 140/40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Linke Spalte: Mit sensitivem Gate aus CTO ($V_{GS} = 0\text{ V}$), rechte Spalte: ohne Gate.

In der Umgebung der Raumtemperatur jedoch spielt der Guard-Ring eine große Rolle. Bei fehlendem Guard-Ring bewirkt Feuchte ein irreversibles Signal: Nach jeder Feuchte-Beaufschlagung hat sich eine neue Basislinie eingestellt (Abbildung 4.3 unten). Die Drift während der 40-minütigen Feuchte-Beaufschlagung ist umso stärker, je höher die Feuchte. Die Stromdrift von insgesamt $11\text{ }\mu\text{A}$ würde einem

fikтивem $\Delta\Phi = -22,9 \text{ V}$ (!) entsprechen. Dies ist absolut inakzeptabel für einen bei Umgebungstemperatur betriebenen GasFET. Mit Guard-Ring dagegen, der auf konstantem Potential $V_{Guard} = 0 \text{ V}$ liegt, ist keine durch Feuchte induzierte Drift zu beobachten, unabhängig von der Existenz des Gates (Abbildung 4.4 unten). Lediglich die Reaktionen der Wassermoleküle mit der Nitrid-Oberfläche sind sichtbar. Deren Signal ist aber kleiner als bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$, wie es für eine geringere Betriebstemperatur zu erwarten ist: Das Stromsignal $\Delta I_{DS} = 46 \text{ nA}$ (90 % r.F.) ist bei dem FET mit CTO-Gate als auch ohne Gate identisch und entspricht einem fiktivem $\Delta\Phi$ von ca. $+96 \text{ mV}$.

Da das Gate offensichtlich für das Phänomen der feuchteinduzierten Drift unbedeutend ist, wurde mit dem gatelosen Transducer-FET weiter experimentiert, der einen Guard-Ring hatte. In Abbildung 4.5 ist zu sehen, wie sich bei Feuchte der Drain-Source-Strom ändert, wenn der Guard-Ring mit einem positiven ($+3 \text{ V}$) und einem negativen Potential (-3 V) betrieben wird.

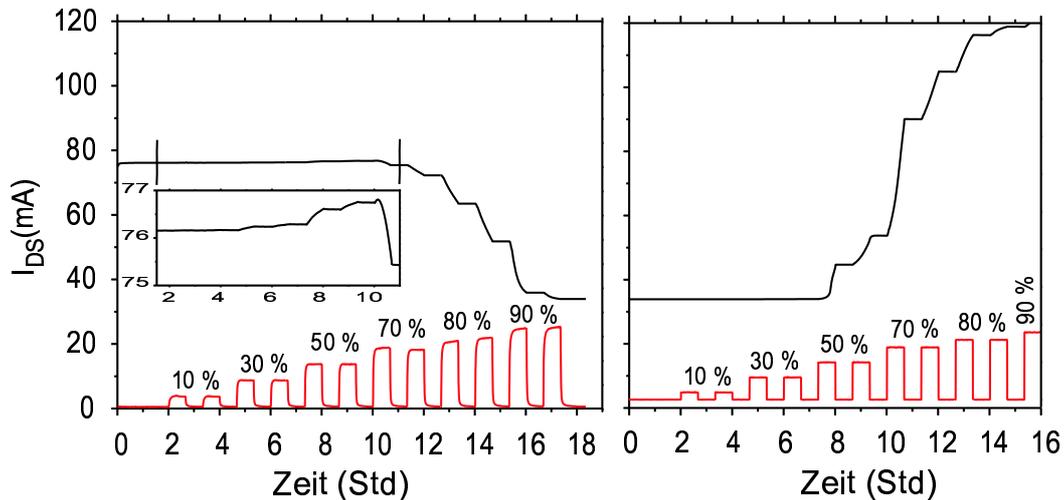


Abbildung 4.5: Veränderung des Drain-Source-Stroms ($V_{DS} = -0,12 \text{ V}$) durch Feuchte-Impulse (10/30/50/70/80/90 % r.F.) bei $V_{Guard} = +3 \text{ V}$ (links) und -3 V (rechts).

Bei positivem Potential wird I_{DS} zunächst größer bei relativen Feuchten bis 50 %. Erst ab 70 % verringert Hochfeuchte den Strom I_{DS} von $76 \mu\text{A}$ auf ca. $35 \mu\text{A}$. Bei anschließendem Umpolen auf negatives Guard-Potential tritt der umgekehrte Fall ein: Der Strom steigt auf den vierfachen Wert bis über $120 \mu\text{A}$.

Der Kanal des FETs lässt sich also über den Guard-Ring steuern, obwohl dieser ca. $200 \mu\text{m}$ seitlich liegt. Dies funktioniert umso besser, je höher die relative Feuchte, und je niedriger die Betriebs-Temperatur ist. Abbildung 4.6 zeigt die Ausgangs-Kennlinie eines gatelosen Transducer-FETs, der über den Guard-Ring gesteuert wird bei 0, 75 und 100 % r.F. Bevor die Kennlinie für eine bestimmte Feuchte aufgenommen wurde, war die Oberfläche des FETs konditioniert worden, indem der Guard-Ring solange

bei positivem Potential (+3 V) gehalten wurde bis der Drain-Strom stabil war. Dann wurde mit dem Parameter Analyzer HP4155B (HEWLETT PACKARD) die Kennlinie aufgenommen, wobei V_{DS} von -0,6 nach 0 V gescannt wurde und V_{Guard} von -3 V um je 1 V auf +3 V erhöht wurde. Die Messpunkte wurden mit 0,1 s zeitlichem Abstand aufgenommen.

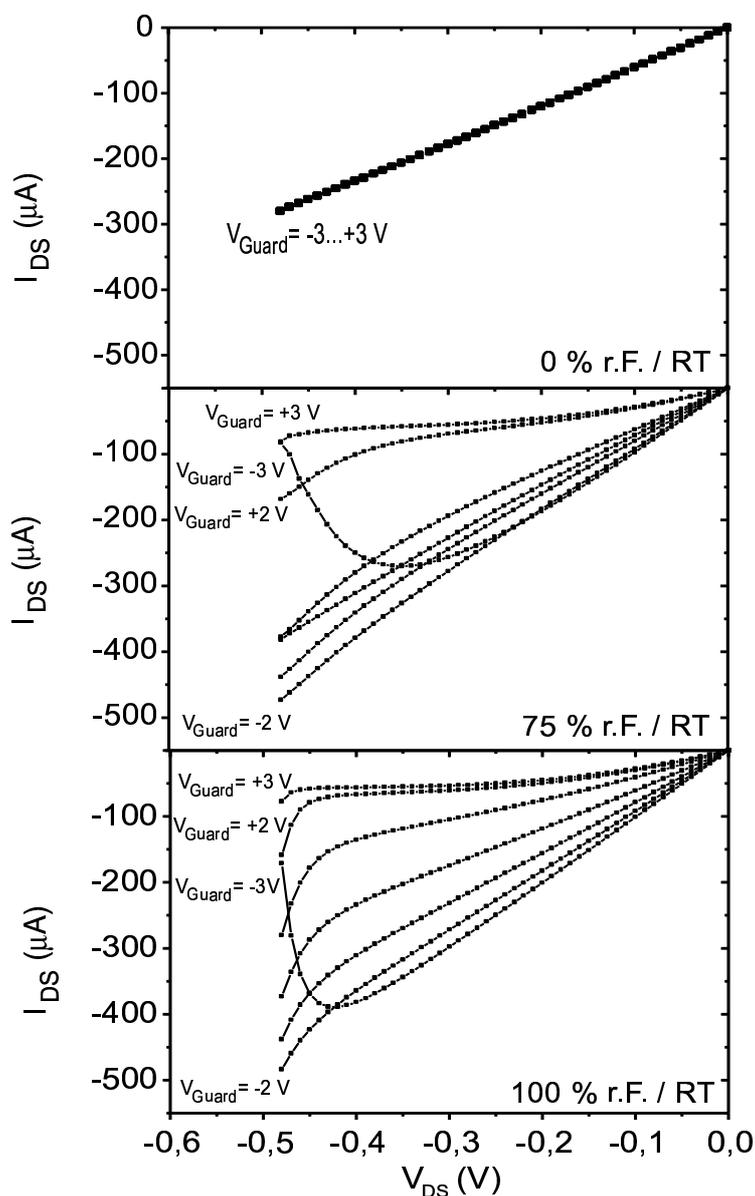


Abbildung 4.6: Ausgangskennlinie des gatelosen Transducer-FETs bei verschiedenen Guard-Ring-Potentialen (-3 ... +3 V). Rel. Feuchte: 0, 75 und 100 % r.F. Bei konstantem V_{Guard} wurde V_{DS} von -0,48 nach 0 V gefahren. Zeit zwischen Messpunkten: 100 ms. Einzelheiten zum Messablauf im Text.

Bei 0 % r.F. ändert die Guard-Spannung nicht den Drain-Source-Strom. Erst bei 75 und 100 % r.F. ist ein Einfluss zu sehen. Zunächst steigt der Strom auf den Ast der Kennlinie, der der Spannung $V_{Guard} = -3 V$ entspricht. Bei der nächsten Spannung $V_{Guard} = -2 V$ sinkt der Strom vom -3V-Ast auf den -2V-Ast. Das geht solange weiter bis das Guard-Potential mit $+3 V$ wieder den ursprünglichen Konditionierungszustand erreicht. Feuchte bewirkt, dass der für eine bestimmte Guard-Spannung typische Kennlinien-Ast umso schneller erreicht wird, je höher die Feuchte ist.

Erklärung

Für LPCVD-Si₃N₄ ist bekannt, dass Raumluft an der Oberfläche SiOH-Bindungen produziert [77]. Im Extremfall ist die ganze Nitridoberfläche mit Oxid bedeckt. BOUSSE fand z.B. für SiOH eine Zustandsdichte von $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ [78]. Das erklärt, weshalb Si₃N₄ hydrophil ist [79]. Für SiO₂ ist ferner bekannt, dass es eine chemisorbierte, „permanente“ Wasserhaut von etwa 10 nm Dicke (vornehmlich OH-Gruppen) und darüber eine physisorbierte und daher weniger stark gebundene „temporäre“ Wasserhaut von etwa 50 nm Dicke besitzt [70]. Siehe Kapitel 1.1.6 und 1.3.6.

Wenn man annimmt, dass bei Feuchte-Beaufschlagung Wassermoleküle sich so anordnen, dass das Sauerstoffatom an der Oberfläche sitzt, während die Wasserstoffatome nach außen weisen, dann bewirkt diese Dipolschicht eine Verringerung der Austrittsarbeit des Nitrids. Die damit einhergehende Potentialänderung am Kanal bewirkt, dass die Bandverbiegung im Silizium größer wird. Die Löcherkonzentration (*p*-Kanal-FET) nimmt zu und der Kanalwiderstand ab. Dies spiegelt sich in einem erhöhten Strom I_{DS} wieder, wie er auch beobachtet wird (s. z.B: Abbildung 4.4).

Die Steuerung des FET-Kanals über den Guard-Ring bei Feuchte lässt sich so erklären, dass die temporäre Wasserhaut auf der FET-Oberfläche den Transport von Ladungen (Ionen) ermöglicht, die im Trockenem oder bei hohen Temperaturen mangels Wasserfilm immobil sind. Erst der Wasserfilm macht sie beweglich. Herrscht ein Potentialgefälle zwischen der vom Guard-Ring eingeschlossenen Fläche und dem Guard-Ring, dann wandern die Ladungen bis ein Ladungsgleichgewicht erreicht ist. Dieses Potentialgefälle kann auch durch Variation des Gate-Potentials im komplett aufgebauten HSGFET geschaffen werden. Der Ladungstransport kann in beide Richtungen erfolgen, es sei denn, dass das Guard-Potential nicht direkt angelegt wird, sondern - wie in Abbildung 4.2 gezeigt - über einen Dioden-Kontakt definiert ist. Dann erfolgt der Ladungstransport je nach Polung unterschiedlich lange. Werden die Ladungen in der vom Guard-Ring eingeschlossenen Fläche positiver/negativer, dann verringert/vergrößert sich die Löcherkonzentration im Kanal und die Kanal-leitfähigkeit nimmt ab bzw. zu.

Es bleibt anzumerken, dass diese feuchteinduzierte Oberflächenleitfähigkeit schon für ein Silizium-Bauelement zur chemischen Detektion genutzt worden ist. MADOU erwähnt einen sog. Charge Flow Transistor CFT, der auf diesem Effekt basiert [3].

4.1.3 Elektrochemie am Guard-Ring?

Bisher wurde der Pt-Guard-Ring des HSGFETs auf konstantes Potential gelegt (Masse). Bei Variation der Spannung V_{Guard} führte Gasbeaufschlagung unter Feuchte zu Signalen, die sich deutlich vom Fall $V_{Guard} = 0\text{ V}$ unterscheiden, obwohl bei jeder Änderung der Guard-Spannung darauf geachtet wurde, dass erst dann mit den Beaufschlagungen begonnen wurde, sobald der Ladungsausgleich im Kanalbereich abgeschlossen und der Drain-Source-Strom stabil war. Es konnten in diesen Signalen keine Regelmäßigkeiten entdeckt werden. Zum Teil waren sie auch nicht reproduzierbar. Es kam die Vermutung auf, dass diese Effekte auf elektrochemische Prozesse zurückzuführen sind.

Der Nachweis der Elektrochemie erweist sich als schwierig, weil dazu zwei elektrische Potentiale über zwei Elektroden definiert werden müssen. Mit dem Platin-Guard-Ring ist aber nur eine vorhanden. Durch eine dynamische Methode, die man als Voltammetrie verwandt bezeichnen könnte, lässt sie sich beobachten. Das Guard-Potential wird in regelmäßigen Zeitabständen schrittweise geändert. Dadurch bildet sich zwischen dem Platin/Titan des Guard-Rings und der Nitrid-Oberfläche eine Potentialdifferenz aus. Das System versucht durch einen Ladungstransfer im Wasserfilm den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen.

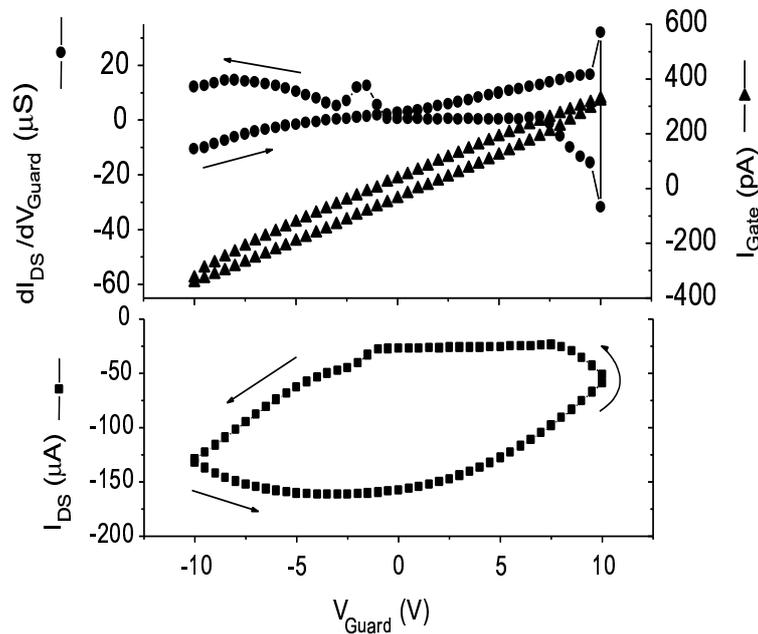


Abbildung 4.7: „Voltammetrie“ mit Guard-gesteuertem gateless SG-FET bei 100 % r.F. und Raumtemperatur.

Im Gegensatz zur eigentlichen Voltammetrie wird nicht der Guard-Strom als Signal für das Auftreten von elektrochemischen Prozessen verwendet, sondern die durch die Ladungsverschiebung verursachte Drain-Source-Stromänderung ΔI_{DS} . Der Guard-Strom setzt sich nämlich aus mehreren Leckströmen zusammen, während für die

Drain-Source-Stromänderung nur die Ladungsverschiebung relevant ist, die vom Guard-Ring auf die von ihm umschlossene Fläche über dem Kanal erfolgt. Das Ergebnis einer solchen dynamisch-zyklischen Messung ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Im zurücklaufenden Ast des Stroms I_{DS} ist eine plötzliche Stromzunahme zu beobachten. Differenzierung offenbart einen „Peak“ bei $V_{GS} \sim -2 V$. Diese Stufe ist im simultan gemessenen Guard-Leckstrom I_{Guard} nicht zu sehen. Dieses zyklische Verhalten lässt sich nur bei relativen Feuchten über 50 % beobachten.

Eine Zuordnung für eine bestimmte Redox-Reaktion war noch nicht möglich. Bisher fanden die Messungen ausschließlich an verschiedenen gatelosen SGFETs statt. Weitere Versuche mit dem FGFET und mit anderen Materialien bei Anwesenheit von Spurengasen sind notwendig, um diese Methode zur Charakterisierung von Transducern für die Austrittsarbeitsmessung zu etablieren.

Das kaum zu vermeidende Auftreten von elektrochemischen Prozessen am Guard-Kontakt macht es erforderlich, den Guard-Ring elektrisch auf Masse zu setzen. In Analogie dazu sollte auch das Gate-Potential V_G sich nicht weit von 0 V entfernen, um diesen unerwünschten Effekt zu vermeiden.

4.2 Einfluss der Si_3N_4 -Oberfläche auf die Funktion des SGFETs

Die Nitrid-Oberfläche des Transducer-FETs reagiert nicht nur auf Feuchte, sondern auch auf andere Gase. Den HSGFET ohne Gate zu betreiben ermöglicht den Beitrag der Nitrid-Oberfläche bei Beaufschlagung zu bestimmen. Zwar hat das fehlende Gate zur Folge, dass der Kanal äußeren Potentialen stärker ausgesetzt ist, so dass der Drain-Source-Strom I_{DS} stärker driftet. Aber da die Beaufschlagung und die Bildung der Dipolschicht auf der Oberfläche über dem Kanal innerhalb weniger Sekunden erfolgt, kann die unmittelbare Signaländerung ΔI_{DS} leicht von der Langzeitdrift unterschieden werden.

Um den Beitrag der Nitrid-Oberfläche zu bestimmen, wurde der gatelose FET (m. Guard-Ring) bei $V_{DS} = -120 mV$ und bei verschiedenen relativen Feuchten bis 90 % und Betriebstemperaturen ($T_{Op} = 130/80/30 \text{ }^\circ C$) betrieben, wobei die Guard-Spannung mit $V_{Guard-Source} = 0 V$ konstant blieb. Das resultierende Signal ΔI_{DS} wurde mit der für den kompletten HSGFET bekannten Transducer-Empfindlichkeit $S = -0,48 \mu S$ (bei $V_{DS} = -0,12 V$) in das entsprechende fiktive Austrittsarbeitssignal „ $\Delta\Phi$ “ umgerechnet ($\Delta I_{DS} = 10 nA \Leftrightarrow \Delta\Phi = 21 mV$).

Abbildung 4.8 zeigt die Antwort der Nitrid-Schicht auf 30 ppm NH_3 und 1000 ppm H_2 bei a) 0 % r.F. und b) 70 % r.F. ($T_{Op} = 130 \text{ }^\circ C$). Das Gassignal sättigt innerhalb weniger Minuten. Mit $\Delta I_{DS} \leq 10 nA$ beträgt „ $\Delta\Phi \leq 20 mV$ “. Wasserstoff induziert positive fiktive „ $\Delta\Phi$ “. Auf den ersten Blick scheint das nicht in das Bild zu passen, gemäß dem Wasserstoff stets zu einer Verringerung der Austrittsarbeit führt (wegen der Bildung einer Dipolschicht, deren positive Teilladungen nach außen weisen). Dieser Widerspruch löst sich jedoch auf, wenn bedacht wird, dass eine Verringerung

der Austrittsarbeit an der (hier nicht vorhandenen) sensitiven Schicht des Gates zu einer Verkleinerung von I_{DS} führt, eine Verringerung der Austrittsarbeit an der gegenüberliegenden Nitrid-Schicht den gegenteiligen Effekt hat.

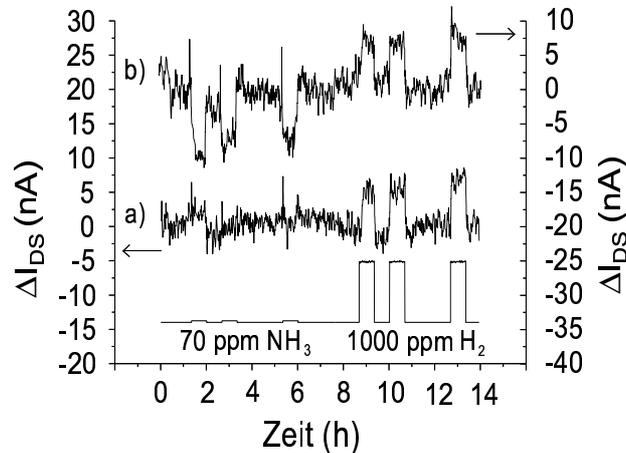


Abbildung 4.8: Reaktion der Si_3N_4 -Oberfläche des gatelosen FETs (m. Guard) auf 70 ppm NH_3 und 1000 ppm H_2 bei a) 0 % r.F. b) 70 % r.F. ($T_{Op} = 130\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{DS} = -120\text{ mV}$, $V_{Guard} = 0\text{ V}$).

Die Wasserstoff-Signale sind unabhängig von der Luftfeuchte, während Ammoniak bei 0 % r.F. keine Reaktion auslöst, aber bei 70 % r.F. ein Signal von ca. „ $\Delta\Phi$ “ = -20 mV bewirkt. NO_2 hatte einen kaum messbaren Effekt auf die Siliziumnitrid-Oberfläche bei 0 und 70 % r.F.

Abbildung 4.9 zeigt die Beiträge der Nitrid-Schicht auf verschiedene Gase bei drei verschiedenen Betriebstemperaturen (130/80/30 $^\circ\text{C}$) und Variation der relativen Feuchte bis 90 %. 1000 ppm H_2 (—●—) zeigt ein konstantes Signal von ca. $+20\text{ mV}$ bei allen Feuchte-Werten und bei allen drei Temperaturen. Die oberste Grafik bestätigt, was schon in Abbildung 4.9 beobachtet wurde: Der Einfluss von 30 ppm Ammoniak (—▲—) nimmt mit wachsender Feuchte mehr zu als bei 30 ppm NO_2 (—■—), dessen Wirkung bei Hochfeuchte innerhalb der Fehlerbalken um Null herum schwankt.

Bei $T_{Op} = 80\text{ }^\circ\text{C}$ (mittlere Grafik) kann ein zur oberen Grafik ähnliches Verhalten beobachtet werden. Bei $T_{Op} = 30\text{ }^\circ\text{C}$ (untere Grafik) ist der Einfluss von NO_2 und NH_3 stark zurückgegangen. Auch die bei dieser Temperatur untersuchte Reaktion der Nitrid-Schicht auf die Gase H_2S (—◆—), SO_2 (—+—) und CO_2 (—*—) ist vernachlässigbar bei relativen Feuchten kleiner 40 %. Erst bei höheren Feuchte-Werten ist eine Reaktion sichtbar, die für Schwefelwasserstoff sogar zu Signalen führt, die größer sind als beim Wasserstoff.

Ähnliche Messungen (Tabelle 4.1) mit PECVD- Si_3N_4 auf p^+ -Si als Gate in einem HSGFET ohne Guard-Ring haben die obigen Ergebnisse tendenziell bestätigt. Wasserstoff verursacht Signale von ca. 10 mV unabhängig von Feuchte. CO und NH_3 machen kein Signal bei 0 und 30 % r.F. Die hohen Werte für NO_2 rühren von ei-

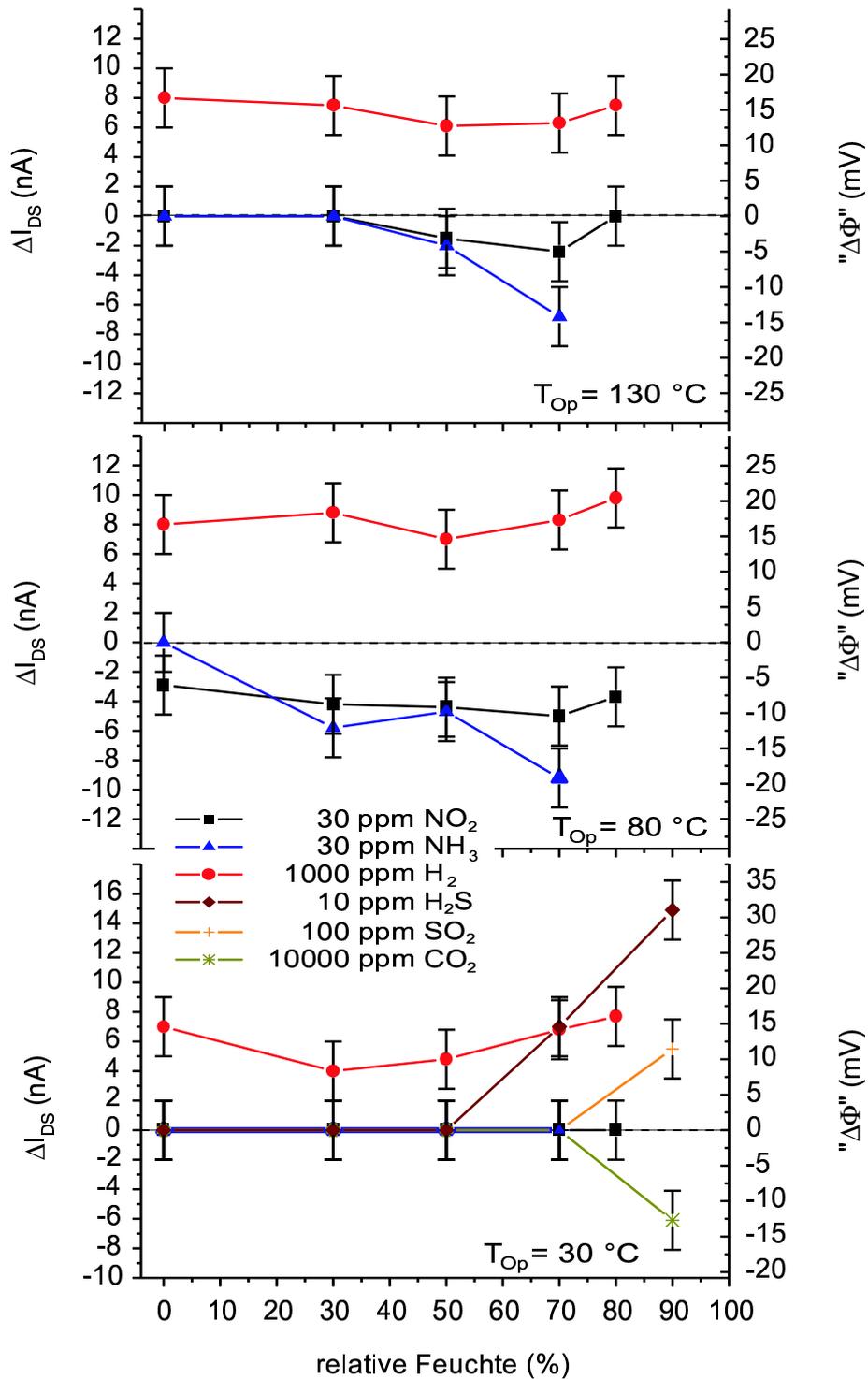


Abbildung 4.9: Reaktion der Si_3N_4 -Oberfläche des gateless FETs (m. Guard) auf verschiedene Gase (NO_2 , NH_3 , H_2 , H_2S , SO_2 , CO_2) bei verschiedenen relativen Feuchten und $T_{Op} = 130/80/30\text{ }^\circ\text{C}$ ($V_{DS} = -120\text{ mV}$, $V_{Guard} = 0\text{ V}$).

ner Basislinien-Drift. Der fehlende Guard-Ring macht die Oberflächen anfälliger für feuchteinduzierte Leckströme. Unterschiede zu Abbildung 4.9 können von der Tatsache herrühren, dass PECVD-Nitrid in der Regel nicht so kompakt ist wie LPCVD-Nitrid und auch mehr Wasserstoff enthält.

Bedingung	100 ppm NO_2	70 ppm NH_3	1000 ppm CO	200 ppm H_2
30 °C / 0 % r.F.	-3 mV	0 mV	0 mV	8 mV
30 °C / 30 % r.F.	-580 mV	0 mV	0 mV	14 mV
130 °C / 0 % r.F.	-4 mV	0 mV	0 mV	0 mV
130 °C / 30 % r.F.	-32 mV	0 mV	0 mV	0 mV

Tabelle 4.1: Signale eines HSGFETs ohne Guard-Ring, aber mit einem Gate aus PECVD- Si_3N_4 auf p^+ -Si bei verschiedenen Umgebungsbedingungen auf verschiedene Spurengase.

Mangels geeigneter Analysemethoden kann über die Ursache der erhöhten Empfindlichkeit des Gate-Isolators (LPCVD- Si_3N_4) bei Feuchte und bei Umgebungstemperatur nur spekuliert werden. Die Ausbildung eines Wasserfilms bei Hochfeuchte scheint eine wichtige Rolle zu spielen. Dann könnte die Fähigkeit des Wassers, Gase nicht nur physikalisch (z.B. bei Wasser- und Sauerstoff), sondern auch chemisch durch Ausbildung der entsprechenden Ionen zu lösen (z.B. bei CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 und NO_2), dafür sprechen, dass die Reaktion an der Gate-Isolator-Oberfläche zunimmt mit fortschreitender Ausbildung eines Wasserfilms auf seiner Oberfläche, die zudem auch noch die Oberflächenleitfähigkeit herabsetzt. Die Ionen können auf der Nitrid-Oberfläche adsorbieren und eine polare Schicht bilden, deren elektrisches Feld die Kanalleitfähigkeit stärker ändert als eine Dipolschicht. Dann müsste je nach Vorzeichen der Ionenladung ΔI_{DS} positiv oder negativ sein. Dies kann aber in Abbildung 4.9 nicht eindeutig bestätigt werden.

Möglich wäre auch, dass mit dem Lösen des Gases in Wasser der pH-Wert sich ändert, was dazu führt, dass je nach pH-Wert SiOH - oder SiNH_2 -Gruppen an der Nitrid-Oberfläche dominieren (sog. Site-Binding-Modell) (z.B. in [77]). Aber auch dieses Modell erklärt nicht, weshalb CO_2 und SO_2 zu verschiedenen Signalrichtungen führen (Abbildung 4.9), obwohl beide Gase den pH-Wert verkleinern. Weitere Forschung im Bereich des Hochfeuchte-Verhaltens ist daher nötig.

Das Site-Binding-Modell ist gut untersucht worden für die pH-Messung in Flüssigkeiten mit Hilfe eines so genannten Ion Sensitive FET (ISFET), der von BERGVELD erstmals 1970 vorgestellt worden war [87] und zwischenzeitlich von ihm weiter entwickelt wurde [94]. Seither gab es zahlreiche Veröffentlichungen zum ISFET, die sich mit der Steigerung der Transducer-Empfindlichkeit durch andere Gate-Isolatoren wie Al_2O_3 und Ta_2O_5 , mit der Reduzierung der Drift und Hysterese und mit der Modellbildung beschäftigen (z.B. in [88, 89, 90, 91, 92, 93, 94]). Ein umfassender Literaturüberblick ist hier nicht möglich, obwohl die oben präsentierten Phänomene dafür sprechen, dass der ungeheizte HSGFET in feuchter Umgebung sich ähnlich wie ein ISFET verhält.

Es soll hier jedoch auf die Unterschiede zwischen ISFET und HSGFET eingegangen werden:

- Auf Grund des Einsatzes an Luft und nicht in Flüssigkeiten können sich im HSGFET keine Helmholtzschichten Doppelschichten ausbilden [93], da der Wasserfilm auf dem Isolator zu dünn ist. Deshalb kann das für ISFETs entwickelte Funktionsmodell nur bedingt auf den HSGFET übertragen werden. Lediglich bei Kondensation der Feuchte im Luftspalt könnte sich eine Doppelschicht ausbilden.
- Das hybride Gate des HSGFETs schirmt komplett den Kanal gegen äußere Potentiale ab, was beim ISFET wegen seiner offenen Bauweise nicht möglich ist. Würde man die Luftlücke des HSGFETs als Flüssigkeitskanal verwenden, müsste der HSGFET als pH-Sensor eine geringere Drift aufweisen als ein offener ISFET.
- Für den HSGFET wird eine möglichst unempfindliche Gate-Isolator-Oberfläche gewünscht, um das Signal des hybrid montierten sensitiven Gates nicht zu verfälschen. Die von der ISFET-Technologie bekannten Isolatoren Si_3N_4 , Al_2O_3 und Ta_2O_5 erwiesen sich schon in Kelvin-Sonden-Messungen als ungeeignet als Passivierungsschicht [96]. Si_3N_4 zeigte von allen untersuchten Materialien die besten Eigenschaften.

Idealerweise sollte eine solche Passivierungsschicht kovalent sein und möglichst wenige ungepaarte Elektronen (dangling bonds) an der Oberfläche haben, um den elektronegativen Sauerstoffatomen kaum Adsorptionsplätze zu bieten. Sie sollte hydrophob sein, um die Anlagerung eines Wasserfilms zu verhindern. Sie sollte dicht und stabil gegen chemisch aggressive Gase und diffusionsresistent gegen Wasserstoff sein, um die Einlagerung von Ladungen in den Isolator zu verhindern.

Bornitrid und Diamant wären die idealen Kandidaten. Diamant ist insofern interessant als die Oxide des Kohlenstoffs flüchtig sind. Die Ausbildung von polaren oder dipolartigen Schichten auf der Oberfläche müsste stark reduziert sein. Diamantartiger Kohlenstoff (engl.: *diamond like carbon* DLC) könnte eine Zwischenstufe zu einem reinen Diamantfilm sein. Vergleichsmessungen zwischen DLC und Si_3N_4 mit der Kelvin-Sonde haben die geringere Empfindlichkeit des DLC bereits gezeigt [21].

4.3 Referenz-FET

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass nicht nur die sensitive Schicht, sondern auch die Silizium-Nitrid-Oberfläche des Transducer-FETs auf Gase und Feuchte reagiert und einen Beitrag zum gemessenen $\Delta\Phi$ liefert, der einige 10 mV betragen kann.

Mit einem zweiten baugleichen FET, dessen Gate allerdings nicht gassensitiv ist, kann/muss der Beitrag des Nitrids kompensiert werden. Dieser zweite FET heißt

Referenz- oder KompensationsFET (RefFET). Die Kompensation ist auch schon möglich, wenn beim RefFET auf ein Gate verzichtet wird, dieser also offen bleibt. In Abbildung 4.10 oben sind noch mal die Feuchte-Reaktionen bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf die Nitrid-Schicht des FETs mit und ohne Gate aus Abbildung 4.4 unten gezeigt. Bei 90 % r.F. war für jeden FET $\Delta I_{DS} = 46\text{ nA}$. In Abbildung 4.10 unten ist die Differenz der Ströme beider FETs gezeigt. In diesem Differenzstrom beträgt der Feuchte-Einfluss nur noch 8 nA . Das entspricht bei einer Transducer-Empfindlichkeit von $S = -0,48\text{ }\mu\text{S}$ ($V_{DS} = -0,12\text{ V}$) nur noch einem fiktiven „ $\Delta\Phi$ “ = 17 mV .

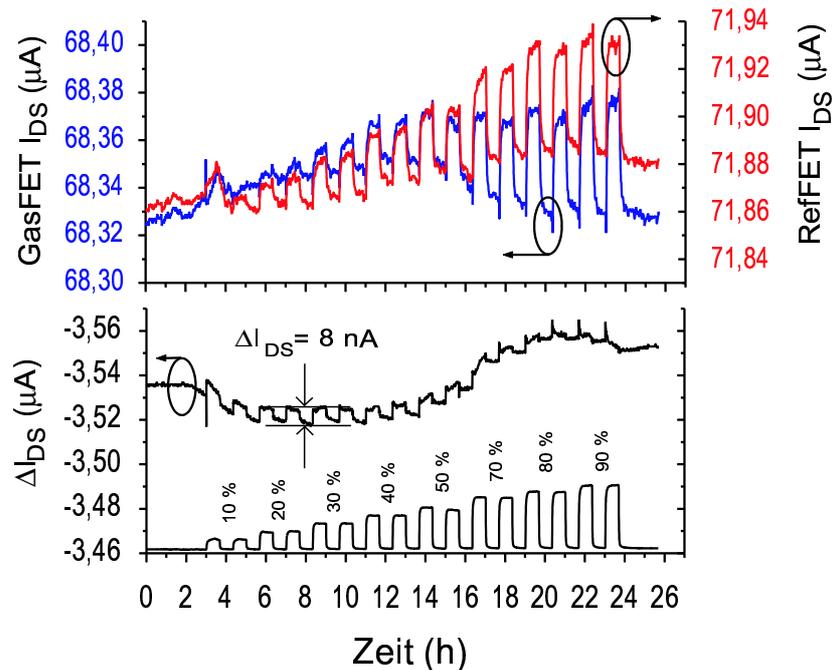


Abbildung 4.10: Oben: Drain-Source-Ströme von GasFET (mit Gate CTO) und RefFET (ohne Gate) (s. Abbildung 4.4) in Abhängigkeit von der Feuchte bei $T_{Op} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Unten: Kompensation des Feuchte-Einflusses durch Differenzbildung beider Ströme.

Es wird erwartet, dass ein durch ein Gate abgeschirmter Kanal im langfristigen Maßstab ein stabileres Signal liefert als ein offener im gatelosen Fall (s. oben). Wenn der RefFET baugleich zum gasempfindlichen FET ist, insbesondere, falls die Einkoppelkapazität C_{Tot} in den Kanal identisch ist, dann kann der RefFET auch benutzt werden, um die Temperaturdrift des Transducer-FETs selbst zu kompensieren (s. Gl. (A.10)). Denn es kann passieren, dass der isotherme Punkt weit vom Arbeitspunkt $V_{GS} = 0\text{ V}$ entfernt liegt, wie Abbildung 4.11 für einen HSGFET mit CTO-Gate zeigt, bei dem durch Extrapolation der isotherme Punkt bei Gate-Spannungen weit über $V_G = 100\text{ V}$ ermittelt wurde. Ein Betrieb des HSGFETs bei dieser hohen Gate-Spannung ist jedoch nicht sinnvoll, abgesehen davon, dass dann die Gefahr eines Spannungsdurchbruchs hoch ist.

Werden Mess- und RefFET identisch betrieben, dann ist die Temperaturdrift bei beiden gleich. So konnte bei $V_{GS} = 0\text{ V}$ die Temperaturabhängigkeit des Austrittsarbeitssignals schon auf Anstieg von $25\text{ mV}/^\circ\text{C}$ auf $5\text{ mV}/^\circ\text{C}$ reduziert werden im Temperaturbereich $-10\dots60\text{ }^\circ\text{C}$.

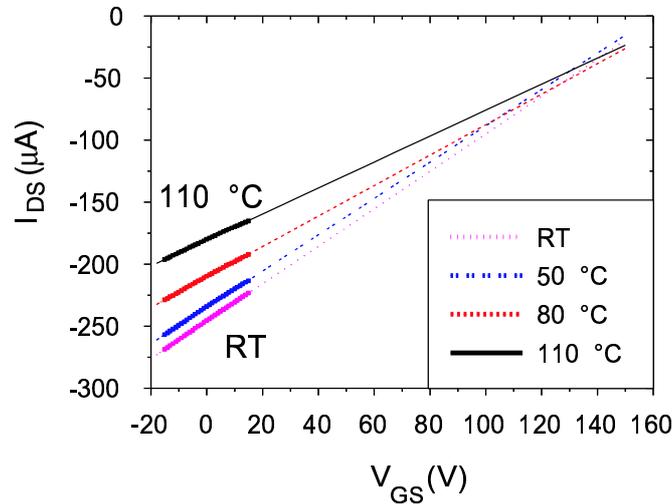


Abbildung 4.11: Messung der Eingangskennlinie des HSGFETs bei verschiedenen Temperaturen ($V_{GS} = -15 \dots +15\text{ V}$, $V_{DS} = -120\text{ mV}$). Lineare Extrapolation der einzelnen Kennlinienäste zur Bestimmung des isothermen Punkts des HSGFETs.

Eine sorgfältigere AVT des gemeinsamen Gates (gleiche Einkoppelkapazitäten C_{Tot} !) sollte das Temperaturverhalten beider FETs angleichen. Durch individuelle, getrennte Spannungsversorgungen für Drain, Source und Wanne beider FETs (bei gleichem Gate) sollten kleine Unterschiede der Kennlinie ausgeglichen werden können.

4.4 Auswerteelektronik

Eine geeignete Ansteuer- und Auswerteschaltung stellt neben dem Sensor selbst und der Software die dritte wichtige Komponente im ganzen Sensor-System dar. Insbesondere beim GasFET soll sie gewährleisten, dass er im isothermen Arbeitspunkt betrieben wird, und, falls dies wie beim HSGFET nicht möglich ist, der Temperatureinfluss durch einen Referenz-FET weitestgehend reduziert wird. Falls die Passivierungsschicht für Mess- und RefFET identisch ist (vorzugsweise LPCVD- Si_3N_4) und beide einen Guard-Ring haben, dann wird auch der Feuchte-Einfluss auf die Transduceroberfläche kompensiert.

Für die Ansteuerung eines GasFETs stehen verschiedene Schaltungskonzepte zur Auswahl:

1. Konstante Spannungen V_D , V_G und V_S . Messung der gasinduzierten Stromänderung ΔI_{DS} über einen Strom-Spannungswandler als Spannungssignal (Keine Regelung)
2. Wie zuvor. Es wird lediglich die Spannung V_G so nachgeführt, dass der Strom I_{DS} konstant bleibt. Die notwendige Gate-Spannungsänderung ΔV_G dient als Signal
3. Konstante Spannung V_G , schwach modulierte Spannung V_{DS} . Die resultierende Modulation des Stroms I_{DS} hängt von V_G und von der Gasadsorption ab. Die Amplitudenänderung dieser Modulation dient als Signal (keine Regelung).
4. Wie zuvor. Über eine Regelung wird lediglich die Spannung V_G so nachgeführt, dass die Amplitude des modulierten Stroms I_{DS} konstant bleibt. Die notwendige Gate-Spannungsänderung ΔV_G dient als Signal

Variante 3 und 4 erwiesen sich als nicht praktikabel. Mit einer 300 Hz-Modulation der Drain-Source-Spannung V_{DS} war das Rauschen zu groß, das Signal war nicht stabil. Vermutlich bewirkte die Wechsellast im Kanal Potentialverhältnisse in der Luftlücke, die nicht konstant waren und deshalb zur Drift führten. Durch Vergrößerung der Kapazität des Frequenzfilters, mit dem die Modulation extrahiert und zu einem Spannungssignal umgewandelt wurde, konnte das Rauschen reduziert werden. Allerdings geschah dies auf Kosten der Ansprechzeit, die mit der einhergehenden Erhöhung des RC -Wertes auf mehrere Minuten anstieg. Deshalb wurde den Varianten 1 und 2 der Verzug gegeben. Die konstanten Spannungen stabilisieren die Potentialverhältnisse in der Luftlücke.

Da der in dieser Arbeit verwendete Transducer-Chip (Abbildung 3.6) keine Wannen für beide FETs besitzt und zudem beide FETs einen Drain-Anschluss teilen müssen, konnte kein gemeinsames Gate (mit einer sensitiven Schicht für den MessFET und einer nicht-sensitiven für den RefFET) verwendet werden. Denn eine Regelschaltung, die den Drain-Source-Strom durch den MessFET konstant hält durch Nachregelung des Gate-Potentials, hätte auch den Strom durch den RefFET beeinflusst.

Im fliegenden Aufbau (s. Abschnitt 3.3) erhält nur der MessFET ein Gate mit einer sensitiven Schicht. Der RefFET bleibt gatefrei. Die verwendete Ansteuer- und Auswerteschaltung ist in Abbildung 4.12 zu sehen. Der Guard-Ring liegt auf Gate-Potential V_G , dessen Startwert mit der Offset-Spannung V_{Ofs} eingestellt wird. Die Drain-Spannung V_D ist konstant bei -100 mV . Die Ströme durch MessFET und RefFET werden in den Strom-Spannungswandlern OP 1 und OP 2 zu Spannungswerten umgesetzt. Die entsprechenden Potentiale liegen über ohmsche Spannungsteiler am OP 3 an. Dieser Operationsverstärker bildet zusammen mit dem Kondensator und dem Widerstand im Rückkoppel-Glied einen Proportional-Integral-Regler (PI-Glied). Der OP-Ausgang legt das Potential für Gate und Guard fest. Die Regelkonstante wird über den RC -Wert des Rückkoppelglieds bestimmt. Sie liegt bei unter

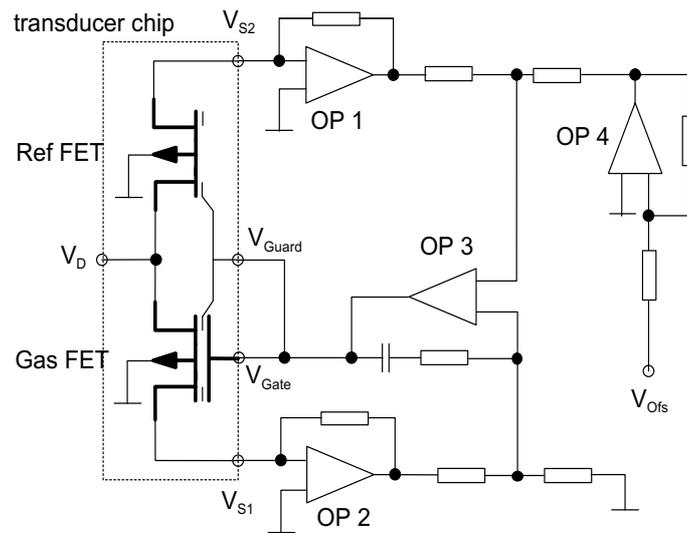


Abbildung 4.12: Ansteuer- und Auswerteschaltung für den Gas-FET im fliegenden Aufbau mit einem gatelosen ReferenzFET.

unter 1 Sekunde. Bei Störung des Regelkreises führt OP 3 das Potential am Gate solange nach, bis der ursprüngliche Strom I_{DS} sich wieder einstellt. Störung kann Austrittsarbeitsänderung oder Ladungstransport auf der Transducer-Oberfläche sein.

4.5 Resümee und Ausblick

Die durch Feuchte induzierte Signal-Drift kann erklärt werden durch den Transport von Ladungen über die Oberfläche des FETs, der durch einen Wasserfilm ermöglicht wird. Eine Erhöhung der Betriebstemperatur vereitelt die Ausbildung eines Wasserfilms und unterbindet deshalb die Signaldrift. Aber auch mit Hilfe eines Guard-Rings, der auf konstantes Potential gelegt wird, kann dieser Oberflächenstrom verhindert werden, sofern zuvor ein Potentialausgleich erfolgt war.

Um auch elektrochemische Prozesse am Guard-Ring zu verhindern, sollte deshalb die Luftlücke möglichst potentialfrei gehalten werden. Das heißt, dass Gate und Guard-Ring permanent, auch bei ausgeschaltetem FET, auf Masse (0 V) gehalten werden sollten. Um anfängliche Ladungsdifferenzen innerhalb der Luftlücke auszugleichen und sämtliche Oberflächen auf gleiches Potential zu bringen, kann der feuchteinduzierte Ladungstransport zur Initialisierung bzw. Anfangskonditionierung des Sensors benutzt werden.

Die Isolationsschicht des FETs aus Si_3N_4 , die als Referenz-Oberfläche für die $\Delta\Phi$ -Messung fungiert, ist keineswegs inert auf Feuchte und andere Gase, sondern verursacht selbst eine Austrittsarbeitsänderung, allerdings mit entgegengesetztem Vorzeichen. Da bis jetzt kein Material bekannt ist, dessen Oberfläche nicht mit Feuchte und Gasen reagiert, muss der Beitrag der Referenz-Oberfläche immer berücksichtigt und gegebenenfalls kompensiert werden. Ein zweiter baugleicher aber gasunempfindlicher FET kann als RefFET benutzt werden, um diese Beiträge zu kompensieren.

Dazu ist eine Auswerteschaltung nötig, die in einem differentiellen Verfahren die Beiträge beider FET-Oberflächen kompensiert, so dass nur noch das eigentliche Signal der gasempfindlichen Schicht übrig bleibt.

Da beim FGFET dieselben gassensitiven und isolierenden Schichten zur Anwendung kommen, ist anzunehmen, dass die obigen Ergebnisse und Vermutungen für den HSGFET auch auf den zweiten GasFET-Typ übertragen werden können.

Kapitel 5

Gasmessung mit Metalloxiden

5.1 Elektrische Messungen an Cobaltoxid

5.1.1 Durchführung: Gase, Temperaturen, Feuchte

Leitfähigkeitsmessung

Um das Ansprechen des Co_3O_4 -IDK-Sensors zu untersuchen, wurden am IPM eine Reihe von Gasmessungen in der Messkammer durchgeführt. Es wurden immer mindestens zwei Sensoren gleichzeitig vermessen. Die Betriebstemperatur wurde schrittweise von $160\text{ }^\circ\text{C}$ auf $460\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht [18]. Nach Stabilisierung der Temperatur wurden die Gasprofile gefahren. Vor und nach der Gasbeaufschlagung wurde mit synthetischer Luft zwei Stunden lang gespült. Die Beaufschlagung mit dem Zielgas dauerte zwei Stunden. Während des ganzen Gasprofils blieb die relative Feuchte konstant bei 50 % (bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ Raumtemperatur). Der Gesamtfluss wurde konstant gehalten bei 300 ml/min . Weitere Details in [18].

Austrittsarbeitsmessung

Für die Messungen in der Kelvin-Sonde mit CoO und Co_3O_4 bzw. im experimentellen Aufbau des HSGFETs mit 100 nm Co_3O_4 als sensitiver Schicht wurde folgendes Versuchsprofil gefahren: Nach Stabilisierung der Betriebstemperatur bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $130\text{ }^\circ\text{C}$ wurde mehrere Stunden lang in der Messkammer gespült mit 200 ml/min synthetischer Luft bis sich das Kelvin-Sonden- bzw. FET-Signal (CPD bzw. I_{DS} oder V_{Gate}) stabilisiert hat. Die Gasbeaufschlagungen selbst dauerten 40 min . Zwischen den Beaufschlagungen wurde wieder mit synthetischer Luft gespült für mindestens 40 min . Diese Zwischen-Spülzeit wurde verlängert, falls die Desorptionszeit zu lang war. Für die Dauer einer Beaufschlagungsserie wurde die relative Luftfeuchte bei konstant 0 % bzw. 30 % (definiert für RT) eingestellt.

5.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Kelvin-Sonde mit CoO und Co₃O₄

Mit der Kelvin-Sonde wurde zunächst unter verschiedenen Bedingungen hergestelltes Cobaltoxid charakterisiert. Variationsparameter war der Sauerstoff-Partialdruck während des Abscheidens, Aufdampfrate und Temper-Temperatur im Vakuum. Alle Schichten - bis auf das durch Tempern im Vakuum hergestellte CoO - wurden abschließend in Sauerstoff (1 bar) bei 600 °C getempert.

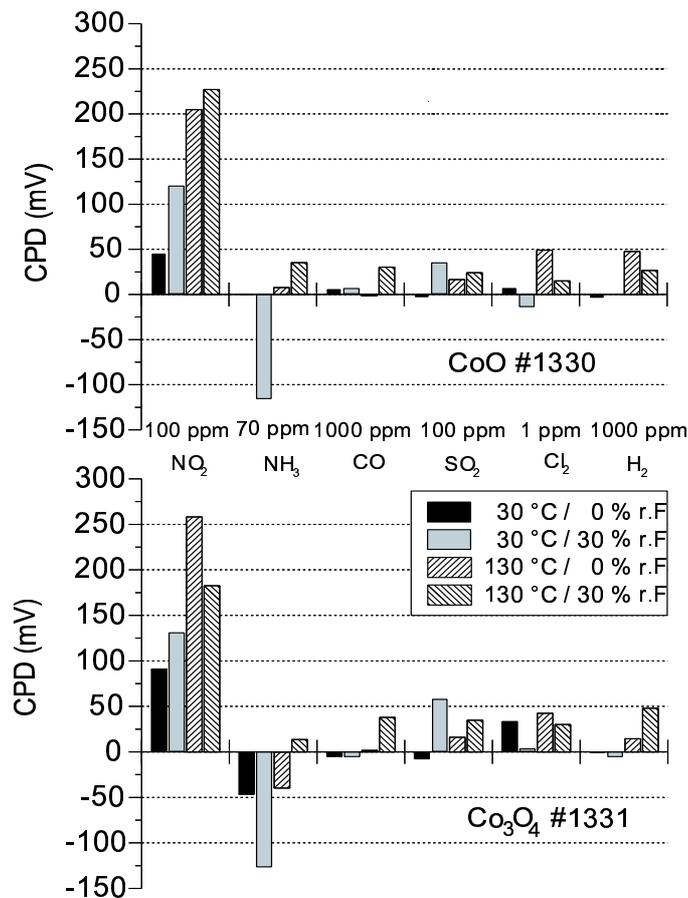


Abbildung 5.1: Kelvin-Sonde mit Co₃O₄ und CoO referenziert auf Si₃N₄.

Die Gasmessungen mit der Kelvin-Sonde zeigten keine auffälligen Unterschiede zwischen den einzelnen getemperten Co₃O₄-Schichten. In Abbildung 5.1 sind die Kelvin-Sonden-Messungen für Co₃O₄ (Probe 1331) und CoO (Probe 1330) auf verschiedene Gase zu sehen. Temperatur war 30 und 130 °C, Feuchte war 0 und 30 % r.F. Der Gold-Anteil der Kelvin-Elektrode ist schon herausgerechnet, die Signale auf LPCVD-Si₃N₄ bezogen. Man erkennt, dass für CO, SO₂, Cl₂ und H₂ die Reaktionen durchweg klein (< 50 mV) und positiv sind. Nur NO₂ und NH₃ zeigen starke Reaktionen. Wie zu erwarten sind die Austrittsarbeitssignale positiv für das oxidierende NO₂ und

negativ für das reduzierende NH_3 . Seltsam sind die positive Signale für den reduzierenden Wasserstoff. Ein negatives $\Delta\Phi$ war erwartet. Bei CoO nehmen die Signale für die meisten Gase mit steigender Temperatur zu.

Unter der Berücksichtigung der Tatsache, dass die Gold-Elektrode der Kelvin-Sonde selbst nicht unerhebliche Signalbeiträge liefert, kann man sagen, dass für CoO und Co_3O_4 die Gasreaktionen vergleichbar sind. Das ist insofern verständlich, als bekannt ist, dass die Oberfläche des CoO an Luft sofort aufoxidiert zu Co_3O_4 [37]. Da Austrittsarbeitsmessungen oberflächensensitiv sind, werden nur die Reaktionen an dieser Co_3O_4 -Oberfläche beobachtet. Auf Grund dieser Voruntersuchungen wurden die Gasmessungen mit HSGFET und IDK-Struktur ausschließlich mit 100 nm Co_3O_4 durchgeführt.

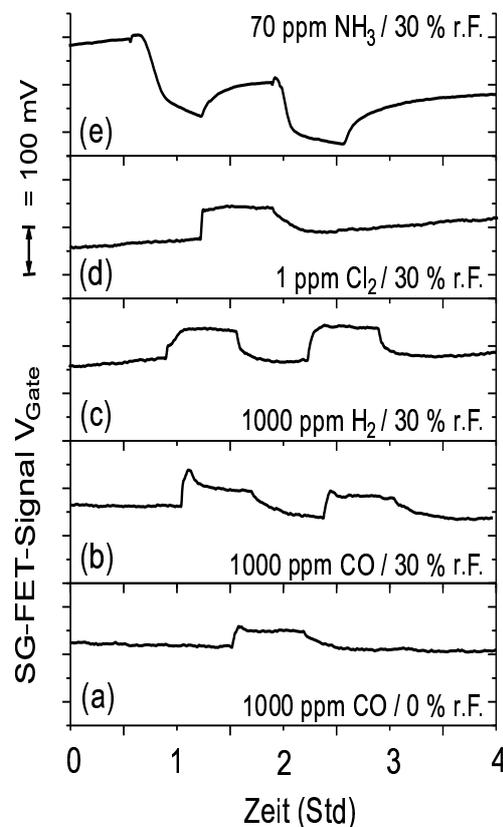


Abbildung 5.2: HSGFET-Signale des Co_3O_4 auf a) 1000 ppm CO / 0 % r.F., b) 1000 ppm CO / 30 % r.F., c) 1000 ppm H_2 / 30 % r.F., d) 1 ppm Cl_2 / 30 % r.F. und e) 70 ppm NH_3 / 30 % r.F. Betriebstemperatur $T_{Op} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$.

Co_3O_4 -HSGFET-Sensor (experimenteller Aufbau)

Bei $T_{Op} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ und 0 bzw. 30 % r.F. waren die Adsorptions- und Desorptionszeiten für die Reaktionen des Co_3O_4 auf die Zielgase mit über 30 min relativ groß. Größere

und schnellere Signale wurden bei $T_{Op} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet. Die nachfolgenden Messungen wurden daher bei dieser Temperatur durchgeführt.

Einige Signalverläufe für Reaktionen auf 1000 ppm CO (0 und 30 % r.F.) und bei 30 % r.F. auf 1000 ppm H₂, 1 ppm Cl₂ und 70 ppm NH₃ können in Abbildung 5.2 a) bis e) gesehen werden. Die Reaktionen für a) bis d) sind schnell: Die t_{90} -Zeiten für die Adsorption liegen bei unter 5 min. Signalhöhen liegen zwischen +50 und +100 mV. Die Desorption erfolgt innerhalb von 30 min. Lediglich Ammoniak hat längere Ansprechzeiten und liefert stärkere negative Signale. Allerdings ist die Desorption des Ammoniak von der Cobaltoxid-Oberfläche nicht voll reversibel. Jede Beaufschlagung hat eine Versetzung der Basislinie zur Folge (150 mV!). Diese Versetzung wird mit der Temperatur immer größer. Alle Signalbasislinien in Abbildung 5.2 zeigen eine permanente Drift von mehreren 10 mV. Dies dürfte auf Ladungsverschiebungen auf der FET-Oberfläche zurückzuführen sein, weil der Guard-Ring mangels ausreichender Feuchte noch nicht für eine gleichmäßige Ladungsverteilung gesorgt hat. Wie bei den Kelvin-Sonden-Messungen liefert Wasserstoff wider Erwarten ein positives $\Delta\Phi$.

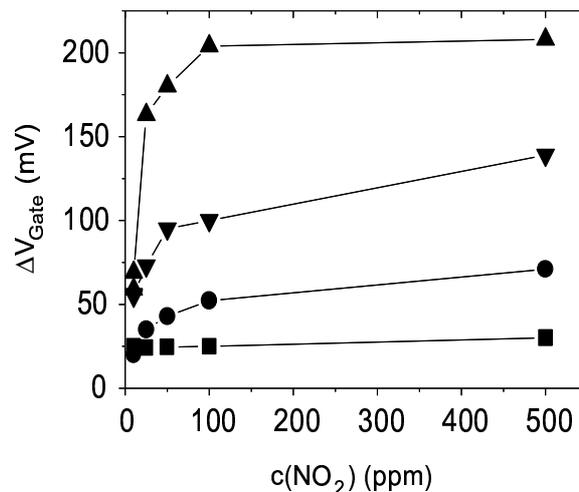


Abbildung 5.3: HSGFET-Signale des Co_3O_4 auf NO_2 (10 bis 500 ppm) bei $T_{Op} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (—●— 0 % r.F. / —■— 30 % r.F.) und $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (—▲— 0 % r.F. / —▼— 30 % r.F.).

Co_3O_4 ist sehr empfindlich auf NO_2 wie Abbildung 5.3 zeigt und schon von den Kelvin-Sonden-Messungen bekannt ist. Seine differentielle Gasempfindlichkeit $\partial\Delta V_G/\partial c$ ist hoch bei Konzentrationen $c(\text{NO}_2) < 100\text{ ppm}$. Oberhalb dieses Wertes ist der Sensor gesättigt. Dies kann bei beiden Betriebstemperaturen 30 und $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei 0 und 30 % r.F. beobachtet werden. Auffallend ist, dass Feuchte die Signal-Höhe verringert und Temperaturanstieg die Signale erhöht. Grund für ersteres könnte sein, dass Wasser- und NO_2 -Moleküle um dieselben Adsorptionsplätze konkurrieren.

Co₃O₄-IDK-Sensor

Die Signalverläufe für die Reaktionen des Co₃O₄-IDK-Sensors auf verschiedene Gase bei 260 °C und 50 % sind in Abbildung 5.4 zu sehen. Auf Grund der Signalrichtungen bei Gasbeaufschlagung kann Cobaltoxid als *p*-Typ-Halbleiter klassifiziert werden (Kapitel 1.1.4). Denn mit dem reduzierenden Gas NH₃ als Elektronen-Donator steigt der Widerstand, mit dem oxidierenden Gas NO₂ als Elektronen-Akzeptor verringert er sich. Hall-Messungen haben die Löcherleitung für Co₃O₄ bestätigt [35]. Auch Wasserstoff verursacht eine Widerstandserhöhung. Ganz im Gegensatz zu den oberflächensensitiven Austrittsarbeitsmessungen, verhält er sich bei den Leitfähigkeitsmessungen so, wie es für ein reduzierendes Gas zu erwarten ist.

Bei $T_{Op} = 260$ °C liegt der Widerstand der untersuchten IDKs zwischen 400 Ω und 2 kΩ. Der Widerstand sinkt mit der Temperatur und liegt bei ca. 100 Ω bei 460 °C. Da sämtliche IDKs aus einer Charge stammen, ist anzunehmen, dass die Schichtdicke des Oxids um 100 nm schwankt. Dies ist vermutlich auch der Grund für die Schwankungen der Widerstandswerte der einzelnen Co₃O₄-IDKs. Die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes und der Gasempfindlichkeit konnte nicht untersucht werden.

Auffallend ist die Irreversibilität der Ammoniak-Beaufschlagung. Messungen bei höheren Temperaturen zeigen eine Zunahme der Basislinien-Shift mit der Temperatur. Ammoniak scheint das Oxid zu verändern.

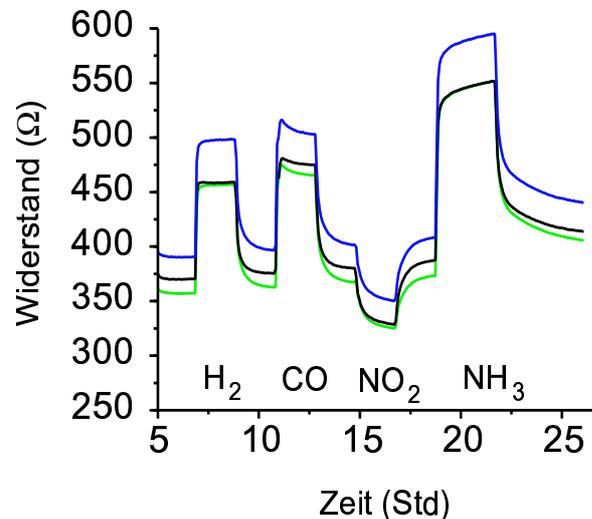


Abbildung 5.4: Signale von drei Co₃O₄-Schichten (IDK-Chip S1437) auf 100 ppm H₂, 50 ppm CO, 1 ppm NO₂ und 50 ppm NH₃ bei 260 °C und 50 % r.F.

Die Gassignale und Empfindlichkeiten aller IDK-Sensoren wurden ausgewertet für CH₄, CO, H₂, NO₂ und NH₃ bei 260, 380 und 460 °C (50 % r.F.). Das Ergebnis ist in Abbildung 5.5 zusammengefasst. Die verschiedenen relativen Empfindlichkeiten für die IDKs S1438 und S1440 bei 260 °C sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass

die Temperaturen auf beiden IDK-Chips sich stark unterschieden. Offensichtlich hat auf einem der beiden Chips der Temperatursensor nicht funktioniert.

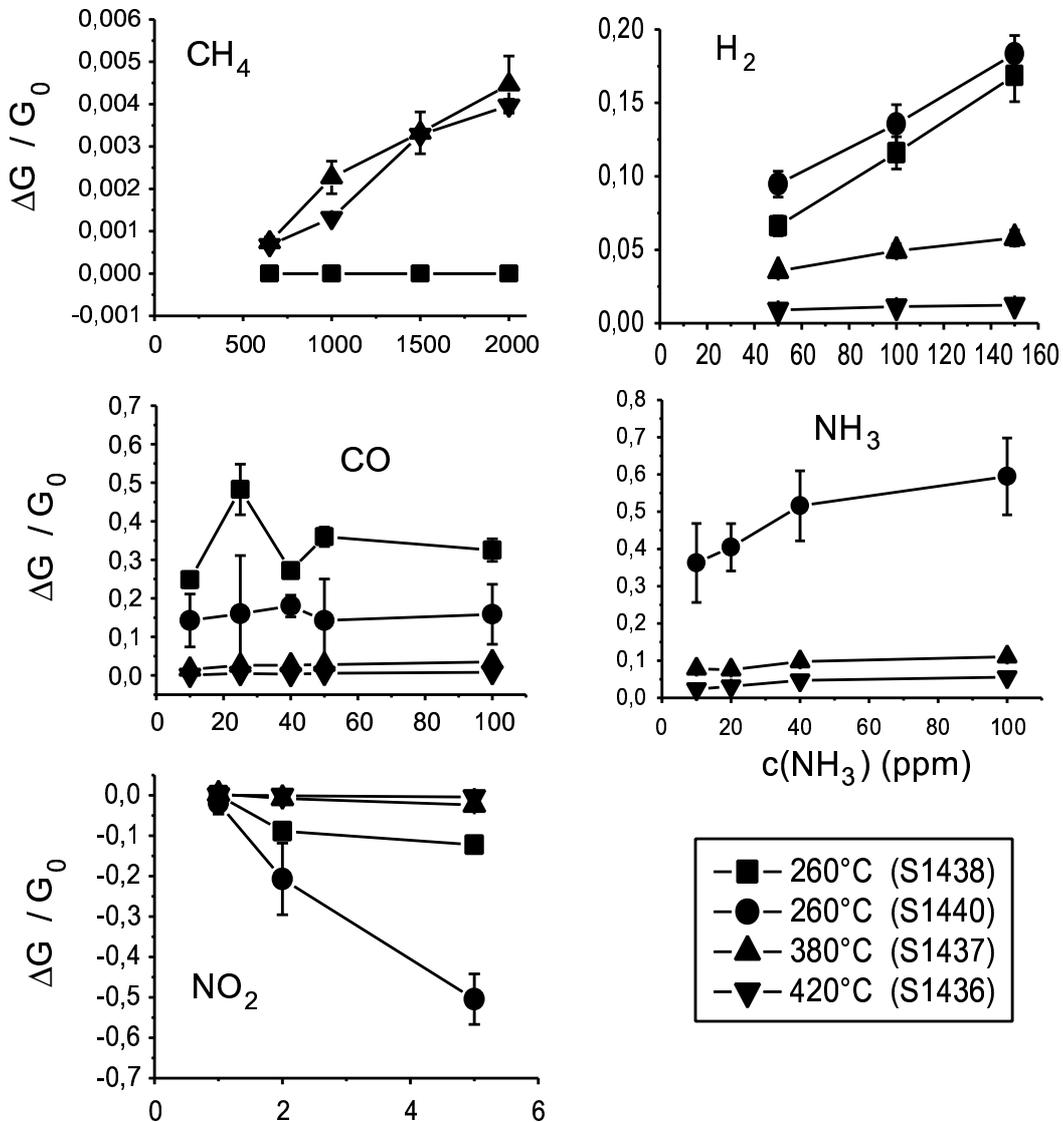


Abbildung 5.5: Relative Änderungen des Leitwerts des IDK- Co_3O_4 (Proben S1436, S1437, S1438, S1440) bei Beaufschlagung mit CH_4 , CO , H_2 , NO_2 und NH_3 bei verschiedenen Temperaturen und 50 % r.F. Die Konzentrationen auf der x-Achse sind in ppm angegeben.

Bei allen Gasen mit Ausnahme des Methans verringert sich die Empfindlichkeit $\Delta G_1/G_0$ bei Temperaturzunahme. Dies ist ungewöhnlich, da in der Regel Oberflächenreaktionen umso stärker sind, je höher die Temperatur ist. Die Selektivität zwischen den untersuchten Gasen ist gering. Bis auf Methan bei 260 °C reagiert Cobaltoxid auf jedes Gas. Wie Tabelle 5.1 zeigt, liegen die durchschnittlichen t_{90} -Zeiten

Zielgas	t_{90} (260 °C) (min)	t_{90} (420 °C) (min)
3000 ppm CH ₄	0	6
100 ppm H ₂	8	4
50 ppm CO	8	4
1 ppm NO ₂	2	4
50 ppm NH ₃	3	113

Tabelle 5.1: Mittlere Reaktionszeiten der Co₃O₄-IDKs auf verschiedene Zielgase bei $T_{Op} = 260$ °C und 420 °C.

für Adsorption bei unter 10 *min*. Lediglich Ammoniak bei 420 °C weist eine stark erhöhte t_{90} -Zeit auf, was vermutlich auf die irreversible Oberflächenreaktion zurückgeführt werden kann (Baseline-Shift). Bedenkt man, dass die Betriebstemperatur relativ niedrig ist im Vergleich zu SnO₂-Gassensoren, dann stellen diese t_{90} -Zeiten recht gute Werte dar.

Bemerkenswert ist, dass Cobaltoxid bei 260 °C nicht auf Methan reagiert, sondern erst bei höheren Temperaturen von mindestens 380 °C. CHOI notiert in [95], dass Co₃O₄ der aktivste Katalysator für die Methan-Oxidation ist. Er nennt jedoch keine Temperatur, ab der Co₃O₄ seine katalytische Wirkung entfaltet. In älterer Literatur wird es auch als Katalysator für die Ammoniak-Verbrennung genannt [37]. CHOI hat sich mit den katalytischen Eigenschaften dieses Oxids beschäftigt. Er konnte zeigen, dass mit Zusätzen von NiO das Cobaltoxid chemisch stabilisiert werden konnte. NiO ist ebenfalls ein *p*-Typ-halbleitendes Metalloxid [80]. NiO könnte helfen, die durch Ammoniak verursachte Baseline-Shift des reinen Co₃O₄ zu reduzieren.

Vergleich zwischen IDK- und HSGFET-Messung

Trotz der niedrigen Temperatur von 130 °C zeigen die FET-Messungen mit Co₃O₄ ebenso schnelle und zum Teil schnellere Reaktionen als die IDK-Messungen bei über 240 °C. Offensichtlich ist diese Temperatur ausreichend, um Gasreaktionen an der Oberfläche zu beobachten. Für Leitfähigkeitsmessungen muss die Temperatur erhöht werden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Austrittsarbeitsmessungen oberflächensensitiv, Leitfähigkeitsmessungen dagegen volumensensitiv sind. Für letztere müssen die Gasmoleküle zuerst entlang der Korngrenzen in das Innere des Oxids diffundieren, wo sie an den Oberflächen der Körner und Poren adsorbieren. Da Diffusion ein thermisch angeregter Prozess ist, wird sie durch Temperaturerhöhung beschleunigt.

Bei beiden Messmethoden ist eine durch Ammoniak verursachte Verschiebung der Basislinie zu beobachten. Für den GasFET erfolgt dieser Shift schon bei relativ niedrigen Temperaturen. Er nimmt mit wachsender Betriebstemperatur zu. Beim IDK-Sensor sind weit höhere Temperaturen nötig, um diesen Shift zu beobachten (Abbildung 5.4). Auch dieser Effekt kann mit der thermisch angeregten Diffusion erklärt werden. Erst bei höheren Temperaturen diffundieren Ammoniak-Moleküle ent-

lang der Korngrenzen in das Innere und verändern die Kornoberflächen irreversibel. Da Austrittsarbeitsmessungen primär oberflächenempfindlich sind, sind die irreversiblen Reaktionen auf der äußeren Oberfläche in Form der Basislinien-Verschiebungen schon bei Umgebungstemperaturen sichtbar.

Unerklärlich ist die positive Austrittsarbeitsänderung bei Wasserstoff-Beaufschlagung. Hier kann über die Ursachen nur spekuliert werden. Vorstellbar wäre, dass Wasserstoff auf der äußeren Oberfläche anders reagiert und adsorbiert als auf den inneren der Korngrenzen. Die zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen für Cobalt im Co_3O_4 könnten eine Rolle spielen, insofern als an der äußeren Oberfläche eine von beiden dominieren könnte und somit Anzahl und Energie von Adsorptionsplätzen verändert sind.

Für Co_3O_4 als Leitfähigkeits-Gassensor liegt die optimale Betriebstemperatur zwischen 250 und 300 °C. In diesem Bereich sind Empfindlichkeit und Ansprechzeit akzeptabel für den praktischen Gebrauch. Die durch Ammoniak verursachte Basislinien-Verschiebung ist dann relativ gering. Allerdings nehmen die t_{90} -Zeiten zu, wenn die Temperatur weiter gesenkt wird. Bei tieferen Temperaturen liefert die oberflächensensitive Austrittsarbeitsmessung mit einem GasFET in Hinsicht auf Empfindlichkeit und Ansprechzeit bessere Ergebnisse.

5.2 Elektrische Messungen an CTO

5.2.1 Durchführung: Gase, Temperaturen, Feuchte

Die Gasmessungen mit 350 nm Ti-substituiertem Chrom(III)oxid (CTO) auf p^+ -Si (Abschnitt 2.3) erfolgte in der Kelvin-Sonde (Abschnitt 3.2) und im experimentellen Aufbau des HSGFETs (Abschnitt 3.3) mit denselben Parametern. Beim HSGFET ruhte die sensitive Schicht auf dem einen Kanal (MessFET), während der zweite Kanal offen lag und als Referenz-FET (RefFET) diente. Die jeweiligen Messkammern wurden mit einem konstanten Fluss synthetischer Luft vor, zwischen und nach den Beaufschlagungen gespült. Dabei wurde der Gesamtfluss konstant 200 ml/min gehalten. Die Beaufschlagungen bestanden aus drei Pulsen gleicher Konzentration. Jeder Puls dauerte 40 Minuten mit Pausen von 40 und 120 Minuten. Die Betriebstemperatur bewegte sich zwischen Raumtemperatur und 160 °C, die Luftfeuchte zwischen 0 und 70 %. Der Signalhub des dritten Pulses wurde ausgewertet.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Ammoniak-Signal bei Raumtemperatur

Im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und ca. 60 °C zeigen beide Messmethoden ähnliche und vergleichbare Ergebnisse für NH_3 hinsichtlich Signalrichtung, -form, -hub und Antwortzeit. Ein beispielhaftes Signal zeigt Abbildung 5.6 für $T = 40$ °C und 30 % rel. Feuchte. CTO zeichnet sich aus durch negative

Austrittsarbeitssignale bei Ammoniak - wie es für ein reduzierendes Gas erwartet wird - mit Signalwerten um -100 mV ($c(\text{NH}_3) = 150 \text{ ppm} / 30 \text{ }^\circ\text{C} / 30 \text{ \% r.F.}$). Die Reaktionszeit t_{90} liegt zwischen 120 und 210 Sekunden. Manchmal konnten noch schnellere Reaktionen beobachtet werden. Unter 40 ppm nehmen die Antwortzeiten mit kleiner werdenden Konzentrationen zu: bis zu 10 Minuten bei 13 ppm .

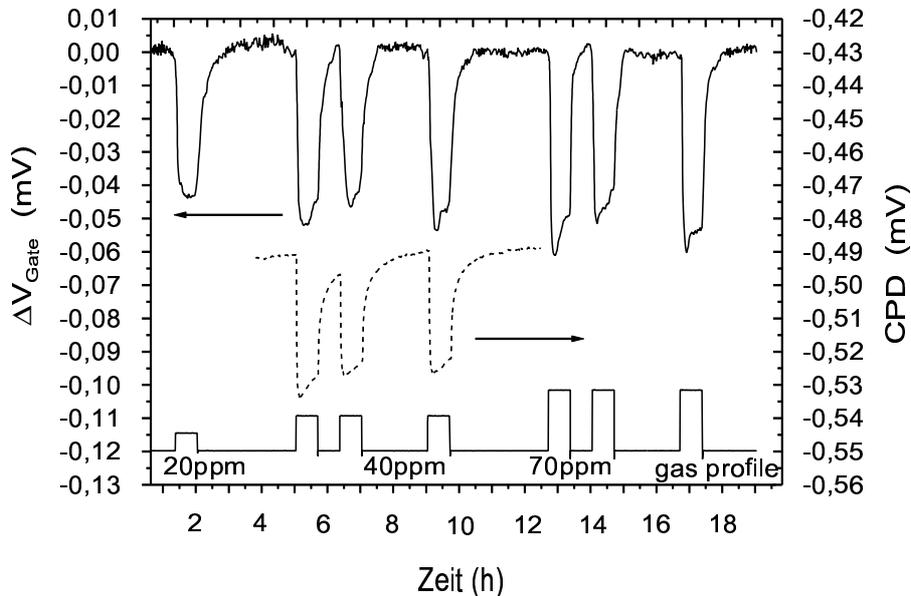


Abbildung 5.6: HSGFET- und Kelvin-Sonden-Signale von Ammoniak-Beaufschlagungen bei $40 \text{ }^\circ\text{C} / 30 \text{ \%}$ rel. Feuchte.

Die unterschiedlichen Signalhöhen in jedem Dreiersatz von Gasbeaufschlagungen gleicher Konzentration ist auffallend. Das zweite Signal ist immer kleiner als das erste oder dritte. Sowohl Kelvin-Sonde als auch HSGFET zeigen diesen Effekt. Dies konnte allgemein in diesem Temperaturbereich beobachtet werden. Es wird vermutet, dass dies von einer ungenügenden Desorption von der CTO-Oberfläche in den 45 Minuten seit der letzten Beaufschlagung herrührt. Obwohl das FET-Signal schon bis zur Basislinie relaxiert ist, scheint die Desorption noch nicht gänzlich abgeschlossen zu sein. Dies könnte der Grund für die reduzierte Signalantwort während des zweiten Pulses sein. Die dritte Beaufschlagung führt wieder zur gleichen Signalhöhe wie die erste, weil offensichtlich die Desorption in den 120 Minuten effizienter war.

Im Vergleich mit dem Kelvin-Sonden-Signal erkennt man, dass die Desorption hier länger dauert (Abbildung 5.6). Dies kann in der Referenzoberfläche begründet sein. Bei der Kelvin-Sonde spielt die goldene Referenzelektrode eine größere Rolle als die Si_3N_4 -Oberfläche des FETs. Anscheinend verläuft die Desorption auf dem Gold langsamer als auf der Nitrid-Oberfläche.

Auffallend ist das relativ große Rauschen der Basislinie. Grund dafür dürfte die isolierende SiO_2 -Schicht von $1 \mu\text{m}$ zwischen CTO und Silizium sein. Eine zusätzliche Isolatorschicht verringert die ohnehin schon geringe Einkoppelkapazität in den FET-Kanal.

Das Ammoniak-Signal sättigt bei Konzentrationen um ca. 20 ppm. Oberhalb dieses Wertes bewirken höhere Konzentrationen lediglich kleine Zuwächse der Signalhöhe. In diesem Bereich wächst das Signal fast linear mit der Konzentration. Abbildung 5.7 zeigt die Signalhöhen gemessen ab Basislinie bis zum höchsten Peak des dritten Pulses bei Raumtemperatur und 0 bzw. 30 % rel. Feuchte. Offensichtlich hat die 30 %-Feuchte keine große Auswirkung insbesondere bei hohen Ammoniak-Konzentrationen. Erst bei $c(\text{NH}_3) < \sim 25 \text{ ppm}$ scheinen die Signale in Abhängigkeit von der Feuchte zu divergieren. Aber Kelvin-Sonde und HSGFET zeigen unterschiedliche Tendenzen in diesem Bereich. Messungen bei kleineren Konzentrationen könnten Klarheit verschaffen.

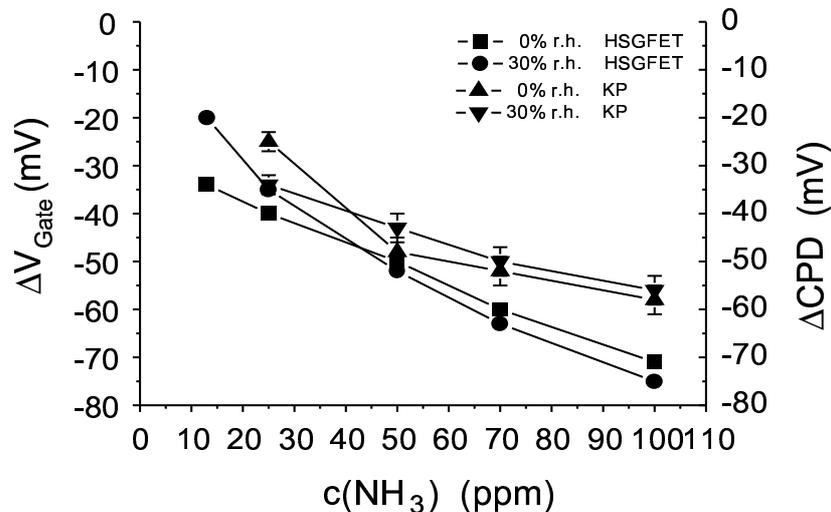


Abbildung 5.7: HSGFET- und Kelvin-Sonden-Signale von CTO bei verschiedenen Ammoniak-Konzentrationen bei Raumtemperatur und 0 bzw. 30 % rel. Feuchte.

Die unterschiedlichen Steigungen der Signalkurven (Abbildung 5.7) decken eine weitere Diskrepanz auf, die insbesondere bei Konzentrationen über ca. 60 ppm zu höheren Signalen beim HSGFET als bei der Kelvin-Sonde führen. Da die Kelvin-Sonde gut konditioniert war, konnte dies nur durch die Spezifika des HSGFET-Designs erklärt werden. Hier wird LPCVD- Si_3N_4 verwendet. In [97] wurde gezeigt, dass es kaum mit NH_3 reagiert. Aber der Platin-Guard-Ring, der mechanischen Kontakt mit CTO hat, könnte die Verhältnisse auf der Oberfläche entscheidend ändern. Es ist seit langem allgemein bekannt, dass Platin katalytische Oberflächen-Reaktionen an der Grenze zu Metalloxiden verursacht. In Kontakt mit SnO_2 zum Beispiel verändert es die Oberflächeneigenschaften drastisch [15, 27]. Ähnliche katalytische Effekte, die das Oberflächenpotential des CTO z.B. durch zusätzliche Dipolmomente ändern, könnten der Grund für die vergrößerten Signale des HSGFETs im Vergleich zur Kelvin-Sonde sein.

Ammoniak-Signal bei höheren Temperaturen

Abbildung 5.8 und 5.9 zeigen die Temperaturabhängigkeit der NH_3 -Signale für den HSGFET und die Kelvin-Sonde. Offensichtlich nehmen die Beträge der Signale ab mit zunehmender Temperatur. Bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ rangieren die Ammoniak-Signale der Kelvin-Sonde zwischen 0 und -10 mV . Messungen bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ zeigten sogar positive Signale (ca. $+10\text{ mV}$). Der Nulldurchgang müsste also bei Temperaturen zwischen $140\text{ }^\circ\text{C}$ und $150\text{ }^\circ\text{C}$ liegen. In früheren Kelvin-Sonden-Messungen durch GEISTLINGER et. al. [98] war schon dieser negative Temperaturkoeffizient bei Adsorption von Ammoniak auf Ga_2O_3 beobachtet worden. Später berichteten OSTRIK et. al. [99] und GUPTA et. al. [100] von einem ähnlichen Temperaturverhalten für die Ammoniak-Adsorption auf TiN (Kelvin-Sonde) bzw. auf Hochtemperatur-Supraleiter-Kupraten (Capacitively coupled GasFET).

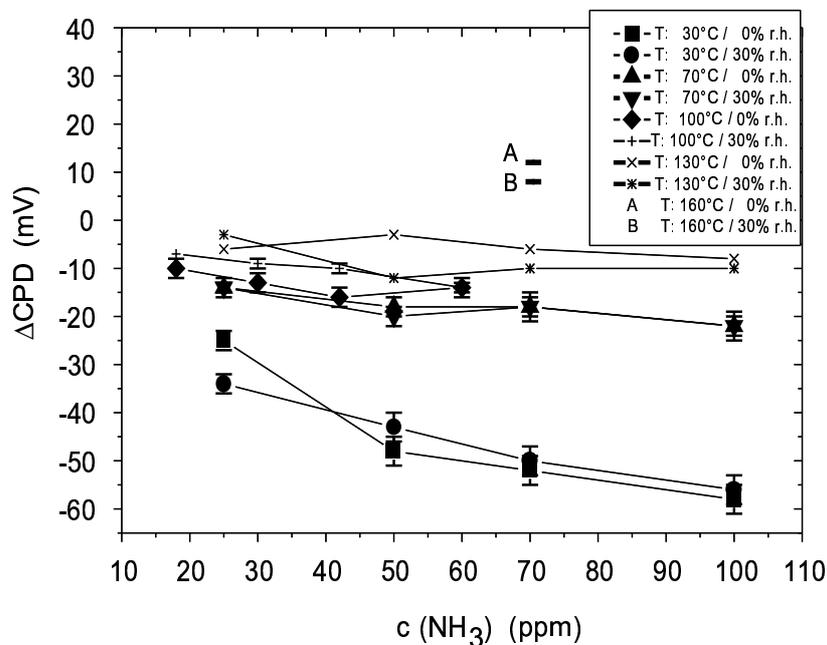


Abbildung 5.8: Kelvin-Sonden-Signale für verschiedene Ammoniak-Konzentrationen und Temperaturen.

GEISTLINGER und GUPTA präsentierten ein Modell, das auf der Physisorption und der Bildung von Dipolmomenten an der Oberfläche basiert, die den Wert der Austrittsarbeit beeinflussen. Nach diesem Modell sind die Ammoniak-Moleküle auf der Oberfläche entweder physisorbiert oder schwach chemisorbiert. Da beide Prozesse nur geringe Aktivierungsenergien erfordern [1, 2], wächst mit der Temperatur die Desorptionsrate der adsorbierten Gasmoleküle, was zu einer reduzierten Oberflächenbedeckung im Gleichgewicht führt. Das Sensorsignal wird mit zunehmender Temperatur kleiner. Dies wird in Abbildung 5.8 und 5.9 beobachtet. Dieses Modell erklärt auch die schnellen Reaktions- und Relaxationszeiten. Es sollte bis zu dem

Punkt arbeiten, an dem starke Chemisorption thermisch aktiviert werden. Gewöhnlicherweise geschieht dies bei ca. 200 °C für Metalloxide.

OSTRIK betrachtet das Phänomen des negativen Temperaturkoeffizienten mehr von der chemischen Seite. Er berücksichtigt, dass reale Oberflächen bei Umgebungstemperatur stark mit Wassermolekülen und OH-Gruppen bedeckt sind. Außerdem sind sie selbst an vielen Adsorptionsprozessen, die bisher untersucht worden sind [28], beteiligt. Ammoniak ist für seine hohe Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur bekannt. Eine ähnlich hohe Löslichkeit könnte der Fall sein für gasförmiges Ammoniak, das auf realen Oberflächen im Wasserfilm adsorbiert. Das resultierende Ammonium-Ion NH_4^+ könnte direkt mit den Oberflächenatomen reagieren oder mit anderen Adsorbaten wie z.B. den OH-Gruppen. Da die Oberfläche stark mit Wasser gesättigt ist, dürfte die Empfindlichkeit auf NH_3 in einem weiten Konzentrationsbereich unabhängig von der anwesenden Feuchte sein. Bei höheren Temperaturen verringert sich die Adsorption mit abnehmender Bedeckung der Oberfläche durch Wasser. Der Reaktionskanal für die Ammonium-Bildung ist stark unterdrückt. Die Empfindlichkeit des Sensormaterials auf NH_3 verringert sich mit zunehmender Temperatur. Dieses Modell erklärt nicht nur den negativen Temperaturkoeffizient und die Unabhängigkeit von der relativen Umgebungsfeuchte sondern auch die wachsende Kluft zwischen Ammoniaksignalen bei 0 und 30 % rel. Feuchte bei $T > 100$ °C. Dies kann in Abbildung 5.8 und 5.9 für beide Messmethoden bestätigt werden.

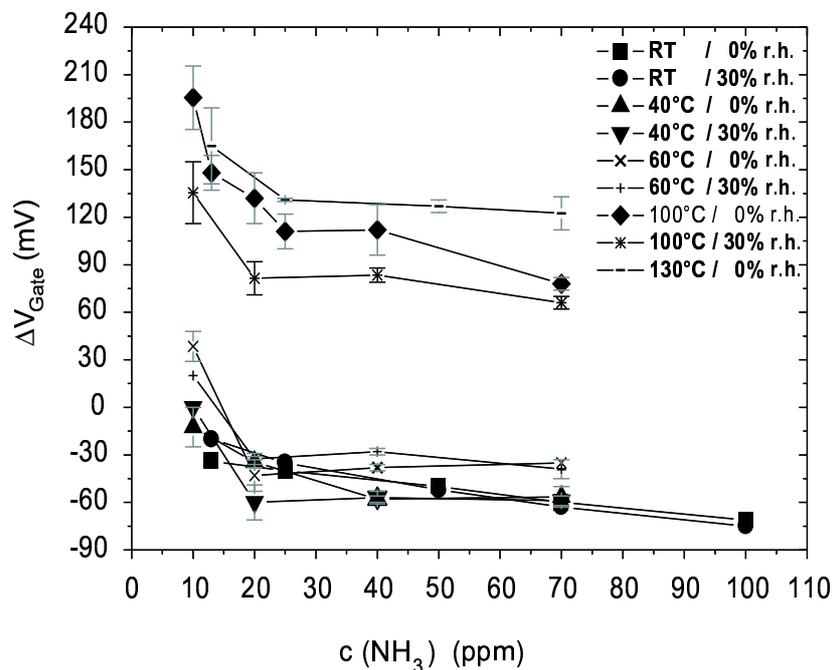


Abbildung 5.9: HSGFET-Signale für verschiedene Ammoniak-Konzentrationen und Temperaturen.

Auffallend ist auch die Verschiebung der Signale von negativen hin zu positiven Werten beim HSGFET bei Temperaturen oberhalb $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dieser Effekt wurde auch bei FETs ohne Guard-Ring beobachtet. Es wird angenommen, dass der offene RefFET der Grund hierfür ist. Gase und Feuchte können ungehindert an die empfindliche Kanaloberfläche. Die Nitridoberfläche ist bekanntermaßen mit seiner polaren Oberfläche aus OH-Gruppen empfindlich auf Feuchte und polare Verbindungen wie z.B. Ammoniak und Stickstoffdioxid. Eigene Messungen mit einem gatelosen HSGFET haben dies bestätigt (Abschnitt 4.2). Allein die offene Bauform des RefFETs macht ihn sehr stör anfällig für externe Einflüsse. Er kann als Antenne für äußere Streu- und Wechselfelder wirken. Beim FGFET z.B. wurde schon ein Einfluss durch ein GSM-Mobilfunk-Telefon beobachtet.

Feuchte-Signal

Die Empfindlichkeit der CTO-Schicht auf Feuchte bis 70% wurde untersucht. Beide Messvarianten bestätigen, was schon bei Leitfähigkeitssensoren mit CTO-Schicht bei Temperaturen über $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet worden war: CTO weist eine geringe Empfindlichkeit auf Feuchte auf [17].

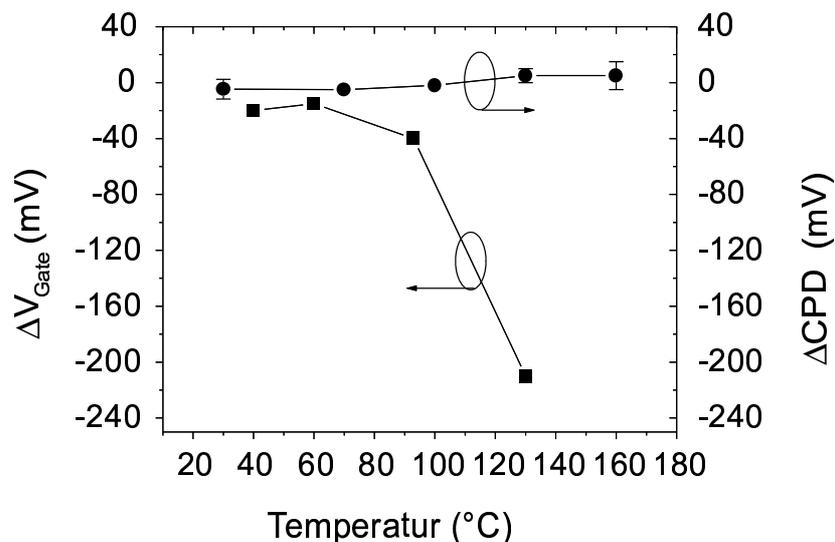


Abbildung 5.10: Einfluss eines Feuchte-Sprungs ($0 \rightarrow 30\%$) auf die Verschiebung der Basislinie.

Abbildung 5.10 zeigt den Einfluss auf die Lage der Basislinie in Abhängigkeit von der Temperatur, wenn die relative Feuchte plötzlich von 0 auf 30% gehoben wird. Bei den Kelvin-Sonden-Messungen ist der betragsmäßige Einfluss mit weniger als 15 mV gering im Temperaturbereich zwischen 30 und $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei Temperaturen unter $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist der Einfluss nur vorübergehend. Das Signal kehrt noch während der Feuchte-Beaufschlagung wieder zur alten Basislinie in wenigen Minuten zurück. Bei höheren Temperaturen stellt sich jedoch eine neue Basislinie ein.

HSGFET-Messungen erbringen ähnliche Ergebnisse im Temperaturbereich bis ca. $90\text{ }^{\circ}\text{C}$: Der Einfluss einer Beaufschlagung mit 30 % r.F. schwankt zwischen -30 mV und -50 mV . Das Signal relaxiert noch während der Feuchte zurück zur Basislinie in wenigen Minuten. Ab $T \sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt der Feuchte-Einfluss drastisch. Die Basislinie verschiebt sich irreversibel auf ein neues Niveau um Werte von über 200 mV . Auch hier wird angenommen, dass nicht der MessFET mit dem sensitiven Gate aus CTO, sondern der gatelose, offene RefFET die Ursache ist.

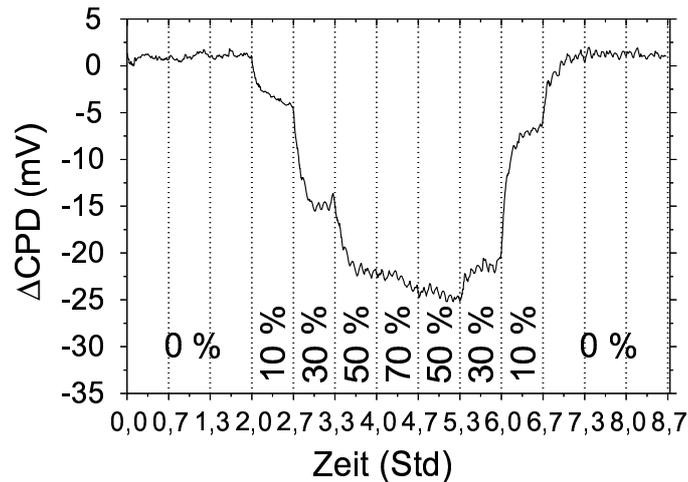


Abbildung 5.11: Kelvin-Sonden-Ergebnis für ein stufenförmiges Feuchte-Profil bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

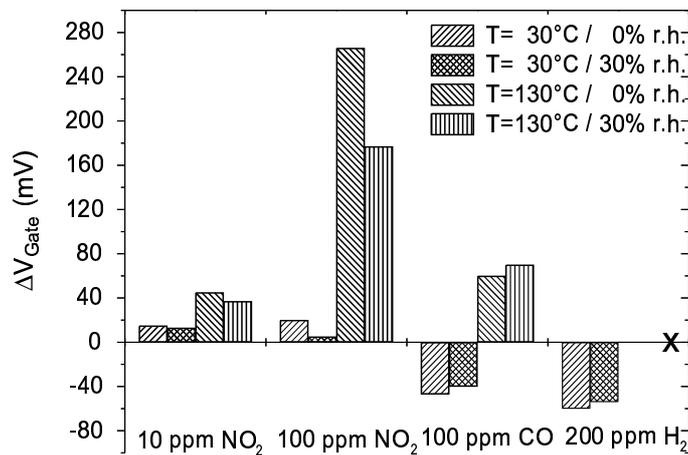


Abbildung 5.12: HSGFET-Signale anderer Gase bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ / $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0 / 30 % rel. Feuchte.

Abbildung 5.11 zeigt das mit der Basislinie korrigierte Kelvin-Sonden-Signal auf ein stufenförmiges Feuchte-Profil bis 70 % r.F. bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Betriebstemperatur. Feuchte hat den größten Einfluss bis ca. 50 %. Ein weiterer Anstieg der Feuchte verändert hat kaum noch Auswirkung auf das Signal. CTO scheint bei 50 % r.F. schon gesättigt

zu sein. Es ist bekannt, dass auch die goldene Referenzelektrode der Kelvin-Sonde feuchteempfindlich ist. Man kann aber bei so kleinen Signalen von weniger als 25 mV nur schwer deren Beitrag zum Gesamt-Signal bestimmen. Es ist aber klar, dass CTO weit weniger feuchteempfindlich ist als beispielsweise Zinn(II)oxid [17].

Andere Gase

Abbildung 5.12 zeigt die Antwort des CTO auf 10 und 100 ppm NO₂, 100 ppm CO und 200 ppm H₂ in HSGFET-Messungen. Auffallend ist die geringe Empfindlichkeit des CTO auf NO₂ bei 30 °C im Gegensatz zu 130 °C. Bei 130 °C ist die Signalantwort stark konzentrationsabhängig. Aber bei 30 °C scheint die Konzentration keinen großen Einfluss zu haben. Die Signalantwort ist gleich niedrig bei unter 30 °C. Die Anwesenheit von 30 % rel. Feuchte scheint die Sensor-Antwort auf NO₂ eher noch zu reduzieren.

5.3 Optische Messungen am ITO-FET

5.3.1 Durchführung

In den ersten Versuchen wurde der Sensor abwechselnd mit und ohne Kapselung, mit und ohne sensitiver Schicht, mit und ohne LED-Licht in der Messkammer betrieben, um die Reaktion des FETs auf unterschiedliche Versuchsbedingungen zu testen und zu charakterisieren. Detektiert wurde der Feuchte-Gehalt. Betriebstemperatur war Umgebungstemperatur (ca. 23 °C).

5.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde untersucht, wie Feuchte auf den bloßen ITO-FET im Dunkeln ohne Verkapselung und Schicht wirkt. In Abbildung 5.13 links ist eine deutliche Wirkung auf den Drain-Source-Strom I_{DS} zu sehen ($V_{GS} = -0,5 V$, $V_{DS} = -0,2 V$). Da das ITO wahrscheinlich polykristallin ist, wird angenommen, dass die adsorbierten Wassermoleküle entlang den Korngrenzen in die Schicht eindringen bis zur isolierenden Si₃N₄-Schicht. Dort bilden sie eine Dipolschicht aus. Die daraus resultierende Potentialänderung wirkt auf den darunter liegenden Kanal und ändert den Strom. Der Transducer muss also luftdicht verkapselt werden, um Reaktionen des Zielgases mit dem Gate zu verhindern. Die folgenden Versuche wurden mit der verkapselten Variante durchgeführt.

Mit der Verkapselung wird der Einfluss der Feuchte auf das Gate verhindert (s. Abbildung 5.13 rechts). Die geringe Reaktion auf 100 % r.F. ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das Fenster auf der Verkapselung sich beschlägt. Das Licht der LED wird deshalb etwas abgeschwächt, was zu einer Verringerung des Strom führt. Die Drift des Stroms ist noch nicht verstanden. Entweder ist die Verkapselung nicht

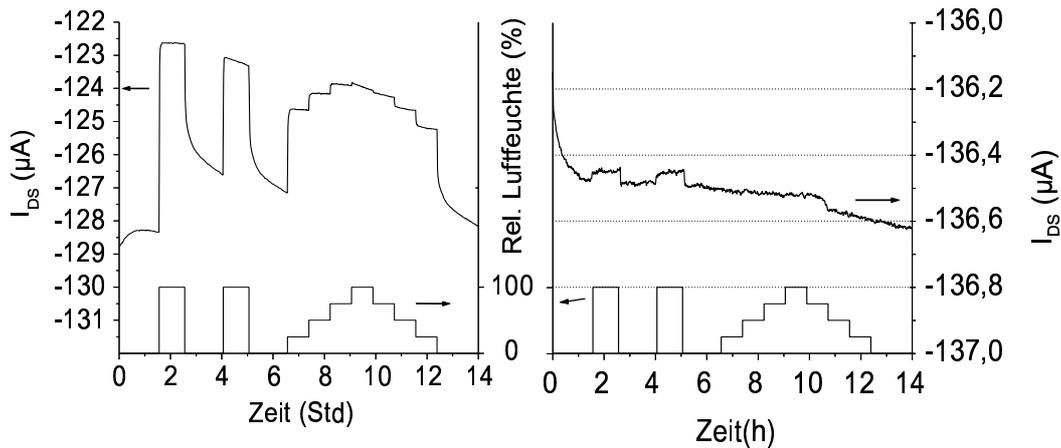


Abbildung 5.13: Feuchte-Einfluss auf Drain-Source-Strom des unverkapselten ITO-FETs im Dunkeln (links), des verkapselten FETs mit LED-Licht (rechts). Beide: ohne sensitive Schicht und $V_{GS} = -0,5 V$ / $V_{DS} = -0,2 V$.

ganz dicht, die LED hat eine Leistungsdrift oder das ITO-Gate ist nicht stabil genug. Letzteres könnte z.B. darauf zurückzuführen sein, dass das rote LED-Licht langsame Umwandlungsprozesse im ITO verursacht. Da die LED innerhalb der Spezifikation betrieben wurde und da die ITO-Schicht durch die Ofen-Temperatur stabilisiert wurde, bleibt als einzige plausible Erklärung ein Leck in der Verkapselung.

Die Signale des verkapselten Sensors mit der sensitiven Schicht aus Cobalt(II)chlorid in Polyvinylpyrrolidon (PVP) sind in Abbildung 5.14 zu sehen. Links ist der Drain-Source-Strom I_{DS} , rechts der Substrat-Strom I_{DS} gezeigt. Die Feuchte ging nur bis maximal 80 % r.F., weil sich in früheren Versuchen herausstellte, dass bei Hochfeuchte (~ 100 %) das PVP sich im Kondenswasser auflöste, Risse bildete oder sich vom Glasträger ablöste. Bei niedrigerer Feuchte blieb das PVP stabil. Die Haftung ließ dennoch zu wünschen übrig. Der ITO-FET wurde bei $V_{GS} = 1 V$ und $V_{DS} = -0,2 V$ betrieben. Der Strom I_{LED} der LED ($\lambda = 660 nm$) betrug $1 mA$.

Wie aus dem Spektrum Abbildung 3.14 für das Cobalt(II)chlorid zu erwarten ist, hat der Anstieg der Feuchte eine höhere Transmission und damit einen Anstieg von I_{DS} zur Folge (Abbildung 5.14 links). Aus den Feuchte-Stufen ist ersichtlich, dass der Stromanstieg nicht proportional mit dem Feuchte-Wachstum verläuft. Allein der Feuchte-Anstieg von 60 % auf 80 % verursacht die gleiche Stromänderung ΔI_{DS} wie von 0 % auf 60 %. Nicht die Nichtlinearität des ITO-FET-Transducers, sondern die der Cobaltchlorid-Schicht scheint der Grund zu sein. Ein Blick auf das Spektrum Abbildung 3.14 zeigt, dass die größte Transmissionsänderung im Bereich zwischen 50 % und 100 % r.F. stattfindet. Die Signale auf 80 % r.F. sind reproduzierbar. Der maximale Signalhub beträgt $\Delta I_{DS} = 6,5 \mu A$. Die t_{90} -Zeit liegt zwischen 10 und 15 Minuten.

Allerdings wirkt das Licht auch auf die pn -Übergänge zwischen Drain bzw. Source und Substrat: Der Substratstrom I_{Sub} wird durch die Änderung der Lichtintensität

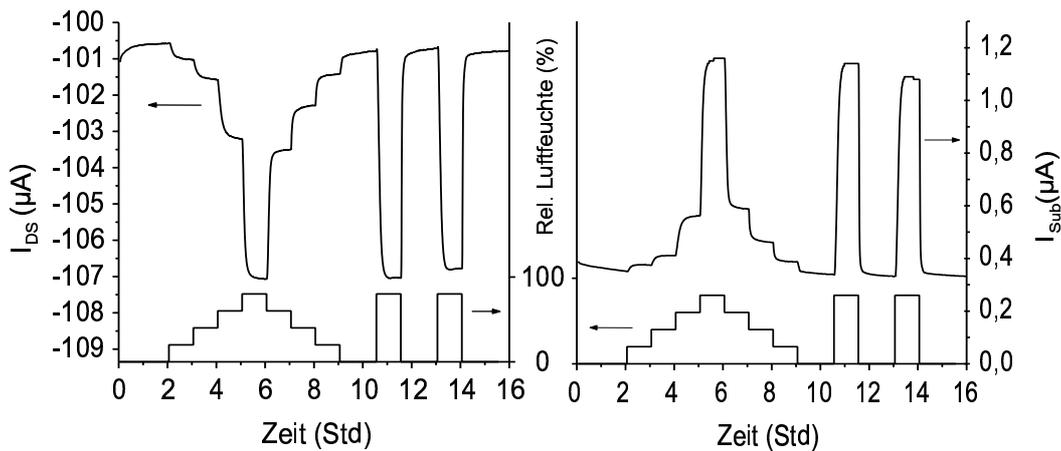


Abbildung 5.14: Feuchte-Einfluss auf Drain-Source-Strom (links) und Substrat-Strom (rechts) des verkapselten Sensors mit sensitiver Schicht im Rotlicht einer LED ($\lambda = 660 \text{ nm}$). $I_{LED} = 1 \text{ mA}$, $V_{GS} = 1 \text{ V}$, $V_{DS} = -0,2 \text{ V}$.

beeinflusst (Abbildung 5.14 rechts). Mit zunehmender Feuchte d.h. zunehmendem Licht wächst der Substrat-Strom. 80 % Luftfeuchte führen zu $\Delta I_{DS} = 0,8 \mu\text{A}$. Das Profil des zeitlichen Verlaufs des Substrat-Stroms entspricht dem des Drain-Source-Stroms: Die t_{90} -Zeiten sind fast identisch. Da aus der Charakterisierung des ITO-FETs das lineare Ansprechen des Substrat-Stroms bekannt ist (Abbildung 3.13), bestätigt dies die Vermutung, dass die optische Transmission der CoCl_2 -PVP-Schicht nicht proportional zur relativen Feuchte ist.

Das Signal-Rausch-Verhältnis S/N für die Messung der 80 % Feuchte beträgt beim Substratstrom ca. 800 und beim Drain-Source-Strom ca. 650. Allerdings liefert die Substratstrom-Messung kleinere Signalhübe. Unbekannt ist, inwieweit die jeweiligen Flächen des Kanals bzw. des pn -Übergangs in Drain-Source-Strom bzw. Substratstrom eingehen. Mit einer Schattenmaske aus Aluminium, die Licht nur in den Kanal lässt, müsste es möglich sein, den Einfluss des Lichts auf den Substratstrom zu eliminieren. Um den Einfluss der Fläche zu bestimmen, müsste man FET-Strukturen mit unterschiedlichen Maßen spektral und elektrisch charakterisieren.

5.4 Resümee und Ausblick

Die Oberfläche des CoO ist an Luft nicht stabil, sondern oxidiert sofort auf zu Co_3O_4 , weshalb letzteres in Austrittsarbeits- und Leitfähigkeitsmessungen auf seine gassensitiven Eigenschaften hin weiter untersucht wurde. In den HSGFET-Messungen bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ist es vor allem empfindlich auf NO_2 und NH_3 . Diese Selektivität ist jedoch in den IDK-Messungen nicht mehr zu sehen. Bei $260 \text{ }^\circ\text{C}$ reagiert es mit fast allen Gasen. Lediglich auf Methan ist es nicht empfindlich. Bemerkenswert ist, dass Wasserstoff positive $\Delta\Phi$ -Signale am Co_3O_4 verursachte, wofür keine Erklärung gefunden werden konnte. Im Gegensatz dazu erfolgte die Änderung der Leitfähigkeit

in die richtige Richtung. Sie wurde geringer, wie für die starke Chemisorption eines reduzierenden Gases (Elektronen-Donator) auf einem p -leitenden Oxid zu erwarten ist.

Ammoniak führt zu einer Verschiebung der Basislinie, die mit einer irreversiblen Reaktion mit dem Oxid erklärt werden kann. $\Delta\Phi$ -Messungen zeigen diesen Effekt schon bei gemäßigten Temperaturen um und unter $100\text{ }^\circ\text{C}$, während dies bei den $\Delta\sigma$ -Messungen erst bei Temperaturen über $300\text{ }^\circ\text{C}$ auftritt. Grund für diesen Effekt ist vermutlich, dass erst bei höheren Temperaturen die NH_3 -Moleküle in das Innere des Oxids entlang der Korngrenzen diffundieren, dort adsorbieren können und die Leitfähigkeit irreversibel ändern. An der äußeren Oberfläche ist keine thermisch induzierte Diffusion nötig, weshalb mit der oberflächensensitiven $\Delta\Phi$ -Messung schon bei tieferen Temperaturen diese Drift zu sehen ist.

Chrom-Titanoxid (350 nm) besticht in $\Delta\Phi$ -Messungen durch seine schnelle Adsorption und Desorption von Ammoniak bei Umgebungstemperaturen und durch seine geringe Feuchte-Empfindlichkeit bis ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$. Die t_{90} -Zeiten liegen bei unter 240 sek . Kelvin-Sonden- und HSGFET-Messungen zeigen vergleichbare Ergebnisse. Die Selektivität zu NO_2 ist groß bei niedrigen Temperaturen. Erst bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ verursacht NO_2 starke Signale ($\Delta\Phi > +160\text{ mV}$). Bemerkenswert ist der negative Temperaturkoeffizient für die Ammoniak-Adsorption: $\Delta\Phi$ wird mit zunehmender Temperatur kleiner.

Mit dem feuchtesensitiven Cobalt(II)chlorid in Polyvinylpyrrolidon (PVP) konnte die Funktionstüchtigkeit des FotoFETs mit ITO-Gate als optischer Feuchte-Sensor demonstriert werden. Obwohl die sensitive Schicht nicht feuchteresistent, die Reflexion des ITO-Gate nicht minimiert und der FotoFET für optische Anwendungen nicht ausgelegt war, konnte eine Stromänderung ΔI_{DS} von fast $7\text{ }\mu\text{A}$ bei 80 \% r.F. gemessen werden, während der Fotostrom aus den pn -Gebieten des FETs $\Delta I_{Sub} = 0,8\text{ }\mu\text{A}$ betrug. Dies verdeutlicht die verstärkende Wirkung des FETs. Da auch das ITO-Gate auf Feuchte und vermutlich auf Gase reagiert, musste der FotoFET luftdicht verkapselt werden. Ein Fenster sorgte dafür, dass Licht in den FotoFET gelangen konnte.

Zukünftig muss eine Schattenmaske verhindern, dass Licht außerhalb des Kanalbereichs des FETs Ladungsträger fotogeneriert und damit das Strom-Signal stört. Ein Problem ist noch der parasitäre Transistor, der mit der großflächigen Abscheidung des ITO entstand. Er macht es unmöglich, das erwartete lineare optische Ansprechverhalten im Unterschwellbereich der FET-Kennlinie zu beobachten. Die nächsten Schritte müssen deshalb dahin gehen, die Störeinflüsse zu beseitigen, um dieses lineare Verhalten zu realisieren.

Anhang A

Temperaturabhängigkeit des GasFETs

HSGFET

Der Temperatureinfluss auf den GasFET soll zunächst am HSGFET erläutert werden. Temperaturexpansionseffekte am Suspended Gate wurden bisher nicht beobachtet und werden deshalb nicht berücksichtigt. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption wirkt sich auf die sensitive Schicht direkt aus. Somit wirkt ein Temperaturanstieg ΔT nur noch über zwei physikalische Größen auf den Drain-Source-Strom I_{DS} des Transducers:

- Verschlechterung der Beweglichkeit μ der Ladungsträger im Kanal zwischen Source und Drain,
- Verschiebung der Einsatzspannung V_T über das Fermipotential ψ_F

Ausgegangen wird vom Zusammenhang für den **linearen Teil der Eingangskennlinie** eines normally-on FETs (starke Inversion) ($|V_{DS}| \ll |V_{GS} - V_T|$). Die Substratspannung V_{Sub} ist Null:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_{Tot} [(V_{GS} - V_T) V_{DS}] \begin{cases} n\text{-Kanal: } V_{GS} > V_T, V_{DS} > 0 \\ p\text{-Kanal: } V_{GS} < V_T, V_{DS} < 0 \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

mit W , L : Weite und Länge des Kanals, V_{GS} : Gate-Source-Spannung, V_{DS} : Drain-Source-Spannung, wobei für C_{Tot} gilt:

$$\frac{1}{C_{Tot}} = \frac{1}{C_{gap}} + \frac{1}{C_L} + \frac{1}{C_i} \quad (\text{A.2})$$

mit C_{gap} : Luftlücken-Kapazität, C_i : Isolator-Kapazität ($\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2$), C_L : Kapazität der sensitiven Schicht (sofern nicht-leitend). Für die Temperaturabhängigkeit ergibt

sich dann:

$$\frac{dI_{DS}}{dT} = \underbrace{\frac{W}{L} C_{Tot} [(V_{GS} - V_T) V_{DS}]}_I \frac{d\mu}{dT} - \underbrace{\mu \frac{W}{L} C_{Tot} V_{DS}}_{II} \frac{dV_T}{dT} \quad (\text{A.3})$$

Der Temperaturgang des Drain-Source-Stroms I_{DS} setzt sich additiv zusammen aus einem Term (I), der die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ beschreibt. Term (II) beschreibt den Einfluss auf die Einsatzspannung V_T .

Term (I):

Die effektive Beweglichkeit μ in Lang-Kanal-FETs wird durch den empirischen Zusammenhang $\mu(T) \propto T^{-\alpha}$ beschrieben, wobei α zwischen 1,5 und 2 liegen kann, je nach Qualität des leitfähigen Kanals an der Grenzfläche Si/SiO₂. Damit ergibt sich für Term (I) der Zusammenhang:

$$\frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT} I_{DS} = -\frac{\alpha}{T} I_{DS} \quad (\text{A.4})$$

Term (II):

Die Einsatzspannung V_T des HSGFETs formal zu erfassen ist schwierig, da sie nicht nur von den aus der MOSFET-Theorie bekannten Größen abhängt, wie sie in der Formel

$$V_T = \Phi_{MS} - \frac{Q_f}{C_i} + 2 \psi_F - \frac{Q_D}{C_i} - \frac{Q_I}{C_i} \quad (\text{A.5})$$

für einen MOSFET beschrieben ist [22] (Φ_{MS} : $\phi_{metal} - \phi_{silicon}$, Q_f : Fixladungen in der Isolationsschicht, Q_D : Ladung der Raumladungszone an der Grenzfläche Si / SiO₂, Q_I : Ladungen der Kanalimplantation). Wegen der Luftlücke müssen noch mobile Ladungen berücksichtigt werden, die sich auf der sensitiven Oberfläche, aber auch auf der Isolationsschicht selbst befinden können.

Die Temperatur beeinflusst nur ψ_F und Q_D . In erster Näherung werden Φ_{MS} , Q_f , Q_i und die mobilen Ladungen an den offenen Flächen als temperaturunabhängig behandelt. Ersetzt man C_i durch C_{Tot} , so erhält man nach Differentiation einen äquivalenten Ausdruck für den HSGFET:

$$\frac{dV_T}{dT} = \left(2 - \frac{1}{C_{Tot}} \frac{\partial Q_D}{\partial \psi_F} \right) \frac{\partial \psi_F}{dT} \quad (\text{A.6})$$

und

$$Q_D = qN_{A,D} \sqrt{\frac{4\epsilon_0\epsilon_{Si}}{N_{A,D}} \left(\frac{\psi_F}{-q} \right)} \quad \begin{cases} < 0 : n\text{-Kanal} \\ > 0 : p\text{-Kanal} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

wobei $N_{A,D}$: Akzeptor- bzw. Donator-Dotierkonzentration, q : Elementarladung mit dem Vorzeichen des vorliegenden Ladungsträgertyps, ϵ_0 und ϵ_{Si} : Dielektrizitätskonstante des Vakuums und des Silizium, ψ_F : Fermipotential (gemessen ab dem intrinsischen Energieniveau des Siliziums, positiv für n-Kanal- und negativ für p-Kanal-FETs).

Nach Differentiation unter Berücksichtigung, dass der Quotient $\psi_F/(-q)$ immer positiv ist, erhält man:

$$\frac{dV_T}{dT} = \left(2 - \frac{1}{C_{Tot}} \frac{Q_D}{2\Phi_F} \right) \frac{\partial\psi_F}{\partial T} \quad (\text{A.8})$$

wobei

$$\frac{\partial\psi_F}{\partial T} \begin{cases} < 0 : n\text{-Kanal} \\ > 0 : p\text{-Kanal} \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

Da der Klammerausdruck immer positiv ist, wird das Vorzeichen von dV_T/dT allein von $\partial\psi_F/\partial T$ bestimmt. Für die Temperaturabhängigkeit des Drain-Source-Stroms ergibt sich:

$$\frac{dI_{DS}}{dT} = \underbrace{-\frac{\alpha}{T} I_{DS}}_I - \underbrace{\mu \frac{W}{L} C_{Tot} V_{DS} \left(2 - \frac{1}{C_{Tot}} \frac{Q_D}{2\psi_F} \right) \frac{\partial\psi_F}{\partial T}}_{II} \quad (\text{A.10})$$

Unabhängig vom Kanaltyp sind die Terme (I) und (II) immer negativ. Bei gegebener Drain-Source-Spannung V_{DS} lässt sich also über die Gate-Source-Spannung V_{GS} ein Arbeitspunkt finden lässt, bei dem dI_{DS}/dT minimal wird. Dieser Punkt heißt „isothermer Arbeitspunkt“. Variation der Drain-Source-Spannung V_{DS} verschiebt nicht die Lage des isothermen Punkts. Grund ist die lineare Abhängigkeit des Temperaturgangs von V_{DS} . Um den Transistor im isothermen Arbeitspunkt zu halten reicht es bei vorgegebener Drain-Source-Spannung V_{DS} daher aus, den Strom I_{DS} konstant zu halten über eine Nachführung der Spannung V_{GS} .

Der Vollständigkeit halber soll auch der Temperaturgang im **Sättigungsfall** hergeleitet werden. Ausgehend von

$$I_{DS}^{Sat} = m \frac{W}{L} \mu C_{Tot} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (\text{A.11})$$

ergibt sich

$$\frac{dI_{DS}^{Sat}}{dT} = \underbrace{\frac{1}{\mu} I_{DS}^{Sat} \frac{d\mu}{dT}}_I - \underbrace{2 m \mu \frac{W}{L} C_{Tot} (V_{GS} - V_T) \frac{dV_T}{dT}}_{II} \quad (\text{A.12})$$

Mit (A.4) und (A.8) folgt:

$$\frac{dI_{DS}^{Sat}}{dT} = \underbrace{-\frac{\alpha}{T} I_{DS}^{Sat}}_I - \underbrace{2m\mu \frac{W}{L} C_{Tot} (V_{GS} - V_T) \left(2 - \frac{1}{C_{Tot}} \frac{Q_D}{2\psi_F} \right) \frac{\partial\psi_F}{\partial T}}_{II} \quad (\text{A.13})$$

FGFET

Für den Floating Gate FET kann eine analoge Beziehung hergeleitet werden, indem V_{GS} und C_{Tot} durch die entsprechenden Ausdrücke für den FGFET getauscht werden. Denn der kapazitive Spannungsteiler ist auf Temperatureinfluss unempfindlich, wenn man thermische Ausdehnung und temperaturabhängige Adsorptionsprozesse nicht berücksichtigt.

In Abschnitt 1.3.4 wurde mit Gl. (1.69) ein Ausdruck für das Floating Gate Potential V_{FG} hergeleitet. Annahme ist ein offenes Floating Gate im Bereich des kapazitiven Spannungsteilers. Die Halbleitereigenschaft der Wannenelektrode wird nicht berücksichtigt ($\phi_S = const$).

$$V_{FG} = \frac{C_A V_G + C_{Ox} V_C}{C_A + C_{Ox}} - \frac{C_A (\phi_M - \phi'_{FG}) + C_{Ox} (\phi_S - \phi_{FG})}{C_A + C_{Ox}} \quad (\text{A.14})$$

V_G und V_C sind die extern anliegenden Potentiale am kapazitiven Spannungsteiler. Mit Gl. (A.1), (A.10) und (A.14) ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit im **linearen Bereich** der Kennlinie:

$$I_{DS} = \mu \frac{W}{L} C_i (V_{FG} - V_T) V_{DS} \quad (\text{A.15})$$

und

$$\frac{dI_{DS}}{dT} = -\frac{\alpha}{T} I_{DS} - \mu \frac{W}{L} C_i V_{DS} \left(2 - \frac{1}{C_i} \frac{Q_D}{2\psi_F} \right) \frac{\partial \psi_F}{\partial T} \quad (\text{A.16})$$

Mit Gl. (A.11), (A.13) und (A.14) ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit im **Sättigungsbereich** der Kennlinie:

$$I_{DS}^{Sat} = m \frac{W}{L} \mu C_i (V_{FG} - V_T)^2 \quad (\text{A.17})$$

und

$$\frac{dI_{DS}^{Sat}}{dT} = -\frac{\alpha}{T} I_{DS}^{Sat} - 2 m \mu \frac{W}{L} C_i (V_{FG} - V_T) \left(2 - \frac{1}{C_i} \frac{Q_D}{2\psi_F} \right) \frac{\partial \psi_F}{\partial T} \quad (\text{A.18})$$

Anhang B

MAK-Werte

Die Maximale Arbeitsplatz Konzentration, kurz MAK-Wert, ist die höchstzulässige Konzentration eines Arbeitsstoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff am Arbeitsplatz, die nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand auch bei wiederholter und langfristiger, in der Regel täglich 8-stündiger Exposition, jedoch bei Einhaltung einer Wochenarbeitszeit von 40 Stunden, im Allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt und diese nicht unangemessen belästigt.

Die *Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe* gibt jährlich eine überarbeitete Liste der Arbeitsstoffe heraus, für die ein MAK-Wert aufgestellt wurde. Grundlage für deren Festlegung sind Erfahrungen am Menschen und aus Tierversuchen, wobei die Erfahrungen am Menschen grundsätzlich Vorrang bei der Bewertung haben. Der MAK-Wert gilt in der Regel für den reinen Stoff.

Gas	MAK-Wert (ppm)	Gas	MAK-Wert (ppm)
CO ₂	5000	NO ₂	5
H ₂	500	SO ₂	2
NH ₃	50	Cl ₂	0,5
CO	30	O ₃	0,1
NO	25	Isobuten	nicht definiert
H ₂ S	10	Isopropanol	200
Azeton	1000		

Tabelle B.1: MAK-Werte für verschiedene Gase und Dämpfe

Abbildungsverzeichnis

1.1	Lenard-Jones-Modell der Physi- und Chemisorption; (a) Physisorption eines Moleküls, (b) Chemisorption: bei $d = \infty$ reicht Energie zur Dissoziation des Moleküls.	11
1.2	Typische Adsorptionsisobare	12
1.3	Änderung der Bandverbiegung vor (links) und nach (rechts) der Chemisorption.	14
1.4	Adsorption von Wasser auf einer Oxid-Oberfläche: Monolage aus OH-Gruppen, eine hydroxylierte Oberfläche.	18
1.5	Messprinzipien für die chemische Detektion [13].	19
1.6	Absolute und differentielle Empfindlichkeit eines Sensors.	21
1.7	Schema der elektronischen Bandstruktur an einer Halbleiter-Oberfläche.	23
1.8	Schema der energetischen Verhältnisse an einer Metall-Oberfläche.	24
1.9	Schema einer geordneten Schicht aus Oberflächendipolen.	25
1.10	Effekt der Korngröße auf Bandschema und elektrische Eigenschaften eines SnO ₂ -Sensors [31, 32].	26
1.11	Bändermodell eines Halbleiters zur Darstellung des inneren intrinsischen und extrinsischen Fotoeffekts.	28
1.12	Absorptionskoeffizient α und Eindringtiefe α^{-1} von einigen Halbleitern als Funktion der Licht-Wellenlänge λ bei 300 K [63].	30
1.13	Innerer Fotoeffekt an einem pn-Übergang. a) Bändermodell im unbeleuchteten Zustand, b) Bändermodell im beleuchteten (stromlosen) Zustand mit Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher.	31
1.14	Variation der Raumladungsdichte im Halbleiter bzw. der Oberflächenladungen als Funktion des Oberflächenpotentials ψ_S für <i>p</i> -Silizium mit $N_A = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur. ψ_F ist die Potentialdifferenz zwischen der Fermi-Energie W_F und dem intrinsischen Energieniveau W_i des Bulks [22].	33
1.15	Schicht- und Volumenwiderstand	34

1.16	Energieband-Schema einer Parallelplatten-Kondensator-Anordnung aus einem Halbleiter (links) und einem Metall (rechts). Beide Platten sind isoliert (a), kurzgeschlossen (b), über eine Gleichspannung V_{CPD} vorgespannt, so dass der Kondensator entladen ist (c).	37
1.17	Prinzipskizze eines Hybrid Suspended Gate FETs (HSGFET) in p -Kanal-Ausführung im Querschnitt. Daneben das Ersatzschaltbild für einen Sensor mit einer leitfähigen Schicht zur Gasetektion.	39
1.18	Flachband-Schema für eine MAIS-Struktur mit lokalen Vakuumniveaus.	40
1.19	Prinzipskizze eines Floating Gate FETs (FGFET) in p -Kanal-Ausführung im Querschnitt. Darunter das Ersatzschaltbild für einen Sensor mit einer leitfähigen Schicht zur Gasetektion.	43
1.20	Potentialverteilung für das Floating Gate im kapazitiven Spannungsteiler. Für das Substrat ist ein hochleitendes Material angenommen (Metall oder hochdotiertes Silizium).	44
1.21	Prinzip des Fototransistors mit ITO als Gate. Die Schattenmaske dient als ITO-Kontakt. Der gasempfindliche Film auf dem Glas-Substrat verändert seine Lichtabsorption bei Gasbeaufschlagung.	47
2.1	Phasendiagramm Co - O [35].	52
2.2	Dampfdruck-Kurve von Cobalt [58].	55
2.3	UHV-Anlage zur Herstellung von Metalloxiden auf Wafern.	55
2.4	REM-Aufnahmen von 375 nm Co_3O_4 auf Silizium, in Drauf- und Quersicht.	56
2.5	Rutherford Rückstreu-Spektrum und Simulation einer 100 nm Co_3O_4 -Schicht auf Silizium.	57
2.6	XRD-Aufnahmen von Co_3O_4 auf Silizium (Probe 1327t) mit Referenzdaten für Co_3O_4 und CoO	58
2.7	Dampfdruck-Kurve von Indium und Zinn [58].	63
2.8	Phasendiagramm In-Sn [34].	64
2.9	Transmissionsspektrum aller getemperter ITO-Schichten in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ	65
2.10	Spezifischer Widerstand ρ und Absorptionskonstante α von getempertem ITO in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck mit Probenabstand von 6 cm (links) und 3,5 cm (rechts).	66
3.1	Schematischer Querschnitt durch eine IDK-Struktur mit aufgebrachteter sensitiver Metalloxid-Schicht.	68
3.2	Schematische Draufsicht eines 2×2 - Feldes aus vier IDKs mit drei verschiedenen gassensitiven Schichten. Der IDK des Felds c ist offen. In der Mitte sind Heizung und Temperatursensor. Alle Strukturen aus Pt mit Ta als Haftvermittler.	68

3.3	Kantenbedeckung der Pt/Ta-Elektroden mit 100 nm Co ₃ O ₄ auf der SiO ₂ -Oberfläche.	69
3.4	Elektronische Schematisierung der Kelvin-Sonden-Messungen	70
3.5	Querschnitt der Kelvin-Sonden-Messkammer	71
3.6	Oberfläche des Chips (3,5 × 4 mm ²) mit 2 gatelosen FETs [66].	73
3.7	Experimenteller Aufbau des HSGFET mit Stempel und Messkammer	74
3.8	Platin-Heizstruktur mit Temperatursensor auf Sapphir [30].	74
3.9	3D-Ansicht des experimentell aufgebauten HSGFETs. Guard-Ring in Kontakt mit dem Gate.	75
3.10	Ausgangskennlinie (links), Eingangskennlinie (rechts) mit Steilheit eines ITO-FETs im Dunkeln bei RT.	76
3.11	Temperaturabhängigkeit der Eingangskennlinie eines ITO-FETs im Dunkeln und im Licht einer roten LED ($\lambda = 628 \text{ nm}$, $I_{LED} = 5 \text{ mA}$). Temperaturstufen: 30/40/60/80/ 100/120/140 °C.	77
3.12	Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses des Strom I_{DS} im LED-Licht ($\lambda = 628 \text{ nm}$, $I_{LED} = 5 \text{ mA}$) und im Dunkeln bei Variation der Spannung V_{GS}	78
3.13	Abhängigkeit des Substratstroms I_{Sub} (●) und des Drain-Source-Stroms I_{DS} (■) vom LED-Betriebsstrom ($\lambda = 660 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur ($V_{GS} = 1,5 \text{ V} / V_{DS} = -0,6 \text{ V}$).	79
3.14	Transmissionsspektrum des CoCl ₂ in Polyvinylpyrrolidon (PVP) bei verschiedenen Feuchten bei Raumtemperatur.	80
3.15	Aufbau und Arbeitsweise des Gasmessplatzes	82
3.16	Grafische Oberfläche des Messprogramms	83
3.17	Die graue Fläche beschreibt die mögliche Mischungen von Testgaskonzentration und relativer Feuchte.	84
4.1	Kennlinie des Pt-NiO-Kontakts im HSGFET (Pt = Guard).	88
4.2	Ersatzschaltbild für einen HSGFET mit NiO-Guard-Kontakt.	89
4.3	Verhalten eines HSGFETs ($V_{DS} = -120 \text{ mV}$) ohne Guard-Ring auf Feuchte bei $T_{Op} = 140/25 \text{ °C}$. Linke Spalte: mit sensitivem Gate aus CTO ($V_{GS} = 0 \text{ V}$), rechte Spalte: ohne Gate.	90
4.4	Verhalten eines HSGFETs ($V_{DS} = -120 \text{ mV}$) mit Guard-Ring ($V_{Guard} = 0 \text{ V}$) auf Feuchte bei $T_{Op} = 140/40 \text{ °C}$. Linke Spalte: Mit sensitivem Gate aus CTO ($V_{GS} = 0 \text{ V}$), rechte Spalte: ohne Gate.	91
4.5	Veränderung des Drain-Source-Stroms ($V_{DS} = -0,12 \text{ V}$) durch Feuchte-Impulse (10/30/50/70/80/90 % r.F.) bei $V_{Guard} = +3 \text{ V}$ (links) und -3 V (rechts).	92

4.6	Ausgangskennlinie des gatelosen Transducer-FETs bei verschiedenen Guard-Ring-Potentialen ($-3 \dots +3 \text{ V}$). Rel. Feuchte: 0, 75 und 100 % r.F. Bei konstantem V_{Guard} wurde V_{DS} von $-0,48$ nach 0 V gefahren. Zeit zwischen Messpunkten: 100 ms . Einzelheiten zum Messablauf im Text.	93
4.7	„Voltammetrie“ mit Guard-gesteuertem gatelosen SG-FET bei 100 % r.F. und Raumtemperatur.	95
4.8	Reaktion der Si_3N_4 -Oberfläche des gatelosen FETs (m. Guard) auf 70 ppm NH_3 und 1000 ppm H_2 bei a) 0 % r.F. b) 70 % r.F. ($T_{Op} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{DS} = -120 \text{ mV}$, $V_{Guard} = 0 \text{ V}$).	97
4.9	Reaktion der Si_3N_4 -Oberfläche des gatelosen FETs (m. Guard) auf verschiedene Gase (NO_2 , NH_3 , H_2 , H_2S , SO_2 , CO_2) bei verschiedenen relativen Feuchten und $T_{Op} = 130/80/30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($V_{DS} = -120 \text{ mV}$, $V_{Guard} = 0 \text{ V}$).	98
4.10	Oben: Drain-Source-Ströme von GasFET (mit Gate CTO) und Ref-FET (ohne Gate) (s. Abbildung 4.4) in Abhängigkeit von der Feuchte bei $T_{Op} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Unten: Kompensation des Feuchte-Einflusses durch Differenzbildung beider Ströme.	101
4.11	Messung der Eingangskennlinie des HSGFETs bei verschiedenen Temperaturen ($V_{GS} = -15 \dots +15 \text{ V}$, $V_{DS} = -120 \text{ mV}$). Lineare Extrapolation der einzelnen Kennlinienäste zur Bestimmung des isothermen Punkts des HSGFETs.	102
4.12	Ansteuer- und Auswerteschaltung für den GasFET im fliegenden Aufbau mit einem gatelosen ReferenzFET.	104
5.1	Kelvin-Sonde mit Co_3O_4 und CoO referenziert auf Si_3N_4	108
5.2	HSGFET-Signale des Co_3O_4 auf a) 1000 ppm CO / 0 % r.F., b) 1000 ppm CO / 30 % r.F., c) 1000 ppm H_2 / 30 % r.F., d) 1 ppm Cl_2 / 30 % r.F. und e) 70 ppm NH_3 / 30 % r.F. Betriebstemperatur $T_{Op} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$	109
5.3	HSGFET-Signale des Co_3O_4 auf NO_2 (10 bis 500 ppm) bei $T_{Op} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{---}\bullet\text{---}$ 0 % r.F. / $\text{---}\blacksquare\text{---}$ 30 % r.F.) und $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{---}\blacktriangle\text{---}$ 0 % r.F. / $\text{---}\blacktriangledown\text{---}$ 30 % r.F.).	110
5.4	Signale von drei Co_3O_4 -Schichten (IDK-Chip S1437) auf 100 ppm H_2 , 50 ppm CO , 1 ppm NO_2 und 50 ppm NH_3 bei $260 \text{ }^\circ\text{C}$ und 50 % r.F.	111
5.5	Relative Änderungen des Leitwerts des IDK- Co_3O_4 (Proben S1436, S1437, S1438, S1440) bei Beaufschlagung mit CH_4 , CO , H_2 , NO_2 und NH_3 bei verschiedenen Temperaturen und 50 % r.F. Die Konzentrationen auf der x-Achse sind in ppm angegeben.	112
5.6	HSGFET- und Kelvin-Sonden-Signale von Ammoniak-Beaufschlagungen bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ / 30 % rel. Feuchte.	115

5.7	HSGFET- und Kelvin-Sonden-Signale von CTO bei verschiedenen Ammoniak-Konzentrationen bei Raumtemperatur und 0 bzw. 30 % rel. Feuchte.	116
5.8	Kelvin-Sonden-Signale für verschiedene Ammoniak-Konzentrationen und Temperaturen.	117
5.9	HSGFET-Signale für verschiedene Ammoniak-Konzentrationen und Temperaturen.	118
5.10	Einfluss eines Feuchte-Sprungs (0 → 30 %) auf die Verschiebung der Basislinie.	119
5.11	Kelvin-Sonden-Ergebnis für ein stufenförmiges Feuchte-Profil bei 30 °C.	120
5.12	HSGFET-Signale anderer Gase bei 30 / 130 °C, 0 / 30 % rel. Feuchte.	120
5.13	Feuchte-Einfluss auf Drain-Source-Strom des unverkapselten ITO-FETs im Dunkeln (links), des verkapselten FETs mit LED-Licht (rechts). Beide: ohne sensitive Schicht und $V_{GS} = -0,5 V$ / $V_{DS} = -0,2 V$	122
5.14	Feuchte-Einfluss auf Drain-Source-Strom (links) und Substrat-Strom (rechts) des verkapselten Sensors mit sensitiver Schicht im Rotlicht einer LED ($\lambda = 660 nm$). $I_{LED} = 1 mA$, $V_{GS} = 1 V$, $V_{DS} = -0,2 V$	123

Tabellenverzeichnis

1.1	Klassifizierung der Adsorptionsisothermen [39, 8].	14
1.2	Typische Werte für Stromverstärkungsfaktor, Response time und Betriebstemperatur für verschiedene Fotodetektoren [22].	32
2.1	Physikalische Werte für CoO und Co ₃ O ₄ [35, 37, 41].	53
2.2	RCA-Clean für Silizium-Wafer [79].	54
2.3	Elektronenstrahlmikroanalyse der ungetemperten Proben 1327, 1328 und 1329. Angaben in Atom-%.	58
2.4	Elektronenstrahlmikroanalyse der vakuumgetemperten Proben 1330, 1332 und 1333. Angaben in Atom-%. Rechte Spalte: Textur aus XRD-Messung.	59
2.5	Eigenschaften von TiO ₂ (Rutil) und Cr ₂ O ₃ [41, 35].	60
2.6	Eigenschaften von SnO ₂ und In ₂ O ₃ [22, 36, 38].	62
3.1	Restgasgehalt der im Reinstgas-Generator CG15L produzierten synthetischen Luft.	82
4.1	Signale eines HSGFETs ohne Guard-Ring, aber mit einem Gate aus PECVD-Si ₃ N ₄ auf p ⁺ -Si bei verschiedenen Umgebungsbedingungen auf verschiedene Spurengase.	99
5.1	Mittlere Reaktionszeiten der Co ₃ O ₄ -IDKs auf verschiedene Zielgase bei T _{Op} = 260 °C und 420 °C.	113
B.1	MAK-Werte für verschiedene Gase und Dämpfe	129

Literaturverzeichnis

- [1] *Electronic processes on semiconductor surfaces during chemisorption*, T. WOLKENSTEIN, Consultants Bureau (Plenum Publishing Corporation), New York 1991
- [2] *The chemical physics of surfaces*, S.R. MORRISON, Plenum Press, New York 1976
- [3] *Chemical sensing with solid state devices*, M.J. MADOU, S.R. MORRISON, Academic Press Inc., New York 1989
- [4] *Introduction to Surface Science*, M. PRUTTON Oxford Unity Press, Oxford 1994
- [5] *Interface and surface statistics for a Schottky-barrier gas sensor*, H. GEISTLINGER, Sensors and Actuators B 7 (1992) 619-625
- [6] *Chemisorption effects on the thin-film conductivity*, H. GEISTLINGER, Surface Science 277 (1992) 429-441
- [7] *Semi-klassisches Modell und phänomenologische Elektronentheorie der Chemisorption halbleitender Metalloxid-Dünnschichten*, H. GEISTLINGER, Habilitationsschrift, Juli 1997
- [8] *Physical chemistry of surfaces*, A.W. ADAMSON, John Wiley & Sons, New York 1982
- [9] *Low power gas detection with FET sensors*, I. EISELE, T. DOLL, M. BURGMAYER, Sensors and Actuators B 78 (2001) 19-25
- [10] *Surface photovoltage phenomena: theory, experiment and applications*, LEEOR KRONIK, YORAM SHAPIRA, Surface Science Reports 37 (1999) 1-206
- [11] A.H. MARSHAK, IEEE Transaction of Electron Devices 36 (1989) 1764
- [12] W. MÖNCH IN: R. VANSELOW(HRSG), R. HOWE(HRSG), *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*, V, Vol 35
- [13] *Sensortechnik - Handbuch für Praxis und Wissenschaft*, H.-R. TRÄNKLER, E. OBERMEIER, Springer-Verlag, Berlin 1998
- [14] *Chemical Sensor Technology* A. CHIBA, S. YAMAUCHI (HRSG), Vol. 4, S. 1, Kodansha, Tokio 1991

- [15] *Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors*, D.E. WILLIAMS, Sensors and Actuators B 57 (1999) 1-16
- [16] *Material properties and the influence of metallic catalysts at the surface of highly dense SnO₂-films*, J. WÖLLENSTEIN, H. BÖTTNER, M. JAEGLER, W.J. BECKER, E. WAGNER, Sensors and Actuators B 70 (1-2) (2000) 196-208
- [17] *Preparation, morphology and gas-sensing behavior of Cr_{2-x}Ti_xO_{3+z} thin films on standard silicon wafers*, J. WÖLLENSTEIN, G. PLESCHER, G. KÜHNER, H. BÖTTNER, D. NIEMEYER, D.E. WILLIAMS, IEEE Sensors Journal, Vol. 2, No. 5, Oct. 2002, 403-408
- [18] *Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrates for operation at low temperatures*, J. WÖLLENSTEIN, M. BURGMAIR, G. PLESCHER, T. SULIMA, J. HILDENBRAND, H. BÖTTNER, I. EISELE, Proc. of 9th International Meeting on Chemical Sensors IMCS 2002 in Boston (USA), wird veröffentlicht in Sensors and Actuators B
- [19] Bedienungshandbuch für den Kalibriergasgenerator CG15L der Firma PEAK SCIENTIFIC 1998
- [20] *Piezoelectric driven Kelvin probe for contact potential difference measurements*, K. BESOCKE, S. BERGER, Review of Scientific Instruments 47(7)(1976) 840-842
- [21] *Diamond-like films as a protecting insulator for gas-detecting suspended-gate field effect transistors*, H. LORENZ, J. LECHNER, I. EISELE, Surface and Coatings Technology, 47 (1991) 746-753
- [22] *Physics of Semiconductor Devices*, S.M. SZE, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York (1981)
- [23] *Lord Kelvin*, W. THOMSON, Phil. Mag. 46 (1898) 82
- [24] I.F. PATAI, M.A. POMERANTZ, J. Franklin Inst. 252 (1951) 239
- [25] N.A. SURPLICE, R.J. D'ARCY, J. Phys. E: Sci. Instrum. 3 (1970) 377
- [26] V.K. AGARWAL, Physics Today 41, No. 6 (1988) 40
- [27] *Sensors, a comprehensive survey*, Vol.2: Chemical and biochemical sensors part 1, Herausgeber: W. GÖPEL, J. HESSE, J.N. ZEMEL, VCH-Verlag, Weinheim, 1991
- [28] *Sensors Update*, H. BALTES, W. GÖPEL, J. HESSE, Vol. 1, VCH-Verlag, Weinheim, 1996
- [29] *Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen*, in: *Studies in surface science and catalysis*, GRIGORIJ I. GOLODEC, Vol. 15, Elsevier-Verlag, Amsterdam 1983
- [30] *Conductance, work function and catalytic activity of SnO₂-based gas sensors*, K.D. SCHIERBAUM, R. KOWALKOWSKI, U. WEIMAR, W. GÖPEL, Sensors and Actuators 3(1991) 205-214

- [31] *SnO₂ sensors: current status and future prospects*, W. GÖPEL, K.D. SCHIERBAUM, Sensors and Actuators b 26-27 (1995) 1-12
- [32] *Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors*, N. BARSAN, U. WEIMAR, Journal of Electroceramics, 7 (2001) 143-167
- [33] *Low temperature NO₂ sensitivity of nano-particulate SnO₂ film for work function sensors*, A. KARTHIGEYAN, R.P. GUPTA, K. SCHARNAGL, M. BURGMAIR, M. ZIMMER, S.K. SHARMA, I. EISELE, Sensors and Actuators B 78 (2001) 69-72
- [34] *Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys*, LANDOLT, BÖRNSTEIN in Landolt-Börnstein, New Series IV / 5 I, Springer-Verlag Berlin 1984
- [35] *Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds III*, LANDOLT, BÖRNSTEIN in Landolt-Börnstein, New Series III, Vol 17g, Springer-Verlag Berlin 1984
- [36] *Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II*, LANDOLT, BÖRNSTEIN in Landolt-Börnstein, New Series III, Vol 17f, Springer-Verlag Berlin 1983
- [37] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, GMELIN, im Band Kobalt Teil A2, 8. Auflage, Springer-Verlag Berlin 1974
- [38] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, GMELIN, im Band Indium, 8. Auflage, Springer-Verlag Berlin 1972
- [39] *Modellbildung für die Chemisorption an halbleitenden Metalloxidschichten*, R. WINTER, Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2001
- [40] *Water chemistry at the SnO₂(110) surface: the role of inter-molecular interactions and surface geometry*, P.J.D. LINDAN, Chem. Phys. Letters 328 (2000) 325-329
- [41] *The oxide handbook*, G.V. SAMSONOW, Plenum Publishing, New York 1973
- [42] *Stöchiometrieuntersuchungen von Schichtsystemen für die Nanoelektronik*, P. BIERINGER, Dissertation, Universität der Bundeswehr München 2000
- [43] *Photoemission study of In₂O₃ thin films on NiIn(0001): Valence bands and indium 4d levels of a model for ITO*, R.I.R. BLYTH, F.P. NETZER, M.G. RAMSEY, Surface Science 465 (2000) 120-126
- [44] *Electron trapping center and SnO₂-doping mechanism of indium tin oxide*, T. OMATA, H. FUJIWARA, S. OTSUKA-YAO-MATSURO, N. ONO, Appl. Phys. A 71 (2000) 609-614
- [45] *Optimized indium tin oxide contact for organic light emitting diode applications*, F. ZHU, K. ZHANG, E. GUENHTER, C.S. JIN, Thin Solid Films 363 (2000) 314-317
- [46] *Transparent Conducting Oxides*, MRS Bulletin Vol 25, No 8 (2000)

- [47] *Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at low processing temperature*, K. ZHANG, F. ZHU, C.H.A. HUAN, A.T.S. WEE, *Thin Solid Films* 376 (2000) 255-263
- [48] *Jahresbericht 2001 des Fraunhofer-Instituts für Schicht- und Oberflächentechnik (IST)*, G. BRÄUER, Braunschweig
- [49] *Structural and Optical Characterisation of Si/Si_{1-x}Ge_x Multiple Quantum Wells*, T.P. SIDIKI, Dissertation, Bergische Universität-GH-Wuppertal 2001
- [50] *Electrical and optical properties of reactively evaporated indium tin oxide (ITO) films - dependence on substrate temperature and tin concentration*, N. BALASUBRAMANIAN, A. SUBRAHMANYAM, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22 (1989) 206-209
- [51] *Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium-tin-oxide thin films*, H. MORIKAWA, M. FUJITA, *Thin Solid Films* 359 (2000) 61-67
- [52] *Work function changes and surface chemistry of oxygen, hydrogen, and carbon on indium tin oxide*, J.A. CHANEY, P.E. PEHRSSON, *Applied Surface Science* 180 (2001) 214-226
- [53] *Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronic Devices*, S.A. BASHAR, Thesis, University of London 1998
- [54] *Effects of post-annealing on the structure and properties of Al-doped zinc oxide films*, J.F. CHANG, W.C. LIN, M.H. HON, *Applied Surface Science* 183 (2001) 18-25
- [55] *A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases*, F. NÜESCH, L.J. ROTHBERG, E.W. FORSYTHE, Q. TOAN LE, Y. GAO, *Applied Physics Letters*, Vol. 74, No. 6 (1999) 880-882
- [56] *Structural, optical and electrical properties of indium tin oxide films with corundum structure fabricated by a sol-gel route based on solvothermal reactions*, D. YU, W. YU, D. WANG, Y. QIAN, *Thin Solid Films* 419 (2002) 166-172
- [57] *Deposition and characterization of ITO films produced by laser ablation at 355 nm*, E. HOLMELUND, B. THESTRUP, J. SCHOU, N.B. LARSEN, M.M. NIELSEN, E. JOHNSON, S. TOUGAARD, *Appl. Phys. A Materials Science & Processing* Vol 74, Issue 2 (2002) 147-152
- [58] *Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements*, RICHARD E. HONIG (Hrsg), DEAN A. KRAMER (Hrsg), *RCA Review* 30 (1969) 285-305
- [59] *New Suspended Gate FET Technology for Physical Deposition of Chemically Sensitive Layers*, H. LORENZ, M. PESCHKE, H. RIESS, J. JANATA, I. EISELE, *Sensors and Actuators A* 21-23 (1990) 1023
- [60] *The capacitively controlled field effect transistor (CCFET) as a new low power gas sensor*, Z. GERGINTSCHEW, P. KORNETZKY, D. SCHIPANSKI, *Sensors and Actuators B* 35-36 (1996) 285-289

- [61] Patentschrift CCFET: DE 4333875 C2
- [62] *Adsorption induced gas transport phenomena in narrow channels recorded with work function detectors*, B. FLIETNER, T. DOLL, J. LECHNER, I. EISELE, J. Vac. Sci. Tec. A 14(2) (1996) 278-285
- [63] *Integrierte Optoelektronik: Wellenleiteroptik, Photonik, Halbleiter*, K.J. EBELING, Springer-Verlag, Berlin 1989
- [64] *Grundlagen der Optoelektronik*, OTGER NEUFANG, AT-Verlag Aarau, 1982
- [65] *Global market and technology trends on coated glass for architectural, automotive and display applications*, H. OHSAKI, Y. KOKUBU, Thin Solid Films 351 (1999) 1-7
- [66] *Gassensoren auf der Basis von Feldeffekttransistoren mit Heteropolysiloxanschichten*, S. DROST, Dissertation, Technische Universität München (1991)
- [67] *Optical field effect transistor with an indium tin oxide gate electrode*, J.B. FODJE, D. MUKHERJEE, C.A. HOGARTH, SPIE Proceedings series, 2877 (1996) 36-41
- [68] *Realisation of optically transparent gate field effect transistors (TEGFETs)*, A.H. KHALI, A.A. REZAZADEH, Colloquium on optical control of microwave circuits, IEE colloquium digest 21 (1996)
- [69] *Physik*, C. GERTHSEN, H.O. KNESER, H. VOGEL, Springer-Verlag, Berlin (1989)
- [70] *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie*, Teil I: Beschichtungen von Oberflächen, Reihe: WFT Werkstoff-Forschung und -Technik, Bd. 5, R.A. HAEFER, Springer-Verlag, Berlin (1987)
- [71] *Flip-chip mounting of hybrid FET gas sensors with air gap*, A. FUCHS, T. DOLL, I. EISELE, Proceedings of Micro Systems Technology Conference (1998), Potsdam (Germany)
- [72] *Optoelektronik II*, G. WINSTEL, C. WEYRICH, Springer-Verlag, Berlin (1986)
- [73] *CMOS active pixel image sensors for highly integrated imaging systems*, S.K. MENDIS, S.E. KEMENY, R.C. GEE, B. PAIN, C.O. STALLER, Q. KIM, E.R. FOSSUM., IEEE Journal of Solid-State Circuits, 32(2) (1997) 187-197
- [74] *Integrierte CMOS-Kamerasysteme für die 2-dimensionale Bildsensorik* R. HAUSCHILD, Dissertation, Universität Duisburg, 1999
- [75] *A CMOS linear image sensor array with on-chip signal processing*, M. SCHANZ, W. BROCKHERDE, B.J. HOSTICKA, R. KLINKE, Proceedings of the 21st European Solid-State Circuits Conference, September 1995, 242-245
- [76] *Smart CMOS image sensor arrays*, M. SCHANZ, W. BROCKHERDE, R. HAUSCHILD, B.J. HOSTICKA, M. SCHWARZ, IEEE Transactions on Electron Devices, 44(10) (1997) 1699-1705

- [77] *The influence of surface oxidation on the pH-sensing properties of silicon nitride*, T. MIKOLAJICK, R. KÜHNHOLD, R. SCHNUPP, H. RYSSEL, Sensors and Actuators B 58 (1999) 450-455
- [78] *Operation of chemically sensitive field effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface*, L. BOUSSE, N.F. DE ROOIJ, P. BERGVELD, IEEE Trans Electron Devices ED-30 (1983) 1263-1270
- [79] *Ultraclean surface Processing of silicon Wafers, Secrets of VLSI Manufacturing*, TAKESHI HATTORI (ED.), Springer-Verlag, Berlin 1998
- [80] *Low-Power Halbleiter-Gassensoren auf Metalloxidbasis*, M. BÖGNER, Dissertation, Universität der Bundeswehr München 1998
- [81] *Electrical field impact on the gas adsorptivity of thin metal oxide films*, M. BÖGNER, A. FUCHS, K. SCHARNAGL, R. WINTER, T. DOLL, I. EISELE, Appl. Phys. Letters 73 No.17 (1998) 2524-2526
- [82] *CRC Handbook of chemistry and physics 1913-1995*, D.R. LIDE (Ed.), 75. edition, CRC Press, London (1994)
- [83] *Field-effect-induced gas sensitivity changes in metal oxides*, W. HELLMICH, G. MÜLLER, CH. BOSCH-V. BRAUNMÜHL, T. DOLL, I. EISELE, Sensors and Actuators B 43 (1997) 132-139
- [84] *Effects of the external electric field from a substrate on Cl₂ gas adsorption on SnO₂ thin films*, Y.N. KUNISHIMA, M. MIYAYAMA, Appl. Phys. Lett. 69 No. 5 (1996) 632-634
- [85] *Chemisorption of oxygen on zinc oxide, effect of a DC electric field*, S.A. HOENIG, J.R. LANE, Surface Science 11 (1968) 163-174
- [86] *Elektric field-induced adsorption/desorption of oxygen on a Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al capacitor*, C.K. KIM, W.P. KANG, Y.H. KIM, N.I. CHO, Jap. J. Appl. Phys. Part 2: Letters, Vol 37, 2B (1998) 255-257
- [87] *Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements*, P. BERGVELD, IEEE Trans. Biomed. Eng. BME-17 (1970) 70-71
- [88] *The pH-sensing properties of tantalum pentoxide films fabricated by metal organic low pressure chemical vapor deposition*, T. MIKOLAJICK, R. KÜHNHOLD, H. RYSSEL, Sensors and Actuators B 44 (1997) 262-267
- [89] *Comparison of the hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH-sensing insulators*, L. BOUSSE, S. MOSTARSHED, B. VAN DER SCHOOT, N.F. DE ROOIJ, Sensors and Actuators B 17 (1994) 157-164
- [90] *Ion-sensing devices with silicon nitride and borosilicate glass insulators*, D.L. HARAME, L.J. BOUSSE, J.D. SHOTT, J.D. MEINDL, IEEE Trans. Electr. Dev. ED-34 (1987) 1700-1706
- [91] *Hysteresis in Al₂O₃-gate ISFETs*, L. BOUSSE, H.H. VAN DER VLEKKERT, N.F. DE ROOIJ, Sensors and Actuators B 2 (1990) 103-110

- [92] *The role of buried OH site in the response mechanism of inorganic-gate pH sensitive ISFETs*, L. BOUSSE, P. BERGVELD, Sensors and Actuators, 6 (1984) 65-78
- [93] *A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters*, R.E.G. VAN HAL, J.C.T. EIJKEL, P. BERGVELD, Sensors and Actuators B 24-25 (1995) 201-205
- [94] *Thirty years of ISFETOLOGY: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years* P. BERGVELD Sensors and Actuators B 88 (2003) 1-20
- [95] *Co₃O₄-based isobutene sensor operating at low temperatures*, S.-D. CHOI, B.-K. MIN, Sensors and Actuators B77 1-2 (2001) 330-334
- [96] *Work function gas sensors - reference layers and signal analysis*, T. DOLL, K. SCHARNAGL, R. WINTER, M. BÖGNER, I. EISELE, B. OSTRIK, M. SCHÖNING, Proc. 12th European Conference on Solid-State Transducers, Southampton (UK), Sept. 1998
- [97] B. FLIETNER, T. DOLL, J. LECHNER, M. LEU, Sensors and Actuators B 22 (1994) 109
- [98] *Dipole and charge transfer contributions to work function change of semiconducting thin films; experiment and theory*, H. GEISTLINGER, I. EISELE, B. FLIETNER, R. WINTER, Sensors and Actuators B 34 (1996) 499-505
- [99] *TiN in work function type sensors: A stable ammonia sensitive material for room temperature operation with low humidity cross sensitivity*, B. OSTRIK, R. POHLE, M. FLEISCHER, H. MEIXNER, Sensors and Actuators B 68 (1-3) (2000) 234-239
- [100] *New gas sensing properties of high T_C cuprates*, R. GUPTA, Z. GERGINTSCHEW, D. SCHIPANSKI, P. VYAS, Sensors and Actuators B 56 (1999) 65-72

Publikationen

- *Iridium oxide as low temperature NO₂ sensitive material for work function based gas sensors*, A. KARTHIGEYAN, R.P. GUPTA, K. SCHARNAGL, M. BURGMAIR, M. ZIMMER, T. SULIMA, R. VENKATARAJ, S.K. SHARMA, I. EISELE, Proceedings of International Workshop on Materials and Technologies for Chemical Sensors, Sept. 2001, Brescia; Italy
- *Influence of oxidation temperature, film thickness and substrate on NO₂ sensing of SnO₂ ultra thin films*, A. KARTHIGEYAN, R.P. GUPTA, M. BURGMAIR, S.K. SHARMA, I. EISELE, Sensors and Actuators B 87 (2002) 321-330
- *A room temperature HSGFET ammonia sensor based on iridium oxide thin film*, A. KARTHIGEYAN, R.P. GUPTA, K. SCHARNAGL, M. BURGMAIR, S.K. SHARMA, I. EISELE, Sensors and Actuators B 85 (2002) 145-153
- *Gold and platinum as ozone sensitive layer in work-function gas sensors*, M. ZIMMER, M. BURGMAIR, K. SCHARNAGL, A. KARTHIGEYAN, T. DOLL, I. EISELE, Sensors and Actuators B 80 (2001) 174-178
- *Low temperature hydrogen detection at high concentrations: comparison of platinum and iridium*, K. SCHARNAGL, A. KARTHIGEYAN, M. BURGMAIR, M. ZIMMER, T. DOLL, I. EISELE, Sensors and Actuators B 80 (2001) 163-168
- *Low temperature NO₂ sensitivity of nano-particulate SnO₂ film for work function sensors*, A. KARTHIGEYAN, R.P. GUPTA, K. SCHARNAGL, M. BURGMAIR, M. ZIMMER, S.K. SHARMA, I. EISELE, Sensors and Actuators B 78 (2001) 69-72
- *Hydrogen detection at high concentrations with stabilised palladium*, K. SCHARNAGL, M. ERIKSSON, A. KARTHIGEYAN, M. BURGMAIR, M. ZIMMER, I. EISELE, Sensors and Actuators B 78 (2001) 138-143
- *Low power gas detection with FET sensors*, I. EISELE, T. DOLL, M. BURGMAIR, Sensors and Actuators B 78 (2001) 19-25
- *Work function based field effect devices for gas sensing*, I. EISELE, M. BURGMAIR, Proceedings of COMMAD 2000, Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices in Bundoora (Victoria: Australia) 6th to 8th Dec. 2000, Page(s): 285 -291

- *Contribution of the gate insulator surface to work function measurements with a gas sensitive FET*, M. BURGMAIR, I. EISELE, Proceedings of 1st IEEE Sensors, 2002, Vol 1, 439-442
- *Light enhanced NO₂ gas sensing with tin oxide at room temperature*, K. ANOTHAINART, M. BURGMAIR, A. KARTHIGEYAN, M. ZIMMER, I. EISELE, Proceedings of 9th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS) July 7-10 (2002) in Boston (USA), to be published in Sensors and Actuators B
- *Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures*, J. WÖLLENSTEIN, M. BURGMAIR, G. PLESCHER, T. SULIMA, J. HILDENBRAND, H. BÖTTNER, I. EISELE, Proceedings of 9th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS) July 7-10 (2002) in Boston (USA), Sensors and Actuators B 7028 (2003) 1-7
- *Ti-substituted chromium oxide in work function type sensors: Ammonia detection at room temperature with low humidity cross sensitivity*, M. BURGMAIR, J. WÖLLENSTEIN, H. BÖTTNER, A. KARTHIGEYAN, K. ANOTHAINART, I. EISELE, Proceedings of International Workshop on Materials and Technologies for Chemical Sensors (MATCHEMS), Sept. 2001, Brescia (Italy)
- *Humidity and temperature compensation in work function gas sensor FETs*, M. BURGMAIR, M. ZIMMER, I. EISELE, Proceedings of 9th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS) July 7-10 (2002) in Boston (USA), Sensors and Actuators B 7054 (2003) 1-5
- *Field effect transducers for work function gas measurements: Device improvements and comparison of performance*, M. BURGMAIR, M. ZIMMER, I. EISELE, Proceedings of Eurosensors XVI, September 15-18, 2002 in Prague (Czech Republic), to be published in Sensors and Actuators B

Danksagung

Ich danke Herrn *Prof. Dr. Ignaz Eisele* für die Überlassung des interessanten Dissertationsthemas, für die großartige Unterstützung und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen. Angesichts des interdisziplinären Charakters habe ich die vielfältigen Herausforderungen aus Halbleiter- und Oberflächen-Physik, Optik, Sensorik, Chemie und Elektronik mit Vergnügen angenommen.

Mein besonderer Dank gilt der Firma SIEMENS AG, Bereich Corporate Technology CT in München — namentlich Herrn *Prof. Dr. Hans Meixner* — für die Möglichkeit der Zusammenarbeit und für die finanzielle Unterstützung. Ferner danke ich Herrn *Dr. habil. Maximilian Fleischer*, Frau *Dr. Elfriede Simon* und Herrn *Dr. Roland Pohle* (SIEMENS AG CT) für die vertrauensvolle und ergiebige Kooperation in zahlreichen gemeinsamen Projekten.

Herrn *Prof. Dr. Hermann Baumgärtner* vom Lehrstuhl für Experimentalphysik verdanke ich viele Ideen aus zahlreichen Diskussionen.

Meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe „Gassensorik mit Feldeffekt-Transistoren“ — namentlich *Martin Zimmer*, *Dr. Klaus Scharnagl*, *Thorsten Knittel*, *Kwanchai Anothainart* und *Dr. Kharthigeyan Anamalai* — bin ich zu besonderem Dank verpflichtet. Ein jeder hat beigetragen den GasFET zu einem Gassensor-System mit großer Zukunft machen, sei es durch Evaluierung gassensitiver Schichten, durch Weiterentwicklung des FETs selbst oder durch Optimierung der Peripherie-Elektronik.

Jürgen Wöllenstein vom IPM der FRAUNHOFER GESELLSCHAFT in Freiburg ein großes Dankeschön für die enge und unkomplizierte Zusammenarbeit beim Material-Screening, Messen und Publizieren.

Herrn *Dr. Peter Bieringer* sei gedankt für die kritische Durchsicht und Korrektur der Dissertationsschrift und Herrn *Dr. Florian Kaesen* und seiner Frau *Sonja* für viele interessante Diskussionen beim entspannenden After-work-climbing mit anschließender großzügigen Verköstigung.

Ohne die tatkräftige und kompetente Mithilfe aus Werkstatt und Reinraum durch *Peter Sitter*, *Walter Funke*, *Michael Meyer*, *Hans Bergauer* und *Andreas Rippler* hätte vieles nicht realisiert werden können. Auch Ihnen gilt mein Dank. Hervorgehoben werden muss *Hans Messarosch*, ohne dessen langjährige Expertise an der MBE manch Chaos entstehen würde, der mir viele wertvolle Tipps bei meiner Arbeit an der Oldie gegeben hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei Frau *Elena Grüner* und Frau *Karin Bächle* für

ihre unermüdliche Hilfe bei der Bewältigung des Institutsalltags. Nicht zuletzt dank *Peter Ciecierski* wurde manch hohe bürokratische Hürde „durchtunnelbar“.

Schließlich gebührt natürlich all meinen Kollegen und Kolleginnen *Gunter Freitag, Torsten Sulima, Tanja Stimpl, Stefan Sedlmair, Carolin Tolksdorf, Toni Bayerstadler, Alexandra Ludstek, Vanessa Capodieci, Dr. Jörg Schulze, Dr. Florian Wiest, Dr. Christoph Fink* und *Dr. Ronny Winter* großer Dank. Ihrer Unterstützung konnte ich mir stets sicher sein. Nicht zuletzt die gemeinsamen Mittagsseminare mit ihrem breiten Diskussionspektrum waren eine Bereicherung, an die ich mich gerne erinnern werde.

Allen ein herzliches Dankeschön für die schöne Zeit am Institut. Ich wünsche allen einen erfolgreichen Fortgang ihrer Arbeit und für die Zukunft alles Gute.