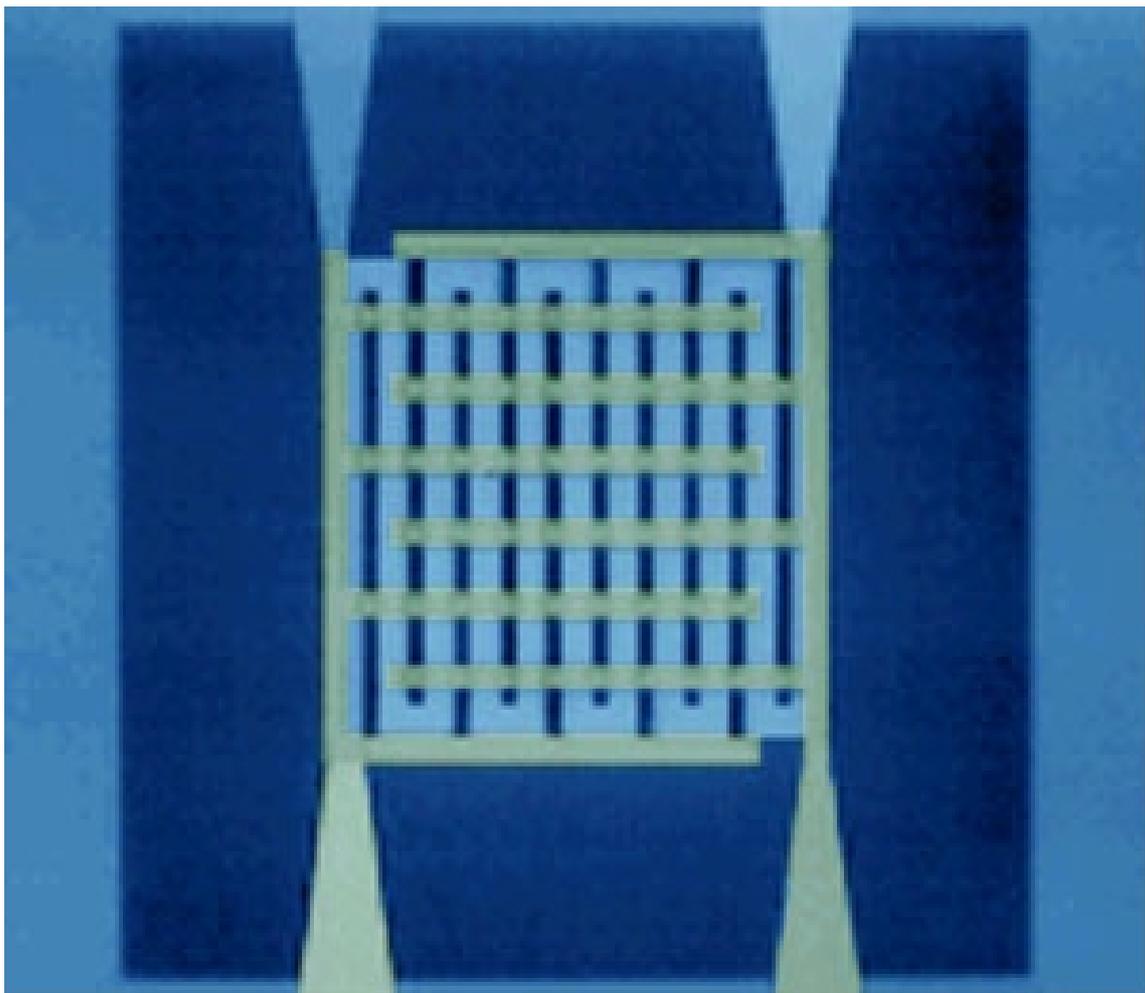


Andreas Krauß

---

# **Hall-Effekt-Messungen an nanokristallinem Sensormaterial und applikationsspezifische Sensorentwicklung**



Das Titelbild zeigt eine lichtmikroskopische Falschfarbenaufnahme der Membran eines unbeschichteten Sensorsubstrates mit Interdigitalstrukturelektroden und mäanderförmigem Heizer

Hall-Effekt-Messungen an  
nanokristallinem Sensormaterial und  
applikationsspezifische Sensorentwicklung

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von

Andreas Krauß

Tag der mündlichen Prüfung	26.07.2001
Dekan	Prof. Dr. H. Probst
1. Berichterstatter	Prof. Dr. C. Ziegler
2. Berichterstatter	Prof. Dr. G. Gauglitz

## Abkürzungen

AC	Wechselspannung
A/D	Analog/Digital
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
avi	Audio Video Interleaved (Dateierweiterung)
Codec	Compressor/Decompressor
DC	Gleichspannung
DIL	Dual In Line
DIN	Deutsche Industrienorm
DMM	Digitalmultimeter
DOS	Disc Operating System® Fa. Microsoft
EC	Ethylcellulose
EMV	elektromagnetische Verträglichkeit, für die in dieser Arbeit konstruierten und verwendeten Bauteile und Baugruppen sind insbesondere die Richtlinien 89/336/EWG, 72/245/EWG (Kfz-Richtlinie) und 73/23/EWG (Niederspannungs-Richtlinie) von Bedeutung
EN	Europäische Richtlinie
Fa.	Firma
FFT	Fast Fourier Transformation
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatographiesystem mit Massenspektrometer als Detektor
IEC	International Electrotechnical Commission
Inst	Institut
IR	Infrarot
Kfz	Kraftfahrzeug
LED	Light Emitting Diode
LCD	Liquid Crystal Display
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapour Deposition
MOX	Metalloxid
MPEG	Moving Picture Experts Group
OP	Operationsverstärker
PC	Personal Computer
PCM	Pulse Code Modulation
PCMCIA	Personal Computer Memory Card International Association
PCPMS	Poly(cyanopropyl)methylsiloxan
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEUT	Polyetherurethan
ppm	parts per million, gemessen in Masseneinheiten
ppmv	parts per million, gemessen in Volumeneinheiten
QMB	Quartz Microbalance, Schwingquarzsensoren
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
<RET>	Return (Zeilenwechsel)
RF	RadioFrequency
r.F. / r.h.	relative Feuchte bzw. "relative humidity", relative Luftfeuchte, sofern nicht anders erwähnt, bezogen auf Raumtemperatur (etwa 25°C)
RIE	Reactive Ion Etching
RISC	Reduced Single Cycle Instruction Set
SCSI	Small Computer Standard Interface
SE30	Polydimethylsiloxan
SLm	Standard Liter pro Minute
SMD	Surface Mounted Device
SPI	Serial Protocol Interface
<TAB>	Tabulator
VGA	Video Graphics Adapter
vol%	Anteil in volumetrischen Einheiten
W	Watt
WS	Wintersemester

<b>1. Einleitung/Motivation</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Hall-Effekt-Messungen und Verbesserung von Gassensoren</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Zinndioxidsensoren und die Anwendung im Automobil</b>	<b>3</b>
<b>2. Untersuchungen an nanokristallinem Sensormaterial mit Hall-Effekt-Messungen</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Theorie des Hall-Effektes</b>	<b>7</b>
2.1.1. Hall-Effekt an homogenen Materialien	7
2.1.2. Hall-Effekt an polykristallinem Materialien	9
<b>2.2. Nanokristallines Zinndioxid als Halbleitermaterial</b>	<b>18</b>
<b>2.3. Ergebnisse anderer Autoren</b>	<b>23</b>
<b>3. Experimentelles</b>	<b>26</b>
<b>3.1. Aufbau des Hall-Meßplatzes</b>	<b>26</b>
<b>3.1.1. Aufbau der Hall-Sonde</b>	<b>28</b>
3.1.1.1. Hall-Sondensubstrat	28
3.1.1.2. Aufbau der Substratheizung	29
3.1.1.3. Geometrischer Korrekturfaktor	31
<b>3.1.2. Herstellung der sensitiven Materialien</b>	<b>32</b>
<b>3.1.3. Aufbau der Meßelektronik für kleine Winkelgeschwindigkeit</b>	<b>33</b>
<b>3.1.4. Aufbau der Meßelektronik für höhere Winkelgeschwindigkeit</b>	<b>41</b>
<b>3.2. Entwicklung mikrostrukturierter Zinndioxidsensoren mit nanokristallinem Sensormaterial</b>	<b>43</b>
<b>3.2.1. Aufbau der Sensoren</b>	<b>43</b>
3.2.1.1. Nachbearbeitung und Montage der Substrate	48
3.2.1.2. Simulationsrechnungen für die Temperaturverteilung	50
<b>3.2.2. Verwendete Verfahren zur Charakterisierung der Sensoren</b>	<b>51</b>
3.2.2.1. Vorbereitende Arbeiten	51
3.2.2.2. Raster-Elektronen-Mikroskopie	51
3.2.2.3. Optische Oberflächenanalyse	52
3.2.2.4. Mechanische Oberflächenanalyse „ $\alpha$ -stepper“	53
3.2.2.5. Thermische und elektrische Charakterisierung	54
3.2.2.6. Lichtmikroskopische Auswertung	55
<b>3.2.3. Aufbau der Meßelektronik</b>	<b>55</b>
<b>3.3. Anwendung der Sensoren im Kfz zur Luftklappensteuerung</b>	<b>57</b>
<b>3.3.1. Meßaufbauten</b>	<b>57</b>
3.3.1.1. Grundaufbau des modularen Systems	57
3.3.1.2. Pump- und Spannungsversorgungsmodul	57

3.3.1.3.	Feuchte-, Temperatur-, CO- und NO <sub>2</sub> - Sensormodul	58
3.3.1.4.	Zinndioxidsensormodul (MOX-Modul)	62
3.3.1.5.	Quarzsensormodul	68
3.3.1.6.	Miniaturisiertes System	74
<b>3.3.2.</b>	<b>Meßfahrten/Meßprotokoll</b>	<b>79</b>
<b>3.3.3.</b>	<b>Aufbau der Datenerfassung</b>	<b>82</b>
<b>3.3.4.</b>	<b>Datenvorverarbeitung</b>	<b>85</b>
<b>3.3.5.</b>	<b>Datenauswertungsverfahren</b>	<b>87</b>
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>93</b>
<b>4.1.</b>	<b><i>Hall-Effekt-Messungen</i></b>	<b>93</b>
4.1.1.	Thermische Charakterisierung der Substrate	93
4.1.2.	Ergebnisse der Hall-Effekt-Messungen	94
<b>4.2.</b>	<b><i>Messung der mikrostrukturierten Gassensoren</i></b>	<b>103</b>
4.2.1.	Mechanische Charakterisierung der Substrate	103
4.2.2.	Thermische Charakterisierung der Substrate	105
4.2.3.	Elektrische Charakterisierung der Substrate	111
4.2.4.	Charakterisierung der beschichteten Sensoren	111
4.2.5.	Messungen unter Gasbeaufschlagung	119
<b>4.3.</b>	<b><i>Fahrtmessungen</i></b>	<b>123</b>
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung/Ausblick</b>	<b>135</b>
<b>5.1.</b>	<b><i>Hall-Effekt-Messungen</i></b>	<b>135</b>
<b>5.2.</b>	<b><i>Mikrostrukturierte Gassensoren</i></b>	<b>135</b>
<b>5.3.</b>	<b><i>Einsatz der Sensoren zur Lüfterklappensteuerung</i></b>	<b>136</b>
<b>6.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>138</b>
<b>7.</b>	<b>Anhang</b>	<b>155</b>
<b>7.1.</b>	<b><i>Aufbau der verwendeten Gasmischanlage</i></b>	<b>155</b>

## 1. Einleitung

Zinndioxidensoren sind weitverbreitete chemische Gassensoren, die sich aufgrund ihrer positiven Eigenschaften und hohen Empfindlichkeit in zahlreichen Bereichen einsetzen lassen. Viele Anwendungen ergeben sich insbesondere dort, wo Verfahren der klassischen analytischen Chemie oder davon abgeleitete Sensoren, z. B. Infrarot-Sensor-Systeme, aus Kostengründen nicht eingesetzt werden können. So werden Zinndioxidensoren eingesetzt zur Überwachung von Lecks in Flüssiggasanlagen, zur Kohlenmonoxid-detektion bei Abgasen aus Heizanlagen, zur Luftqualitätskontrolle oder zur Qualitätskontrolle unterschiedlichster Materialien in Multisensorsystemen, sogenannten „elektronischen Nasen“ /*goe 91*/.

Die vorliegende Arbeit verfolgt zwei Zielsetzungen: Unter einem materialwissenschaftlichen Aspekt wurden Hall-Untersuchungen an nanokristallinem Sensormaterial durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Hall-Effekt-Meßplatz aufgebaut, der die Messung der Proben unter Bedingungen erlaubt, wie sie im Betrieb des Sensors auftreten.

Zum anderen wurde ein applikationsorientierter Aspekt verfolgt. Es wurden im Rahmen eines von der Europäischen Union geförderten Industrieprojektes /*cec 95*/ mikrostrukturierte Sensoren für die Beschichtung mit sensitivem Zinndioxidmaterial entwickelt. Mit diesen Sensoren wurde ein für die Anwendung im Automobil entwickeltes Multisensorsystem gemäß Abbildung 1 aufgebaut, das eine on-line Überwachung der Außenluftqualität erlaubt und eine automatische Steuerung der Umluftklappe durchführen kann. Es wurden reale Meßfahrten durchgeführt, und es wurden unterschiedliche Algorithmen für eine on-line Auswertung der Sensorsignale getestet.

### **1.1 Hall-Effekt-Messungen und Verbesserung von Gassensoren**

Die Verbesserung der Qualität aller chemischen Gassensoren führt über die drei „S-Größen“:

- Die Sensitivität gibt die Empfindlichkeit des Sensors auf einen bestimmten Analyt bei einer bestimmten Konzentration an.
- Die Selektivität ist bestimmt vom Verhältnis der Sensitivität auf einen Zielanalyt und der unerwünschten Sensitivität für Störkomponenten; prominentestes Beispiel ist hier die Luftfeuchtigkeit. Die bei vielen chemischen Gassensoren recht hohe Querempfindlichkeit auf viele Analyten ist ein wesentlicher Unterschied zu Sensoren für physikalische Größen z. B. für den Druck. Diese sind bereits ohne nachgeschaltete Kompensation oder Linearisierung fast völlig unabhängig von anderen „Stör“- Größen wie Temperatur, Beschleunigung etc.

- In die Stabilität gehen insbesondere Memory- und Alterungseffekte der chemischen Gassensoren mit ein, sowie äußere Einflüsse, wie z. B. Temperaturschwankungen.

Bei Zinndioxidsensoren werden in der Regel sehr hohe Empfindlichkeiten erreicht. So kann z. B. eine Konzentration von 100ppb Kohlenmonoxid in Luft problemlos nachgewiesen werden /kap 99/. Liegt aber ein Gasgemisch mit Störkomponenten, z. B. Kohlenwasserstoffen vor, so kann ein selektives Signal auf den Zielanalyten Kohlenmonoxid nur über Temperaturmodulationsverfahren an einem Sensor /hei 96/ oder über die Kombination mehrerer Sensoren jeweils mit nachgeschalteter Datenauswertung und Mustererkennung, wie in Abbildung 1 gezeigt, gewonnen werden. Dabei verschlechtert sich die Nachweisgrenze in der Regel deutlich.

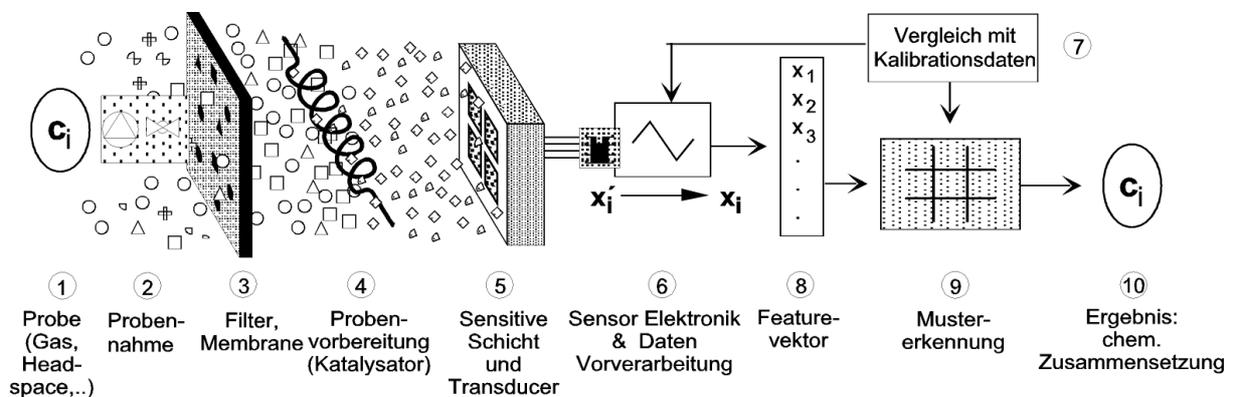


Abbildung 1 Schematischer Aufbau eines Multisensorsystems wie für die Kfz-Messungen verwendet

Eine entscheidende Voraussetzung für die weitere Verbreitung von Zinndioxidsensoren ist die Verbesserung der Selektivität des sensitiven Materials. Im Augenblick bedient man sich zur Steigerung der Selektivität von kommerziellen Produkten zusätzlicher Komponenten, wie vorgeschaltete Filter, für die Adsorption längererkettiger Kohlenwasserstoffe /fig 99/. Dadurch entstehen aber Nachteile durch Verkürzung der Lebensdauer oder durch Filterdurchbrüche bei hohen Konzentrationen /sch 99/. Durch Variation des Materials und der Dotierungen, durch eine Optimierung der Parameter bei der Herstellung des Materials und durch geeignete Wahl der Meß- und Betriebsbedingungen läßt sich bereits eine große Teilselektivität erreichen. Da exakte Modelle für den Funktionsmechanismus fehlen, kann eine Optimierung der sensitiven Beschichtungen und der Sensoren in der Regel nur anhand von Erfahrungswerten und im Schrotschuß-Prinzip erfolgen. Dabei erfolgte in den letzten Jahren die Entwicklung einer schier unüberschaubar großen Anzahl unterschiedlicher Sensoren und Materialien, hergestellt in unterschiedlichen Techniken, beschrieben z. B. bei /sch 98/.

Für die vorliegende Arbeit wurde auf Materialien zurückgegriffen, die am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen entwickelt wurden /kap 97/. Somit konnten eigene Strukturen für die Hall-Effekt-Messungen entwickelt und mit semiindustriellen Verfahren beschichtet werden. Die verwendeten Materialien zeigen außerordentlich hohe Empfindlichkeit und Stabilität /kap 99/. Von anderen Autoren wurden die Materialien bereits mit anderen Methoden, so z. B. mittels Infrarot-Spektroskopie /emi 00/, durch XPS-Spektroskopie /kap 98/ und durch Austrittsarbeitsmessungen /hei 99/ charakterisiert, ebenso wurde das Sensorsignal auf viele Analyten bereits bestimmt. Die verwendeten sensitiven Materialien lassen sich mit großer Reproduzierbarkeit herstellen. Dies ist ein großer Vorteil, unterscheiden sich doch selbst kommerziell erhältliche Sensoren in ihren Eigenschaften von Los zu Los einer Produktion und teilweise sogar innerhalb eines Loses stark /arm 96/, /kra 96/. In Zusammenarbeit mit den Arbeiten anderer Autoren soll diese Arbeit Informationen liefern, die es ermöglichen, die bereits für Modellsubstanzen existierenden Modelle für die Funktionsweise von Zinndioxidensoren /sch 94/ zu verbessern. Außerdem sollen die Untersuchungen an den realen Sensormaterialien zur Übertragung dieser Modelle von der Modellsubstanz auf das reale Material führen, so daß aus der Kenntnis dieser Modelle eine systematische und geplante Verbesserung der Sensoren möglich wird. Kapitel 3.1 beschreibt den Aufbau des verwendeten Hall-Meßplatzes, in Kapitel 4.1 werden Ergebnisse der Hall-Messungen und weiterer gasabhängiger Messungen des sensitiven Materials vorgestellt.

### **1.2 Zinndioxidensoren und die Anwendung im Automobil**

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird dargestellt, wie diese Materialien als Beschichtung mikrostrukturierter Sensoren zum Einsatz für die Bestimmung der Luftqualität im Kfz-Verkehr eingesetzt wurden. In den letzten Jahren steht die Weiterentwicklung von Komponenten im und für das Auto immer mehr unter einem Komfort- und Sicherheitsaspekt. Es findet eine Zusammenfassung unterschiedlicher Funktionskomponenten zu Systemen mit übergreifenden Aufgaben statt. So ist auch die Entwicklung einer Luftqualitätsüberwachungseinheit mit automatisierter Steuerung von Umluft- und Zuluftbetrieb als Teil eines integrierten Klimatisierungs- und Luftmanagementkonzeptes zu sehen. Daraus ergibt sich eine Nachfrage nach preisgünstigen Einzelkomponenten um die Produktionskosten des Systems niedrig zu halten. Angestrebt ist die Ausstattung fast aller Fahrzeuge der Ober- und Mittelklasse mit einer Klimatisierungsautomatik mit integrierter Luftqualitätsüberwachung bereits im ersten Jahrzehnt des 21. Jahrhunderts /mei 99/. Es ergibt

sich für das Gebiet der Europäischen Union damit ein Markt von mehreren Milliarden Euro. Erste Systeme sind in einigen Fahrzeugen der Luxus- und Oberklasse bereits lieferbar /dai 00/, für den Massenmarkt sind jedoch viele Systeme noch zu aufwendig oder nicht zuverlässig genug. Eine funktionsfähige Luftqualitätsüberwachung für das Automobil hat zwei Aufgaben: Sie kann zur Verminderung der Schadstoffkonzentrationen im Auto etwa bei Tunnelfahrten, bei sehr dichtem Verkehr oder bei defekten Katalysatoren in weiter vorne fahrenden Autos beitragen. Hier funktioniert in der Regel eine automatische Erkennung besser als die manuelle Steuerung der Umluftklappe durch den Fahrer, weil der wichtigste im Verkehr auftretende Luftschadstoff, Kohlenmonoxid, geruchlos ist. Tabelle 1, Tabelle 2 und Tabelle 3 geben einen Eindruck von wichtigen im Verkehr auftretenden Schadstoffen und zeigen die Notwendigkeit einer Luftqualitätsüberwachung für das Auto.

Komponenten	städtische Hauptverkehrsstraßen	städtische Wohngebiete	ländliche Gebiete
Kohlenmonoxid	6 mg/m <sup>3</sup>	1 mg/m <sup>3</sup>	0,1 mg/m <sup>3</sup>
Stickoxide	120 µg/m <sup>3</sup>	50 µg/m <sup>3</sup>	8 µg/m <sup>3</sup>
Benzol	25 µg/m <sup>3</sup>	8 µg/m <sup>3</sup>	1 µg/m <sup>3</sup>

*Tabelle 1 Typische Schadstoffkonzentrationen im Jahresmittelwert an ausgewählten Standorten von stationären Umweltschadstoffmeßstationen /uba 98/*

Kohlenmonoxid	12-43mg/m <sup>3</sup>	(Mittelwert: 25mg/m <sup>3</sup> )
Stickstoffmonoxid	0,65- 1,6mg/m <sup>3</sup>	(Mittelwert: 1,1mg/m <sup>3</sup> )
Stickstoffdioxid	0,03-0,3mg/m <sup>3</sup>	(Mittelwert: 0,1mg/m <sup>3</sup> )

*Tabelle 2 Schadstoffkonzentrationen im Automobil (Ergebnisse von Stichprobenmessungen in Kraftfahrzeugen) /uba 98/*

Kohlenmonoxid	30ppm	33mg/m <sup>3</sup>
Stickstoffdioxid	5ppm	9 mg/m <sup>3</sup>
Benzol	1ppm	3,2mg/m <sup>3</sup>

*Tabelle 3 Zusammenstellung einiger MAK-Werte (Maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration bei in der Regel täglich achtstündiger Exposition und bei Einhaltung einer durchschnittlichen Wochenarbeitszeit von 40 Stunden) /uwa 99/*

Die zweite Aufgabe einer Luftqualitätsüberwachung ist die Erfassung und Überwachung von Geruchsbelästigungen durch Industrie- oder Dieseldämpfe, Lösungsmittel aus der Scheibenwaschanlage oder Benzin- oder Dieseldämpfe an Tankstellen. Eine Luftqualitätsüberwachung erlaubt die direkte Messung dieser Komponenten, die Sensoren können auch für die Überwachung eines in der Lüftungsanlage eingebauten Aktivkohlefilters für die Frischluft eingesetzt werden. Der Fahrer und die Beifahrer können somit durch eine automatische Luftqualitätsüberwachung ganz von einer manuellen Luft- und Klimasteuerung entlastet und

gleichzeitig besser vor gefährdenden Substanzen geschützt werden. Die Luftqualitätsüberwachung steht somit in direktem Zusammenhang mit einer angestrebten Verbesserung der „Lebensqualität“ im Automobil.

Weitere Aufgaben für eine Luftqualitätsmessung sind denkbar, etwa eine Luftqualitätsbeeinflussung der Verkehrswege in Städten im Rahmen der Verkehrstelematik /*eve 99*/. Dabei übermitteln die Luftqualitätsmeßmodule der einzelnen Fahrzeuge Positions- und Schadstoffkonzentrationsdaten an einen zentralen Rechner. Dieser erhält zusätzliche Klimadaten und Daten von stationären Luftschadstoffmeßstationen und errechnet eine Karte des Schadstoffaufkommens. Besonders belastete Strecken können dann über geeignete Verkehrsbeeinflussung, also über Veränderung von Ampelphasen oder Streckensperrungen entlastet werden. Ein entsprechender Modellversuch unter Verwendung von elektrochemischen Sensoren wurde auf der EXPO 2000 vorgestellt /*exp 00*/. Diese Sensoren haben im Vergleich zu unter konstanter Temperatur betriebenen, einzelnen Zinndioxid-sensoren eine sehr hohe Selektivität. Deshalb wurden sie auch in einem in Kapitel 3.3 beschriebenen Aufbau für die Luftqualitätsmessungen im Auto berücksichtigt. Dieses Kapitel beschreibt auch die Datenauswerteverfahren, mit denen die Sensordaten verarbeitet wurden.

Neben den Aufbauten für die Fahrtmessungen, die unterschiedliche Sensorprinzipien und teilweise kommerziell erhältliche Sensoren miteinander kombinieren, wurden spezielle Zinndioxidsensoren konzipiert. Diese Entwicklung erfolgte aufgrund der hohen Anforderungen an Luftqualitätssensoren im Automobil, insbesondere hinsichtlich Stromverbrauch, Lebensdauer und Reaktionszeit. Um diesen Anforderungen Rechnung tragen zu können, wurden in Zusammenarbeit mit dem *Institut de la Microtechnique* an der Universität Neuchâtel äußerst temperaturstabile, mikrostrukturierte "hotplates" in Dünnschichttechnologie auf Siliziumbasis entwickelt. Diese wurden in einem speziellen Tropfverfahren mit den nanokristallinen Zinndioxidmaterialien beschichtet. Die Kombination aus Dickschichtbeschichtung und Dünnschichtsubstrat erlaubt hierbei als wesentlichen Vorteil die Kombination aus hoher Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit (durch die Herstellung großer Mengen von sensitivem Material pro Ansatz bei gleichzeitig sehr geringem Materialverbrauch pro Sensor) mit einem sehr einfach zu handhabenden Substrat, das abgesehen von der beheizten Membran keine Bereiche mit hohen Temperaturen besitzt. Somit können Kosten für aufwendige, thermisch beständige Sockel, wie sie für konventionelle Sensoren nötig sind, eingespart werden. Eine direkte Montage auf einer Platine ist möglich, oder eine Kombination von elektrischer und mechanischer Montage mittels eines leitfähigen

Klebers, z. B. in Flip-Chip Technik, kann einfach realisiert werden. Somit erfüllen diese Sensoren bereits in vielen konstruktiven Details wichtige Voraussetzungen für den Einsatz im Automobil. Außerdem können durch die Verwendung der hochtemperaturbeständigen Membranen problemlos neue Betriebsmodi, beispielsweise energiesparende Pulsmessungen oder kontinuierliche Modulation der Temperatur, realisiert werden. Aus dem höheren Informationsgehalt der Messung lassen sich über ein geeignetes Auswerteverfahren die Selektivität, Sensitivität und Stabilität weiter erhöhen. Der Aufbau und die Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Sensoren ist in Kapitel 3.2 beschreiben.

## 2. Untersuchungen an nanokristallinem Sensormaterial mit Hall-Effekt-Messungen

### 2.1. Theorie des Hall-Effekts

#### 2.1.1. Hall-Effekt in homogenen Materialien

Der Hall-Effekt wurde im Jahr 1879 durch den amerikanischen Physiker E.H. Hall entdeckt [Hal 79]. Er untersuchte dünne Goldschichten auf Glasplatten in einer Anordnung wie in Abbildung 2.

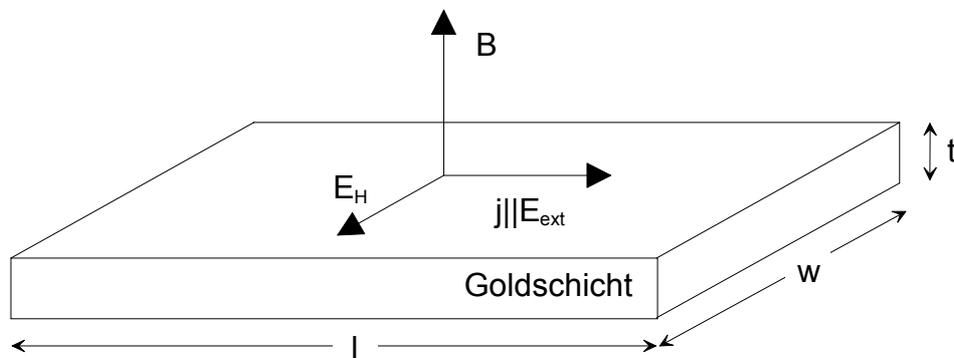


Abbildung 2  $B$  ist das Magnetfeld,  $j$  ist der Stromdichtevektor in der gleichen Richtung wie das externe elektrische Feld  $E_{ext}$  und  $E_H$  ist das resultierende Hall-Feld.

Hall fand, daß Ladungsträger in einem externen elektrischen Feld durch ein zusätzliches Magnetfeld beeinflusst werden und daß sich ein zusätzliches elektrisches Feld einstellt:

$$\vec{E}_H = c \cdot [\vec{v} \times \vec{B}] \quad \text{Formel 1}$$

$\vec{E}_H$  ist der Vektor des elektrischen Hall-Feldes,  $c$  ist eine Konstante,  $\vec{v}$  ist die "velocity of electricity" also die Geschwindigkeit der Ladungsträger und  $\vec{B}$  ist das Magnetfeld. Die "velocity of electricity" ist die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger im externen elektrischen Feld und ergibt sich aus

$$\vec{v}_d = \mu_d \cdot \vec{E}_{ext} \quad \text{Formel 2}$$

$\vec{v}_d$  ist die Driftgeschwindigkeit,  $\mu_d$  ist die Driftbeweglichkeit und  $\vec{E}_{ext}$  ist der Vektor des externen elektrischen Feldes. Zwischen dem Stromdichtevektor (kollinear mit dem externen elektrischen Feld) und dem resultierenden elektrischen Feld ist der Hall-Winkel  $\Theta_H$  definiert:

$$\Theta_H \cong \arctan(\mu B) \quad \text{Formel 3}$$

$\arctan(\mu B)$  kann für kleine Feldstärken durch  $\mu B$  angenähert werden. In Proben eines extrinsischen homogenen Materials mit idealer Geometrie (Länge  $l \gg$  Breite  $w$  gemäß Abbildung 2) gilt für Ladungsträger im Gleichgewichtszustand:

$$\vec{F}_L = e \cdot [\vec{v} \times \vec{B}] = -e\vec{E}_H = -\vec{F}_e \quad \text{Formel 4}$$

$\vec{F}_L$  ist die Lorentz-Kraft und  $\vec{F}_e$  die elektrostatische Kraft des Hall-Feldes auf die Ladungsträger. Es gilt damit für die Hall-Spannung in der Probe:

$$V = \int \vec{E}_z d\vec{z} = R_H \cdot \sigma \cdot E \cdot B \cdot w = \mu_H \cdot E \cdot B \cdot w \quad \text{Formel 5}$$

$R_H$  ist der Hall-Koeffizient,  $\sigma$  die Leitfähigkeit,  $\mu_H$  die Beweglichkeit (s. Formel 12),  $w$  ist die Breite der Probe. Für den Hall-Winkel gilt damit:

$$\Theta = \frac{|\vec{E}_H|}{|\vec{E}_{ext}|} \quad \text{Formel 6}$$

Der Widerstand der Hall-Probe ergibt sich zu:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{w \cdot t} \quad \text{Formel 7}$$

Der Strom durch die Probe ist bestimmt durch:

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{Formel 8}$$

Mit Formel 7 und Formel 8 in Formel 5 ergibt sich die Hall-Spannung zu:

$$V_H = \frac{R_H}{t} \cdot I \cdot B \quad \text{Formel 9}$$

Der Hall-Koeffizient  $R_H$  ergibt sich zu

$$R_H = \frac{1}{q \cdot c} \quad \text{in der Einheit} \quad \left[ \frac{m^3}{C} \right] = \left[ \frac{V}{T \cdot mA} \right] \quad \text{Formel 10}$$

$q$  ist die Elementarladung,  $c$  die Ladungsträgerkonzentration. Diese Gleichung gilt nur für ideale Proben (sehr lange rechteckige Proben mit sehr kleinen Spannungsfühlerkontakten). Für reale Proben ist in dieser Gleichung ein Korrekturfaktor gemäß Abbildung 3 einzuführen.

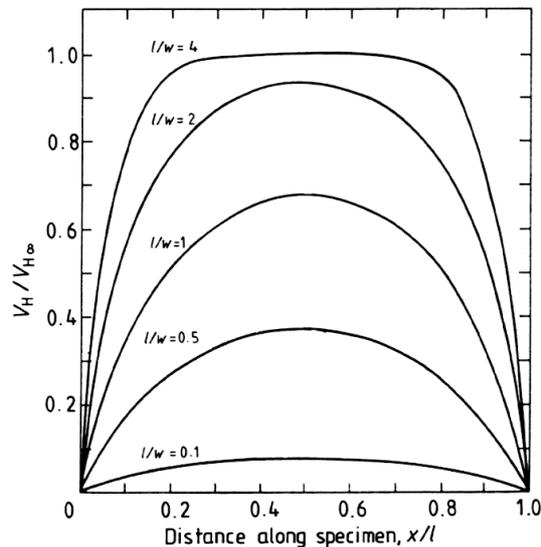


Abbildung 3  $l/w$  ist das Längen/Breitenverhältnis der Probe, auf der  $x$ -Achse ist das Verhältnis Elektrodenort/Länge angegeben, die  $y$ -Achse bezeichnet den Korrekturfaktor (nach /pop 93/).

Die Ladungsträgerdichte  $c$  und die Hall-Beweglichkeit  $\mu_H$  lassen sich damit bestimmen zu

$$c = \frac{r}{R_H \cdot q} \quad \text{Formel 11}$$

$$\mu_H = R_H \cdot \sigma = \mu_d \cdot r \quad \text{Formel 12}$$

Dabei ist  $r$  ein dimensionsloser Streufaktor (mit einem Wert zwischen 1 und 2) und  $\mu_d$  ist die Driftbeweglichkeit ohne magnetisches Feld.

### 2.1.2. Hall-Effekt in polykristallinen Materialien

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich ausschließlich auf homogene, also in der Regel monokristalline Materialien. Bei polykristallinen Materialien muß zunächst einmal die Materialverteilung berücksichtigen werden. Es liegen mehr oder minder dichte Packungen von Materialpartikeln vor. Daraus ergeben sich inhomogene Stromdichten, die Beweglichkeit von Ladungsträgern wird allein schon durch rein geometrische Effekte verändert.

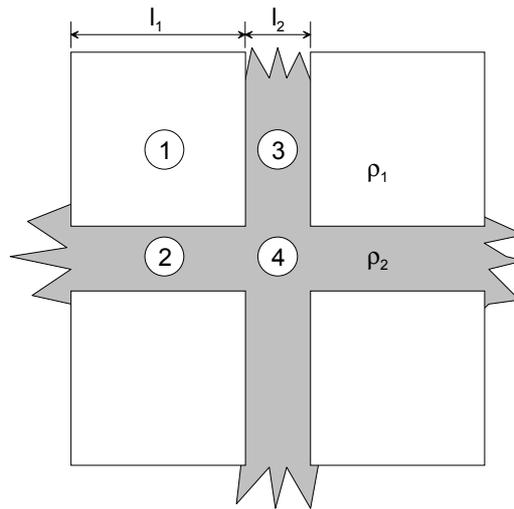


Abbildung 4 *Idealisiertes kubisches Zwei-Phasen-Modell. Das B-Feld verläuft senkrecht zur Bildebene, auf der nur ein Schnitt durch einen dreidimensionalen Festkörper abgebildet ist. Der Bereich 2 ist somit bei der Betrachtung einer Elementarzelle des Materials der Länge  $(l_1+l_2)$  nochmals parallel zur Bildebene oberhalb des Bereiches 1 zu berücksichtigen.  $\rho_1$  und  $\rho_2$  bezeichnen den spezifischen Widerstand,  $l_1$  und  $l_2$  bezeichnen die Abmessungen der Materialien 1 und 2. Es ergeben sich die für externes Feld und Stromdichte unterschiedlichen Bereiche 1-4.*

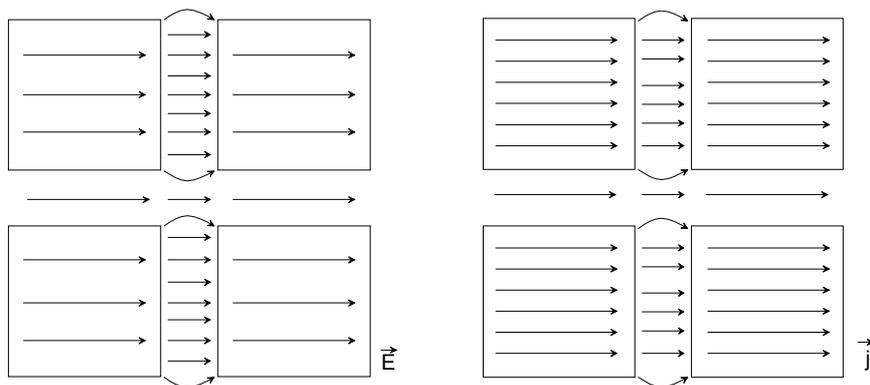


Abbildung 5 *Feldliniendichtebilder des externen elektrischen Feldes  $\vec{E}$  (links) und der Stromdichte  $\vec{j}$  (rechts).*

Im folgenden wird ein einfaches Modell für die Betrachtung des Hall-Effektes von inhomogenen Materialien vorgestellt /vol 50/. Es werden kubische „Kristallite“ eines Materials äquidistant eingebettet in eine homogene Matrix angenommen, wie in Abbildung 4 gezeigt. Die tatsächlichen Gegebenheiten an den Materialübergängen (also z. B.

Schottkykontakte) werden dabei zunächst nicht betrachtet /lip 71/ /hel 72/. Abbildung 5 zeigt die Feldlinienverläufe ohne angelegtes Magnetfeld.

Für die weitere Rechnung soll gelten, daß  $l_2$  als die Ausdehnung des Materials 2 viel kleiner ist als  $l_1$ , außerdem werden der Unterschied zwischen Bereich 4 und Bereich 3 und insbesondere die im Bereich 4 auftretenden Streufelder vernachlässigt. Mit  $\Delta V$  als einer Spannung über eine Elementarzelle der Länge, Höhe und Breite  $(l_1+l_2)$  lassen sich gemäß

$R = \frac{\rho \cdot l}{A}$  für die entsprechenden Bereiche die folgenden Widerstände berechnen:

$$R_1 = \rho_1 / l_1 \quad \text{Formel 13}$$

$$R_2 = \rho_2 \cdot l_1 / (l_1 + l_2) \cdot l_2 \quad \text{Formel 14}$$

$$R_3 = \rho_2 l_2 / (l_1 + l_2)^2 \quad \text{Formel 15}$$

Dabei wurde bereits unter der Näherung  $l_1 \gg l_2$  der isoliert zu betrachtende Strom durch den Bereich 4 (mit der Fläche  $l_2 \times l_2$ ) in Abbildung 4 vernachlässigt. Ein kleiner und zu vernachlässigender Fehler entsteht dadurch, daß die geometrische Schnittmenge der Bereiche 2 (ein Kubus der Länge  $(l_1 + l_2)$  und des Querschnittes  $l_2 \times l_2$  entlang des externen Feldes) nicht eigens betrachtet wird und somit dessen Querschnittsfläche im Ersatzschaltbild doppelt gezählt wird:

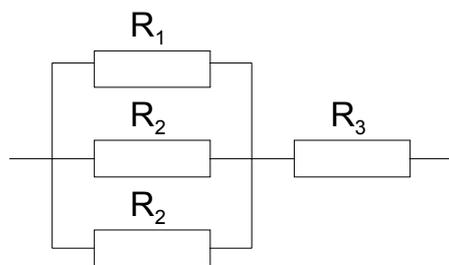


Abbildung 6 Ersatzschaltbild für eine einzelne Elementarzelle der Abmessungen  $(l_1+l_2)^3$

Mit der Einführung einer effektiven Leitfähigkeit  $\rho^* = \frac{\Delta V(l_1 + l_2)}{i_3}$  kann diese mit den

Abkürzungen  $\alpha = \frac{\rho_1}{\rho_2}$  und  $\beta = \frac{l_1}{l_2}$  folgendermaßen geschrieben werden:

$$\rho^* = \frac{\rho_1(1 + \beta)}{1 + 2\alpha\beta(1 + \beta)} + \frac{\rho_2\beta}{1 + \beta} \quad \text{Formel 16}$$

Der Strom durch eine Elementarzelle ergibt sich aus dem Ersatzschaltbild gemäß Abbildung 6 aus

$$I_3 = \Delta V \left( R_3 + \frac{R_1 \cdot R_2}{2R_1 + R_2} \right)^{-1} \quad \text{Formel 17}$$

Die effektive Hall-Spannung resultiert aus der in den einzelnen Regionen n erzeugten Hall-Spannung  $V_n$ , die proportional zu den entsprechenden Strömen  $I_n$  ist.

$$I_1 = \Delta V \left( R_1 + \frac{R_3(2R_1 + R_2)}{R_2} \right)^{-1} \quad \text{Formel 18}$$

$$I_2 = \Delta V \left( R_2 + \frac{R_3(2R_1 + R_2)}{R_1} \right)^{-1} \quad \text{Formel 19}$$

Dabei gilt das Ersatzschaltbild für eine Elementarzelle. Die Hall-Spannungen unterscheiden sich nun für die Bereiche 2.  $V_2'$  ist dabei die Hall-Spannung aus dem Bereich 2, der mit der Kante der Länge  $l_2$  parallel zum Magnetfeld steht und in Abbildung 4 nicht abgebildet ist. Abbildung 7 zeigt das entsprechende Ersatzschaltbild.

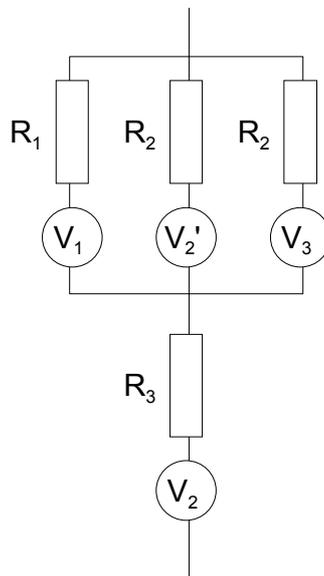


Abbildung 7 Ersatzschaltbild für eine einzelne Elementarzelle

Da  $V_2'$  aufgrund der geringen Stromdichte recht gering ist und gleichzeitig  $R_2$  recht hoch, wird der Beitrag dieses Zweiges vernachlässigt /bub 68/. Die relativ große Hall-Spannung  $V_3$  wird über  $R_1$  und  $R_2$  mit der kleinen Hall-Spannung  $V_1$  kurzgeschlossen.

Definiert man  $\Delta V_H$  als eine Hall-Spannung pro Einheitszelle der Länge, Höhe und Breite ( $l_1+l_2$ ), können mit der weiteren Näherung, daß  $R_2 \gg R_1$  ist, die Hall-Spannungen pro Einheitszelle folgendermaßen dargestellt werden:

$$V_1 = \frac{R_{H1} B I_1}{l_1} \quad \text{Formel 20}$$

$$V_2 = \frac{R_{H2} B I_2}{l_1 + l_2} \quad \text{Formel 21}$$

$$V_3 = \frac{R_{H2} B I_3}{l_1 + l_2} \quad \text{Formel 22}$$

Eine effektive Hall-Konstante läßt sich definieren unter Verwendung der Gleichung

$$R_H^* = \frac{\Delta V_H (l_1 + l_2)}{B I_3} \quad \text{Formel 23}$$

Wobei für  $\Delta V_H$  gilt:

$$\Delta V_H = V_{H1} + V_{H2} - \frac{R_1}{R_1 + R_2} (V_{H1} - V_{H3}) \quad \text{Formel 24}$$

Mit den bekannten Abkürzungen  $\alpha = \frac{\rho_1}{\rho_2}$  und  $\beta = \frac{l_1}{l_2}$  und mit  $R_2 \gg R_1$  ergibt sich schließlich:

$$R_H^* = R_{H1} (1 + \beta) + 2 R_{H2} \alpha \beta (1 + \beta) \quad \text{Formel 25}$$

Mit der weiteren Näherung  $1 + \beta \cong 1$  ergeben sich für die effektive Hall-Konstante, für die effektive Leitfähigkeit und die effektive Ladungsträgerkonzentration in einem polykristallinen Material gemäß Abbildung 4:

$$R_H^* = R_{H1} + 2 R_{H2} \alpha \beta \quad \text{Formel 26}$$

$$\rho^* = \rho_1 + \rho_2 \beta \quad \text{Formel 27}$$

$$\mu^* = \left( \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right) (\mu_1 + 2\beta \mu_2) \quad \text{Formel 28}$$

Bei diesen Berechnungen wurde ein hochgeordneter Zustand für das zu untersuchende Material angenommen (konstante kubische Kristallitgröße, identische Abstände), der in dieser Form sicher nicht vorliegt. Eine Verbesserung des Modelles kann nun erfolgen, indem die Inhomogenität des vorliegenden Materials berücksichtigt wird. In /mat 74/ wurde das gleiche Ergebnis für ein Material aus zusammengesetzten kugelförmigen Kristalliten erzielt. Für eine dichte homogene Packung eines Materials ist somit in erster Näherung die Form der einzelnen Kristallite ohne Einfluß.

Für die bisherigen Berechnungen wurde angenommen, daß die Leitfähigkeit im Inneren kleiner ist als in den Randgebieten. Für den umgekehrten Fall ist die Stromdichte im Bereich 2 höher, man darf den oben vernachlässigten Beitrag des Bereiches 2 nicht vernachlässigen. Es finden sich für die Annahme von kubischen Kristalliten ( $\rho_2 \ll \rho_1$ ) folgende Beziehungen:

$$R^*_H = \frac{R_{H2}}{2\beta} \quad \text{Formel 29}$$

$$\rho^* = \frac{\rho_2}{2\beta} \quad \text{Formel 30}$$

In /mat 74/ wurde bis auf einen Faktor von  $\frac{3}{4}$  in Formel 30 das gleiche Ergebnis für kugelförmige Kristallite erzielt.

Das oben vorgestellte Modell kann an die tatsächlich vorliegenden Materialeigenschaften angepaßt werden durch Berücksichtigung der Bandverbiegung an den Korngrenzen.

Der Strom im Bereich 3 über zwei gegeneinandergeschaltete Schottky-Kontakte ist gegeben durch:

$$I_3 = I_0 \left( e^{\frac{qV_b}{kT}} - 1 \right) \quad \text{Formel 31}$$

$V_b$  ist dabei der Spannungsabfall am ersten der beiden Schottky-Kontakte. Der „Emissionsstrom“  $I_0$  ergibt sich zu

$$I_0 = \frac{1}{4} n_1 q \bar{c} e^{-\frac{\Phi_b}{kT}} (l_1 + l_2)^2 \quad \text{Formel 32}$$

wobei  $n_1$  die Ladungsträgerkonzentration des Materials 1 ist,  $\Phi_b$  die Höhe des zu überwindenden Potentials. Für die mittlere Geschwindigkeit gilt  $\bar{c} = \left( \frac{8kT}{\pi m^*} \right)^{1/2}$ . Für kleine

Spannungen mit  $V < \frac{kT}{q}$  kann eine lineare Näherung zwischen Spannung und Strom über den gesamten Bereich angenommen werden. Damit kann dann ein effektiver Widerstand definiert werden. Es ergibt sich:

$$\frac{1}{R_3} = \frac{n_1 q \bar{c} e^{-\frac{\Phi_b}{kT}}}{8kT} (l_1 + l_2)^2 \quad \text{Formel 33}$$

Daraus kann mit  $l = (l_1 + l_2)$  der folgende spezifische Widerstand abgeleitet werden:

$$\rho^* = \rho_1 + \frac{1}{n_1 q \mu_b} \quad \text{Formel 34}$$

Dabei wurde  $\mu_b = \mu_0 e^{-\frac{\Phi_b}{kT}}$  gesetzt mit  $\mu_0 = \frac{q \bar{c} l}{8 k T}$ , außerdem wurde angenommen, daß

$R_3 \approx \frac{\beta \rho_2}{l}$ . Formel 33 läßt im übrigen eine Interpretation des Leitwertes im Bereich 3 als

konstante Ladungsträgerdichte mit thermisch aktivierter Beweglichkeit oder umgekehrt als konstante Beweglichkeit mit thermisch aktivierter Ladungsträgerdichte zu.

Im Ersatzschaltbild der Abbildung 7 kann mit den obigen Annahmen  $R_2$  als sehr klein angenommen werden. Damit wird  $V_2$  ebenfalls klein, da recht wenig Strom parallel zur

Potentialbarriere fließt. Mit den weiteren Näherungen  $n_1 \leq n_2 e^{-\frac{\Phi_b}{kT}}$  und mit der Annahme, daß die Beweglichkeit im Bereich der Potentialbarriere  $\mu_2$  etwa gleich der Beweglichkeit im restlichen Material ist [dies gilt allerdings nicht bei zusätzlich auftretender Korngrenzenstreuung oder Coulomb-Potential-Streuung, vgl. /bed 79/], ergibt sich mit

$$R_2 = \frac{1}{\alpha} R_1 :$$

$$R^* = R_1 [1 + \beta + 2\beta(1 + \beta)] \quad \text{Formel 35}$$

und als Näherung (vgl. /vol 50/)

$$R^* \approx R_1 \quad \text{Formel 36}$$

Die effektive Beweglichkeit  $\mu^*$  ergibt sich aus

$$\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_b} \quad \text{Formel 37}$$

Als weitere Verbesserung dieses Modells kann jetzt zusätzlich die Tatsache berücksichtigt werden, daß nicht der gesamte Raum durch das Material ausgefüllt wird. So beträgt z. B. bei einem Material aus kugelförmigen Partikeln die Raumauffüllung bei ungeordneter dichter Packung nur noch 60% /man 64/. Von besonderem Interesse ist dabei das Verhalten des Hall-Koeffizienten. Art und Größe des Kontaktes zwischen den einzelnen Partikeln bestimmen wesentlich dessen Verhalten. Zunächst soll daher der Einfluß der verringerten Kontaktflächen innerhalb des Materials diskutiert werden.

Dazu kann ein Modell aus regelmäßig angeordneten kugelsphärischen Partikeln betrachtet werden. Die Anzahl von Nachbarn ist dabei genauso groß wie bei einer rein zufälligen Anordnung, wo im Mittel ebenfalls 6 Nachbarn vorliegen /*pow 80/*.

Für die effektive Leitfähigkeit zwischen 2 kugelförmigen Partikeln an einer Grenzfläche mit dem Kontaktradius  $a$  und dem Korndurchmesser  $l$  gilt:

$$\rho^* \approx \frac{l}{2a} \rho_1 \quad \text{Formel 38}$$

Für die Betrachtung der effektiven Hall-Koeffizienten muß über die in jedem einzelnen Partikel entstehende Hall-Spannung summiert werden. Nimmt man dabei für das einzelne Partikel eine Stromverteilung an, die auftritt, wenn Strom durch eine leitfähige Kugel mit 2 gegenüberliegenden „Punktkontakte“ fließt, ergibt sich für den Hall-Koeffizienten /*ort 80/*:

$$R_H^* = \frac{1\sqrt{2}}{\pi} R_H \quad \text{Formel 39}$$

Damit entspricht der effektive Hall-Koeffizient etwa dem Hall-Koeffizienten im Material, wobei hier zunächst keine Korngrenzeneffekte angenommen wurden. Man erhält also annähernd eine reine Widerstandserhöhung durch Strompfadverengung an den Partikelgrenzen.

Nimmt man nun wiederum eine dünne Potentialbarriere an der Grenzschicht an, so ergibt sich mit  $\gamma = 4 \frac{\alpha^2}{l^2}$  und  $\delta = \frac{2\alpha}{l}$ :

$$\rho^* \approx \frac{\rho_1}{\delta} + \frac{1}{n_1 e \mu_b \gamma} \quad \text{Formel 40}$$

$$R_H^* \approx R_{H1} \quad \text{Formel 41}$$

$$\frac{1}{\mu^*} \approx \frac{1}{\delta \mu_1} + \frac{1}{\gamma \mu_b} \quad \text{Formel 42}$$

Diese Ergebnisse setzen die Annahmen voraus, daß die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Ladungsträger kleiner ist als die Partikelgröße. Ist dies nicht der Fall, so ist zu berücksichtigen, daß nicht mehr die Ladungsträgerdichte  $n_1$  des Materials gemessen werden kann, sondern nur noch der Anteil  $n^* \approx n_1 e^{\left(\frac{\Phi_b}{kT}\right)}$ . Die Ladungsträger werden, bildlich gesprochen, in den Potentialtöpfen der einzelnen Partikel „gefangen“. Somit wird nur noch die Ladungsträgerdichte thermisch aktiviert, nicht die Beweglichkeit.

Für geringe Raumausfüllung und insbesondere zur Berücksichtigung der möglichen deutlich unterschiedlichen Qualität der Kontakte zwischen den einzelnen Partikeln kann ein Perkolationsmodell herangezogen werden, das die Existenz bevorzugter Strompfade berücksichtigt, die eine besonders hohe Stromdichte erfahren. Im Hinblick auf das oben Diskutierte kann damit insbesondere die Tatsache berücksichtigt werden, daß innerhalb der im Prinzip stets gleichen Kontakte zwischen den Partikeln Streuungen auftreten, etwa bezüglich der Potentialbarrierrhöhe und des Kontaktradius. Für die Herleitung des Modells werden zwei Kontakte mit einem dazwischen aufgespannten Netzwerk von sehr vielen, miteinander verbundenen Widerständen angenommen und der resultierende Widerstand zwischen den Kontakten betrachtet */amb 71/*. Variiert werden kann der Anteil  $P$  der zu einem möglichen Stromfluß beitragenden Widerstände (also Widerstände mit einem Wert kleiner als unendlich) sowie die Werte der leitenden Widerstände. Man findet einen kritischen Wert  $P_c$  für die Anzahl von Widerständen. Unterhalb von  $P_c$  findet man keine Leitfähigkeit. Für höhere Werte von  $P$  gilt für die resultierende Leitfähigkeit ein Potenzgesetz. Die Werte der einzelnen Widerstände, die zu einer Leitfähigkeit beitragen, mitteln sich dabei zu einer mittleren Leitfähigkeit  $\sigma_0$ . Der Exponent  $t$  hängt nur von der betrachteten Anzahl der Dimensionen ab, für einen dreidimensionalen Fall ergibt sich  $t$  zu 1,65 */kir 78/*.

$$\sigma = \sigma_0 (P - P_c)^t \quad \text{Formel 43}$$

Für den Hall-Koeffizienten läßt sich ebenfalls eine Abhängigkeit angeben:

$$R \propto (P - P_c)^{-\nu} \quad \text{Formel 44}$$

Der Exponent  $\nu$  wird im dreidimensionalen Fall zu 0,85 angegeben */kir 78/*. Allerdings gibt es für Formel 44 nur wenige experimentelle Bestätigungen, z. B. */nas 70/ /gol 58/*, insbesondere weil sich durch die schnelle Abnahme der Leitfähigkeit nahe des Perkolationspunktes  $P_c$  eine erwartete Zunahme des Hall-Koeffizienten nicht mehr messen läßt.

Polykristalline Materialien verhalten sich also bei Hall-Effekt-Untersuchungen wie ein modifiziertes homogenes Material mit effektiven Hall-Konstanten und einem effektiven Widerstand. Aussagen über den Aufbau und den Einfluß der einzelnen Bereiche des Materials z. B. der Randschichten lassen sich aus Hall-Effekt-Messungen nur begrenzt ziehen. Dazu sind zusätzliche Informationen aus temperaturabhängigen Hall-Effekt-Messungen und Strukturinformationen, die mit anderen Verfahren gewonnen werden müssen, notwendig. Im folgenden werden zunächst das verwendete Zinndioxidmaterial und grundlegende Effekte der Gaswechselwirkung vorgestellt. Es schließt sich eine Betrachtung der möglichen unterschiedlichen Grenzfälle für temperaturabhängige Effekte bei Hall-Effekt-Messungen an.

## 2.2. Nanokristallines Zinndioxid als Halbleitermaterial

Das in dieser Arbeit untersuchte Zinndioxidmaterial kann für den Temperaturbereich von etwa 150°C bis circa 450°C als elektronischer Halbleiter ohne ionischen Ladungstransport betrachtet werden. Alle folgenden Überlegungen beziehen sich auf diesen Aspekt. Für Halbleiter ergibt sich für den Widerstand ein exponentielles Temperaturverhalten.

$$R(T) \cong R_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad \text{Formel 45}$$

$E_A$  ist die Aktivierungsenergie und ist konstant zumindest für einen begrenzten Temperaturbereich,  $k$  ist die Boltzmann-Konstante. Die Bandlücke bei Zinndioxid beträgt etwa 4 eV, siehe Tabelle 6. Die Leitfähigkeit des Materials ergibt sich dabei aus dem Produkt von Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration. Für einen rein intrinsisch leitenden Zinndioxidkristall ergibt sich die Ladungsträgerkonzentration aus

$$n = 2 \int_{E_c}^{E_\infty} g(E) F(E) dE \quad \text{Formel 46}$$

Dabei ergeben sich die Integrationsgrenzen aus unterer ( $E_c$ ) und oberer Energie ( $E_\infty$ ) des Leitungsbandes,  $g(E)$  ist die Zustandsdichte,  $F(E)$  ist die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion. Die Zustandsdichte

$$g(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_c)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Formel 47}$$

ergibt sich aus der Näherung des Elektronenenergiespektrums an der unteren Leitungsbandkante. Dabei ist  $m_e^*$  die effektive Elektronenmasse. Die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion ist

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad \text{Formel 48}$$

und kann im Falle von Energien, die größer sind als ( $E_F + 3kT$ ), durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung angenähert werden. Formel 46 kann dann einfach integriert werden und liefert für die Dichte von Elektronen ( $n$ ) und Löchern ( $h$ ) folgende Ausdrücke:

$$n = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad \text{Formel 49}$$

$$h = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \quad \text{Formel 50}$$

Der präexponentielle Faktor bezeichnet die effektive Zustandsdichte im Leitungs- (Formel 49) bzw. Valenzband (Formel 50). Das Produkt  $n \cdot h$  hat bei konstanter Temperatur einen konstanten Wert:

$$nh = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad \text{Formel 51}$$

Bereits bei undotiertem polykristallinem Zinndioxidmaterial wirken die Oberflächenstörungen als Dotierung; bei zusätzlich über Edelmetallbeimischungen dotiertem Zinndioxidmaterial kann ein extrinsisch leitfähiger Halbleiter angenommen werden. Es können dann mehrere (aber in der Regel valenz- bzw. leitungsbandnahe) Akzeptor- und Donatorniveaus eingeführt werden. Dies ist ausgeführt z. B. bei /sch 87/. Bei höheren Konzentrationen der Dotierungen (man spricht bei Zinndioxid noch bei Anteilen mehrerer Gewichtsprozent von Dotiersubstanzen) entstehen "heavy doping"-Effekte, wie z. B. eine Bandverbiegung und eventuell sogar ein Mott-Übergang /pop 93/. Diese Effekte sind aber nur unter bestimmten Bedingungen zu beobachten und werden in der Regel als Übergangszustand zu noch höher dotiertem Material betrachtet. Dann liegt insbesondere bei einer zusätzlichen Ladungsträgeraktivierung, z. B. durch intensive Lichteinstrahlung, eine konstant hohe Ladungsträgerkonzentration vor. Zumindest für einen begrenzten Temperaturbereich gilt eine lineare Temperaturabhängigkeit für den Widerstand wie für Metalle (reine Beweglichkeitsabhängigkeit des Widerstandes):

$$R(T) \cong R_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad \text{Formel 52}$$

Der Temperaturkoeffizient  $\alpha$  liegt dabei in der Größenordnung von 0,003 1/K,  $T_0$  liegt bei 273 K und  $R_0$  ist der Widerstand bei dieser Temperatur. Verwendung finden diese Materialien auf Zinndioxidbasis insbesondere als transparente Leiterbahnen, z. B. in LCD-Anzeigen /koj 88/.

Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen /zhe 96/ sowie Rastertunnelmikroskopieaufnahmen /sin 00/ an nanokristallinen Zinndioxidmaterialien für Sensoranwendungen zeigen, daß sich die Dotierungsmaterialien bei dem hier angewandten Herstellungsprozeß nicht in die Kristallite (mit einer Größe von etwa 20nm) einlagern, sondern als feinverteilte Cluster an der Oberfläche und in metallischer Form vorliegen. Unter Berücksichtigung der geringen Größe der Kristallite und des daraus resultierenden Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen der verwendeten Materialien muß als entscheidender Faktor für die Änderung der Leitfähigkeit bei Gaswechselwirkung die Chemi- und Physisorption an der Oberfläche gesehen werden. Für die Gaswechselwirkung wurden

unterschiedliche Modelle entwickelt. Beschreibungen des Charge-Transfer-Modells (CTM) und des Wolkenstein-Modells finden sich z. B. in /sch 98/. Dabei hat die Korngröße einen entscheidenden Einfluß auf den Mechanismus der Leitfähigkeit.

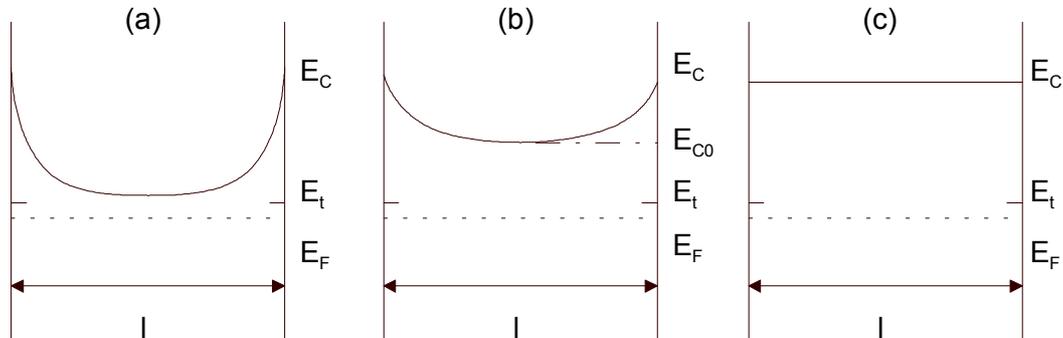


Abbildung 8 Verlauf des Leitungsbandes ( $E_c$ ) in einzelnen Kristalliten eines n-leitenden Halbleiters bei unterschiedlichen Durchmessern  $l$ ,  $E_F$  gibt das Fermi-Energie-Niveau an,  $E_t$  die Lage der Oberflächenstörstellen, siehe Text.

Die Oberflächenbelegung insbesondere mit Oberflächensauerstoff führt an den Grenzflächen zu einer Verarmungsrandzone mit geringerer Ladungsträgerkonzentration. Abhängig von der Oberflächenladung  $n_t$  im Vergleich zu  $N \cdot l$  (mit der Korngröße  $l$ , der Dotierung und Ladungsträgerkonzentration im Material  $N$ ) und abhängig von der Debye-Länge  $L_D$  im Vergleich zur Korngröße  $l$  ergeben sich 3 mögliche Grenzfälle, dargestellt in Abbildung 8.

(a) beschreibt den Fall, daß  $n_t < N \cdot l$  ist, dann ist die Verarmungsrandzone kleiner als  $l/2$ . Die Ladungsträgerdichte  $n$  ist in der Mitte des Partikels konstant und entspricht  $N$ , die Beweglichkeit ist thermisch aktiviert.

In (b) gilt  $n_t \approx N \cdot l$ , die Verarmungsrandzone geht über den gesamten Partikeldurchmesser,  $n$  ist dabei geringer als  $N$ , die Beweglichkeit ist immer noch begrenzt durch die Verarmungsrandschicht. Dieses Profil der Bandkante gilt bei  $L_D < l/2$ .

$N \text{ [m}^{-3}\text{]}$	$10^{19}$	$10^{20}$	$10^{21}$	$10^{22}$	$10^{23}$
$L_D \text{ [nm]}$	$10^3$	300	100	30	10

Tabelle 4 Debye-Länge abhängig von der Ladungsträgerkonzentration, Werte nach /ort 80/

(c) entspricht der Situation  $n_t \approx N \cdot l$  und  $L_D > l/2$ . Das Leitungsband ist hier innerhalb des Korns und auch innerhalb des gesamten Materials flach. Damit ist die Beweglichkeit thermisch nicht aktiviert. Tabelle 4 zeigt einige errechnete Werte für die Debye-Länge  $L_D$ .

Fall (c) läßt sich unter Verwendung der Boltzmann-Statistik für die Donatoren (Donor-Niveau nahe dem Leitungsband und großer Abstand der Fermi-Energie zum Leitungsband) und der Fermi-Dirac-Statistik für die Oberflächenstörstellen auch berechnen: Die Neutralitätsbedingung lautet

$$n_t = l(N - n_d - n) \quad \text{Formel 53}$$

mit  $n_t$  als Anzahl der Oberflächenstörstellen und  $n_d$  als Anzahl der besetzten Donatoren.  $N$  entspricht der Differenz zwischen Donator- und Akzeptordichte. Einsetzen von

$$n_t = N_t \left( 1 + e^{\left( \frac{E_t - E_F}{kT} \right)} \right)^{-1} \quad \text{Formel 54}$$

$$n = N_c e^{\left( \frac{E_c - E_F}{kT} \right)} \quad \text{Formel 55}$$

$$n_d = N_d e^{\left( \frac{E_d - E_F}{kT} \right)} \quad \text{Formel 56}$$

mit den Energieniveaus  $E_d$  für die Donatoren,  $E_a$  für die Akzeptoren,  $E_t$  für die Oberflächenstörstellen und mit  $E_F$  für die Fermienergie liefert Formel 57:

$$n = \frac{NN_c}{N_t/l} e^{\left( \frac{E_c - E_t}{kT} \right)} \quad \text{Formel 57}$$

Die Aktivierungsenergie  $(E_c - E_t)$  für  $n$  liegt in der Regel oberhalb von einigen Zehntel eV, so daß bei Raumtemperatur  $n \ll N$  gilt. Die Ladungsträgerkonzentration  $n$  ist -wie die Leitfähigkeit- thermisch aktiviert.

Im Fall (b) kann nicht mehr die Näherung einer dünnen Barriere verwendet werden, über die Annahme einer "mittleren" Ladungsdichte kann zunächst  $n$  berechnet werden.

$$n(z) = n(0) e^{\left( \frac{q^2 N z^2}{2\epsilon kT} \right)} \quad \text{Formel 58}$$

ist das Ladungsträgerkonzentrationsprofil über ein Partikel. Dies folgt aus der Näherung für eine Verarmungsrandschicht, für die gilt:

$$E_c(z) = E_c(0) + \alpha z^2 \quad \text{Formel 59}$$

Dabei ist der Koordinatenursprung für  $z$  die Mitte des Partikels. Für die mittlere Ladungsträgerdichte folgt dann:

$$n_{av} = \frac{2}{l} n(0) \int_0^{l/2} e^{\left(-\frac{\alpha z^2}{kT}\right)} \quad \text{Formel 60}$$

Für  $l/2 \geq 3L_D$  gilt näherungsweise:

$$n_v \approx \frac{\sqrt{2\pi} L_D}{l} n(0) \quad \text{Formel 61}$$

Mit Formel 62 kann das Verhältnis zwischen  $n_{av}$  und  $n(0)$  abgeschätzt werden:

$$\phi_b = \frac{kTl^2}{4L_{D^2}} \quad \text{Formel 62}$$

Die Aktivierungsenergie für  $n_{av}$  ist in Formel 61 im Term  $n(0)$  enthalten. Mit dem für den Fall (a) diskutierten Ansatz folgt für den Fall  $N_t > N$ :

$$n(0) \approx \frac{NN_c}{N_t - N} e^{-\left(\frac{E_c - E_t - \phi_b}{kT} - \frac{\phi_b}{kT}\right)} \quad \text{Formel 63}$$

Die Aktivierungsenergie fällt mit steigendem  $N$ . Gilt  $N_t = N$  gibt es einen starken Rückgang und für den Zähler des präexponentiellen Faktors in Formel 63 gilt dann

$$n_{av}/n(0) \approx \sqrt{2\pi} L_D/l \quad \text{Formel 64}$$

Für  $N_t < N$  fällt die Aktivierungsenergie auf 0. Nimmt man für die Beweglichkeit eine thermische Aktivierung mit der Energie  $\phi_b$  an, so folgt Formel 65 für die Leitfähigkeit, da im exponentiellen Faktor in Formel 63  $\phi_b$  gekürzt werden kann.

$$\sigma \sim n_{av} \cdot \mu \sim e^{\left(\frac{E_c - E_t}{kT}\right)} \quad \text{Formel 65}$$

Im Fall (a) ist die Verarmungsrandschicht relativ dünn, es liegt eine thermisch aktivierte Beweglichkeit vor. Aus der Näherung für eine Verarmungsrandschicht (Formel 59) kann die Barrierenhöhe berechnet werden, und es ergibt sich:

$$\phi_b = \frac{q^2 NW^2}{2\epsilon} \quad \text{Formel 66}$$

Dazu wird  $n_t$  (Ladung in den Oberflächenstörstellen) und  $2NW$  (Ladung in der Verarmungszone) gleichgesetzt; mit Formel 54 und Formel 55 folgt dann unter der Annahme  $n = N$ :

$$N_t = \left( \frac{8\epsilon N \phi_b}{q^2} \right)^{1/2} \left[ 1 + \frac{N_c}{N} e^{-\left( \frac{E_c - E_t - \phi_b}{kT} \right)} \right] \quad \text{Formel 67}$$

Für  $E_c - E_t \gg \phi_b$  und für eine Energiedifferenz zwischen Oberflächenstörstellen und Leitungsband von  $< 0,3\text{eV}$  folgt  $n_t \approx N_t$ . Dann ergibt sich:

$$\phi_b = \frac{q^2 N_t^2}{8\epsilon N} \quad \text{Formel 68}$$

Für  $N_t = N$  ergibt sich eine maximale Barrierenhöhe von

$$\phi_{b,\max} = \frac{q^2}{8\epsilon} N_t l = \frac{q^2}{8\epsilon} N l \quad \text{Formel 69}$$

Für eine nicht zu hohe Dichte von Oberflächenstörstellen  $N_t$  ergibt sich aus Formel 69 ein Maximum für  $\phi_b$  und damit ein Minimum für die Beweglichkeit als Funktion der Dotierung  $N$ .

Tabelle 5 zeigt nochmals eine Übersicht über die möglichen Fälle:

Fall	(a)	(b)	(c)
Anzahl Oberflächenstörstellen	$n_t < N \cdot l$	$n_t \approx N \cdot l$	$n_t \approx N \cdot l$
Verarmungsrandzone	$L_D < l/2$	$L_D < l/2$	$L_D > l/2$
Beweglichkeit $\mu$	$\mu \sim e^{\left( \frac{\phi_b}{kT} \right)}$	$\mu \sim e^{\left( \frac{\phi_b}{kT} \right)}$	nicht thermisch aktiviert
Ladungsträgerkonzentration $n$	nicht thermisch aktiviert	$n \sim e^{\left( \frac{E_c - E_t}{kT} \right)}$	$n = \frac{NN_c}{N_t/l} e^{\left( \frac{E_c - E_t}{kT} \right)}$

Tabelle 5 Übersicht über die verschiedenen Grenzfälle abhängig von der Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche und im Material; die unterschiedlichen Fälle beziehen sich auf das Leitungsbandprofil in Abbildung 8.

### 2.3. Ergebnisse anderer Autoren

Tabelle 6 zeigt einige Ergebnisse von Untersuchungen anderer Autoren an Zinndioxidmaterial. Es wurden nur die Werte für undotiertes, bei fast allen Proben nach Angaben der Autoren "reines" Zinndioxid angegeben. Nimmt man die in einigen Arbeiten untersuchten Ergebnisse für dotierte Proben hinzu, ergeben sich noch größere Abweichungen.

Temperatur [°C]	Ladungsträgerkonz. $n_b$ [ $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ]	Beweglichkeit $\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Leitfähigkeit $\sigma$ [ $\text{Scm}^{-1}$ ]	Bandlücke $E_g$ [eV]	Autor
-196	0,002-100	10-8800		3,6	/jar 76/
-253-23	10	40-150	1000		/har 91/
23	0,02	4,8			/fli 95/
23			0,03-17		/kui 70/
23	0,11-2,9	91-166	1,4-61		/sum 65/
23	0,002-100	10-30	0,02-500		/stj 90/
23				4,14	/giu 95/
23	5-500	17-30	20-1250	3,2-4,5	/ban 87/
23	20-250	5-11,4	70-475	3,76-3,86	/vas 90/
23	40-240	6-14	36-1000	3,62-3,74	/vas 91/
23	0,7-80	25	0,01-350		/bru 91/
23	50-90	1,9-9,6	15-140		/uen 88/
23-300	0,02-0,35	1-16	0,04-0,17		/gui 93/
25-300	0,04-4,7	2-550	0,02-9		/hor 94/
300	0,01			3,5	/bar 93/
300	4				/cxu 91/
100-400	0,001-0,05	2	0,0005-0,001		/oga 82/
300-500	0,005-0,05	1			/ipp 91/
350 (gealtert)	0,48-1,0	2,4-3,5	0,2-0,6		/san 90/
300-400	3	0,16			/car 91/
50-450 (gealtert)	0,1-4	0,3-4	0,006-1		/dem 92/

*Tabelle 6 Ergebnisse anderer Autoren für die Ladungsträgerkonzentration  $n_b$ , Beweglichkeit  $\mu$ , Leitfähigkeit  $\sigma$  und Bandlücke  $E_g$ . Es wurde jeweils "reines" Zinndioxid mit unterschiedlicher Morphologie und Präparationstechniken untersucht.*

Es zeigen sich für die mittels Van-der-Pauw-Leitfähigkeits- und Hall-Messungen untersuchten Werte Abweichungen über teilweise mehrere Größenordnungen. Die untersuchten Materialien unterscheiden sich trotz des gleichen Grundmaterials anhand der elektrischen Meßergebnisse in extremer Weise. Dies mag insbesondere daran liegen, daß strukturelle Eigenschaften (Kristallitgrößen, Oberflächenstruktur und -belegung und damit eine Oberflächendotierung) auf die Materialeigenschaften Einfluß nehmen. In der Regel dürfte außerdem bei den meisten Materialien eine deutliche nichtstöchiometrische Zusammensetzung oder auch der Einbau von Fremdatomen vorliegen. Bei "reinen" Halbleitermaterialien wie z. B. Silizium lassen sich

Störstellendichten nach mehrfacher Anwendung von Zonenschmelzverfahren in den Bereich von weniger als  $10^{12}1/\text{cm}^3$  erreichen */ren 86/*. Bei der Herstellung von Einkristallen von Verbindungshalbleitern oder auch Oxiden werden deutlich schlechtere Ergebnisse im Bereich von  $10^{18}1/\text{cm}^3$  erzielt */rug 83/*. Bei der Herstellung von dünnen Schichten bzw. polykristallinem Material wie in Tabelle 6 dürften die Störstellenkonzentrationen bzw. Dotierungen noch wesentlich höher liegen und damit Ursache für die unterschiedlichen Materialeigenschaften darstellen. Eine Charakterisierung des individuellen Materials ist also unumgänglich.

### 3. Experimentelles

#### 3.1. Aufbau des Hall-Meßplatzes

Ziel der Untersuchungen waren Ergebnisse unter den gleichen Bedingungen, unter denen ein Sensor im Labor und in der späteren Anwendung gemessen wird. Insbesondere sollten möglichst viele Parameter reproduzierbar eingestellt werden: Der Gasfluß und die Gaszusammensetzung wurde über eine im Anhang beschriebene Gasmischanlage eingestellt. Für die Messungen wurden ausschließlich zertifizierte synthetische Luft und Testgase verwendet */pra 99/, /mes 00/*.

Feuchtegehalt	< 2ppmv
Kohlenwasserstoffe	< 0.1ppmv
NO <sub>x</sub>	< 0.1 ppmv
CO <sub>2</sub>	< 0.2 ppmv
Kohlenmonoxid	< 1ppmv
H <sub>2</sub>	< 0.5ppmv

*Tabelle 7 Fremdgasgehalt der synthetischen Luft 5.0 der Firma Praxair /pra 99/*

Bei der Konzeption des Hall-Meßplatzes wurde darauf geachtet, daß der Sensor mit einem konstanten Strom beaufschlagt wird. Kommerzielle Hall-Meßplätze zur Bestimmung von Ladungsträgerkonzentrationen und -beweglichkeiten verwenden in der Regel sowohl ein moduliertes Magnetfeld als auch ein moduliertes externes elektrisches Feld für den Stromfluß. Mittels eines Lock-in-Verfahrens unter Verwendung des Produktes der beiden Modulationsfrequenzen als Referenz kann dann eine gute Unterdrückung von Störeinflüssen erreicht werden */chu 87/*. In vielen Meßplätzen ist ein zyklisches Vertauschen der Kontakte der Probe vorgesehen */lak 95/*. Durch diese Umschaltung des Stromflusses können bei annähernd beliebigen Proben Offsetspannungen durch Probenasymmetrien korrigiert werden */pau 58/*. Impedanzspektroskopische Messungen */kra 95/* zeigen jedoch, daß an der Oberfläche absorbierte Moleküle einen erheblichen Anteil zu einem Sensoreffekt beitragen können. Insbesondere gilt dies für den Frequenzbereich von unter 1 kHz und für den Gleichspannungsanteil, der zu Polarisierungseffekten führt. Diese Effekte sollten -wie auch bei allen anderen Messungen der Sensoren unter definierten Bedingungen- erfaßt werden können, deshalb schied ein kommerzielles Hall-Effekt Meßsystem aus.

Viele Hall-Meßplätze sind darüber hinaus nicht für die Messung von Proben mit einem großen Widerstand ausgelegt. So sind die Eingangsverstärker für die

Spannungsfühlerkontakte einfacher Systeme /qua 97/ üblicherweise für eine Impedanz von  $10\text{M}\Omega$  parallel zu  $10\text{pF}$  ausgelegt und damit ungeeignet zur genauen Messung von Proben mit Widerständen von mehr als  $100\text{k}\Omega$ .

Bei dem in dieser Arbeit entwickelten und verwendeten Hall-Meßplatz wird das Magnetfeld sinusförmig moduliert. Dazu wurde ein rotierender Permanentmagnet Typ HC 2 der Firma *magnetic solutions* /mag 99/ verwendet. Der Halter für den Magnet wurde in der hauseigenen Werkstatt gefertigt und erlaubt über Kugellager eine Drehung des Magneten um dessen Längsachse. Abbildung 9 zeigt den Aufbau des Magnethalters. Über einen Getriebemotor mit extern einstellbarer Betriebsspannung und wechselbarer Antriebscheibe und über einen  $10\text{mm}$  breiten polymerbeschichteten Geweberiemen wird eine konstante Winkelgeschwindigkeit eingestellt.

Eingangswiderstand	450 bis $900\Omega$
Ausgangswiderstand	550 bis $1350\Omega$
Temperaturkoeffizient (Widerstand)	+0.15%/°C
Nennstrom	5mA (max. 10mA)
Betriebstemperatur	-55 bis +125°C
Temperaturkoeffizient (Empfindlichkeit)	-0.06%/°C
Linearität	besser als 1%
Empfindlichkeit bei Nennstrom	550mV/T

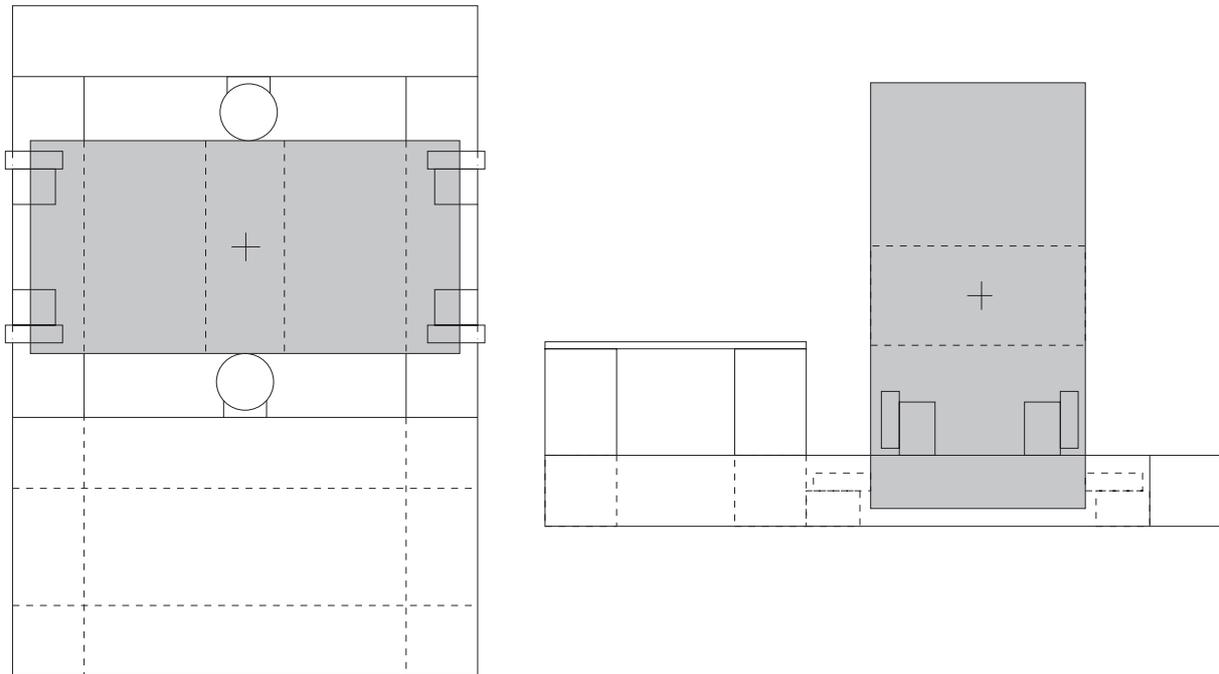
Tabelle 8 Eigenschaften des Magnetfeldsensors HGT 2100 der Firma Lake Shore.

Transversales Magnetfeld	1 Tesla
Durchmesser der Bohrung	28 mm
Feldinhomogenität senkrecht zur Bohrung in der Zentralebene	kleiner als 1 %
Feldinhomogenität entlang der Bohrung	kleiner als 10 %

Tabelle 9 Eigenschaften des Magneten Typ HC2 der Firma Magnetic Solutions.

Tabelle 9 zeigt die wesentlichen Parameter des Magneten. Die Bestimmung der Feldstärke und der Orientierung des Magnetfeldes erfolgt über einen Magnetfeldsensor der Firma Lake Shore /hgt 21/. Tabelle 8 zeigt die wesentlichen Eigenschaften des Magnetfeldsensors. Die Funktionsprüfung und die Bestimmung der individuellen Empfindlichkeit des Magnetfeldsensors wurde über eine kalibrierte Magnetfeldsonde der Firma Sentron /sen 97/ durchgeführt. Diese Lösung ergab im Vergleich zu Systemen mit Elektromagneten und aktiv nachgeregelten Vierquadrantenetzgeräten /sch 97/ erhebliche Vorteile bei Kosten- und

Regelaufwand. Abbildung 9 zeigt den Aufbau des Systems ohne den elektromotorischen Antrieb.



*Abbildung 9* Aufbau des Hall-Meßplatzes. Der Permanentmagnet (Abmessungen 60mm Höhe, Kernbohrung 28mm, Durchmesser 120mm) ist grau gezeichnet und liegt kugelgelagert auf dem Sockel aus Stahlprofilen, nicht gezeigt ist der Antrieb über Getriebemotor und Riemen. Links: Ansicht von oben, rechts: Seitenansicht.

### 3.1.1. Aufbau der Hall-Sonde

#### 3.1.1.1. Hall-Sonden-Substrat

Abbildung 10 zeigt die für diese Arbeit verwendeten Hall-Strukturen. Als Trägermaterial wurde ein kommerzielle Aluminiumoxidkeramik Typ Rubalit 708 S /cer 97/ verwendet. Die Firma Ceramtech /cer 97/ lieferte nach eigenen Entwürfen die Substrate, auf denen Elektroden mit einer füllmittelarmen Platinpaste aufgebracht sind. Im Gegensatz zu konventionellen Pasten für die Dickschichttechnik, in denen zur Materialersparnis und damit Kostenminderung oxidische Partikel enthalten sind, liefert diese Paste nach dem Brennen eine reine Platinschicht. Somit ist die verwendete Struktur vergleichbar mit den Strukturen, an denen Messungen der Leitfähigkeit und Austrittsarbeit /kap 99/ durchgeführt wurden. Die Strukturen wurden auf Substraten der Größe 50x50 mm geliefert, somit konnten unter Verwendung einer

kommerziellen halbautomatischen Siebdruckmaschine /mik 90/ die unterschiedlichen sensitiven Materialien aufgebracht werden.

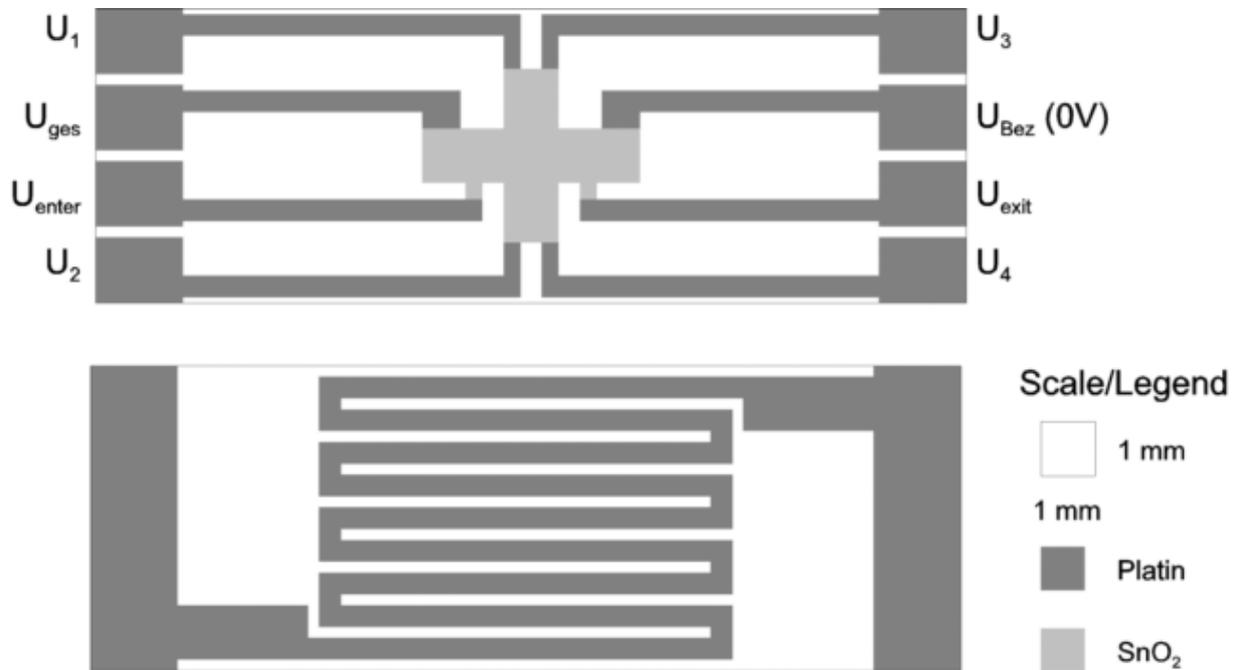


Abbildung 10 Sensorlayout (Vorderseite mit Hall-Kreuz, Stromzuführungen, Spannungskontakten und Hall-Elektroden und Rückseite mit integriertem Heizer). Vorderseite mit Bezeichnungen der Elektrodenabgriffe für die Datenerfassung. Zwischen  $U_{ges}$  und der Bezugspotentialelektrode  $U_{bez}$  wurde der Strom aufgeprägt, die Elektroden  $U_{enter}$  und  $U_{exit}$  dienen der 4-Punkt Messung des Bahnwiderstandes, die Hall-Spannung kann an den Elektrodenpaaren  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$  und  $U_4$  abgegriffen werden

Es folgte ein Sinterprozess in einem Durchlaufofen der Firma Centrotherm /cen 80/. Die hier verwendeten Parameter folgen den Beschreibungen in /kap 97/ und /kap 99/. Die abschließende Vereinzelung der beschichteten Strukturen erfolgt durch Brechen. Um diesen Vorgang zu erleichtern, sind die Substrate entlang der Außenkontur der Strukturen mit einem Laser eingeritzt.

### 3.1.1.2. Aufbau der Substrateheizung

Die Heizung aller Testsubstrate wurde mit konstanter Spannung beaufschlagt und die Temperatur des Sensors wurde individuell kontrolliert. Eine Eichkurve für die Sensortemperatur wurde über ein Infrarotthermometer der Firma Maurer /mau 99/ bestimmt.

Die Ortsauflösung des Thermometers mit einem Meßfleckdurchmesser von etwa 1,5mm wurde für eine Bestimmung der Temperaturgradienten verwendet. Das beheizte Substrat wurde auf einen x-y-Tisch mit einem Verfahrweg von 30mm montiert. In Abständen von 1mm wurde anschließend die Temperatur gemessen.

Parallel dazu wurden Messungen mittels eines selbstgefertigten Thermoelements aus 0,2mm Nickel und Chrom-Nickel Draht */god 90/* in Verbindung mit einem Fluke-Temperaturmeßgerät, Typ Fluke 51 */flu 91/* durchgeführt. Das selbstgefertigte Thermoelement wurde zuvor unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen Thermoelements des gleichen Typs */the 96/* bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 0°C bis 250°C geprüft.

Der temperaturabhängige Widerstand der Heizung wurde über eine Messung mit zwei Digitalmultimetern der Firma Keithley */kei 20/* und Agilent */agi 97/* bestimmt. Der Spannungsabgriff am Heizer erfolgte über eine Vierpolanordnung mit getrennten Spannungsfühlerkontakten auf dem Substrat.

Zur weiteren Verbesserung der Temperaturkonstanz bei äußeren Einflüssen, wie Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit der Luft in der Meßkammer oder Veränderung der Raumtemperatur, wurde eine aktive Regelung der Heizspannung konzipiert (siehe Abbildung 11). Diese regelt die angelegte Heizspannung so, daß der Widerstand des Heizers R1 in der Brückenschaltung aus R1, R2, R3 und R4 und damit die Temperatur konstant bleibt. Der einstellbare Linearregler U1 dient dabei als eigensicherer, spannungsgesteuerter Leistungstransistor. Über R7 und den Addierer U3 wird eine Vorspannung zum Regelsignal hinzugefügt. Der geringe Temperaturkoeffizient des Heizers und die Tatsache, daß der Heizer gleichzeitig Eingangsgröße (über den Widerstand) und Regelgröße (über die angelegte Heizspannung) ist, erfordern eine aufwendige in Abbildung 11 nicht dargestellte Filterung der als Proportional-Differential-Regler gestalteten Regelschleife an Komparator U2.

Der Widerstand des aufgetragenen sensitiven Zinndioxidmaterials hat nun aber einen großen Temperaturkoeffizienten (zusätzlich abhängig von der Gasbeaufschlagung), gleichzeitig hat das verwendete keramische Material eine recht geringe Wärmeleitfähigkeit (etwa  $0,01 J/(s \cdot cm \cdot ^\circ C)$  nach */nue 84/*). Das Verhältnis von Wärmekapazität zu Wärmeabfluß nach außen ist ebenfalls recht gering; so beträgt die Zeit für die Abkühlung von 250°C auf 150°C bei abgeschalteter Heizung etwa 7s. Selbst bei optimaler Regelung der Temperatur der Heizung war bei Veränderung der Temperatur der Meßkammer oder des Gasflusses durch die Kammer eine Temperaturänderung der sensitiven Schicht festzustellen. Die Bestimmung der zeitbestimmenden Komponenten für die gefilterte Regelung zur Vermeidung von

Oszillationen der Regelung erwies sich als äußerst schwierig. Es konnten nur Parameter gefunden werden, die für bestimmte Betriebszustände (Heizertemperatur und Luftbewegung) und für kleine Abweichungen davon zu einer stabilen Regelung führten. Wurden die Sensortemperatur oder der Luftdurchsatz stark verändert (z. B. Änderung von 10ml auf 200ml Flußrate), so entstanden durch die nicht mehr optimalen Regelungsparameter und dem daraus resultierenden Überschwingen zusätzliche Störsignale im Sensorwiderstand. Eine Simulation des Regelungssystems, wie z. B. in /bae 82/ beschrieben, erwies sich aufgrund der zahlreichen experimentell zu bestimmenden Parameter als zu aufwendig. Deshalb wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt und die Strukturen stets mit einer konstanten Spannung geheizt.

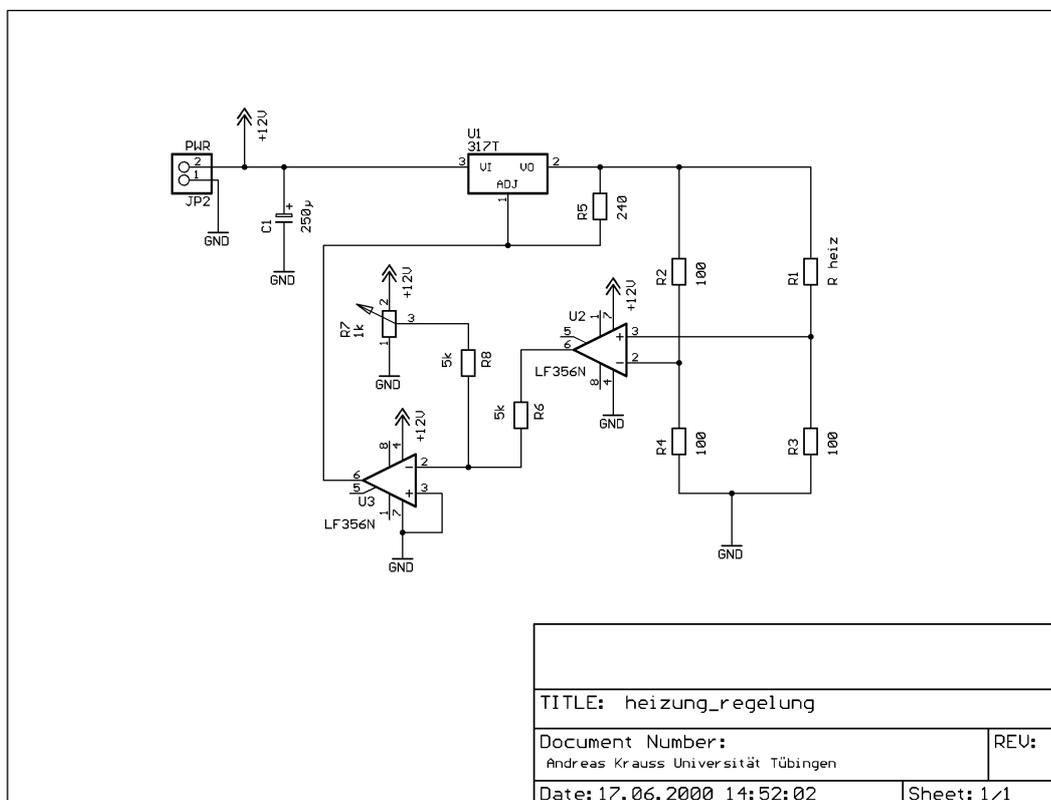


Abbildung 11 Schaltplanskizze der Temperaturregelung für die Heizung des Hall-Sensors (schematische Darstellung ohne Rückkoppelung- und Filterglieder, siehe Text).

### 3.1.1.3. Geometrischer Korrekturfaktor

Für die Messungen wurde als Struktur ein symmetrisches Hall-Kreuz gewählt. Im Vergleich zu einer Probe idealer Geometrie (siehe Kapitel 2.1.2) ist ein Korrekturfaktor  $G$  zu verwenden, für den gilt:

$$G = \frac{V_H}{V_{H,ideal}} \quad \text{Formel 70}$$

Für diese Struktur wurde der Korrekturfaktor abhängig von den Parametern  $m$  und  $\lambda$  berechnet [ver 81].  $\lambda$  gibt das Verhältnis der Kontaktlänge und der Länge der gesamten Außenkante der Struktur wieder. Der Scharparameter  $m$  ist wie folgt bestimmt durch den Hall-Winkel  $\theta$ :

$$m = \frac{\Theta}{\pi/2} \quad \text{Formel 71}$$

Da  $\lambda$  für die verwendete Struktur im Bereich von etwa 0.33 liegt, ergibt sich aus Abbildung 12 ein Korrekturfaktor im Bereich von 1 annähernd unabhängig vom Hall-Winkel. Eine Korrektur der gemessenen Hall-Spannung wurde daher nicht durchgeführt.

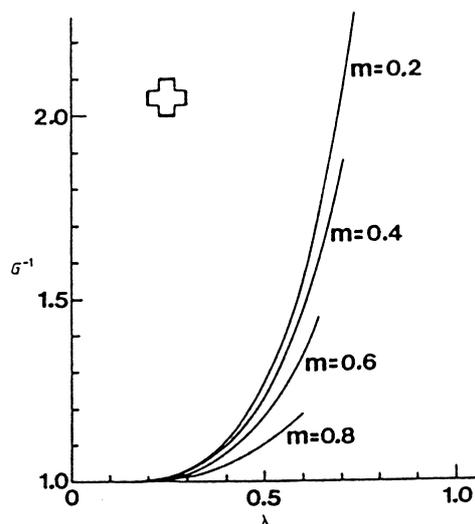


Abbildung 12 Berechnete Korrekturfaktoren für eine Hall-Kreuz-Struktur mit unterschiedlicher Geometrie (angegeben über den Parameter  $\lambda$ , siehe Text) und abhängig vom Hall-Winkel (angegeben über den Parameter  $m$ ). Nach [pop 93].

### 3.1.2. Herstellung der sensitiven Materialien

Die Herstellung der sensitiven Materialien folgt der Beschreibung in [kap 97] und [kap 99]: Reines flüssiges Zinnchlorid wird unter Zugabe von  $\text{NH}_4$ -Lösung im Eisbad als  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  ausgefällt. Durch geeignete Anpassung der Parameter dieses Sol-Gel-Prozesses entstehen nanokristalline Partikel von genau definierter Größe. Nach Trocknen und Brennen bei

Temperaturen bis zu  $1000^{\circ}\text{C}$  entsteht  $\text{SnO}_2$ . Das so gesinterte Material wird wieder in einer Planetenkugelmühle gemahlen. Durch Zugabe von löslichen Edelmetallhalogeniden zu einer  $\text{SnO}_2$ -Suspension kann eine zusätzliche Oberflächendotierung erfolgen. Nach erneuter Trocknung kann das pulverförmige Material unter Verwendung organischer Lösungsmittel zu einer druckfähigen Paste umgearbeitet werden. Abbildung 13 zeigt den schematischen Ablauf.

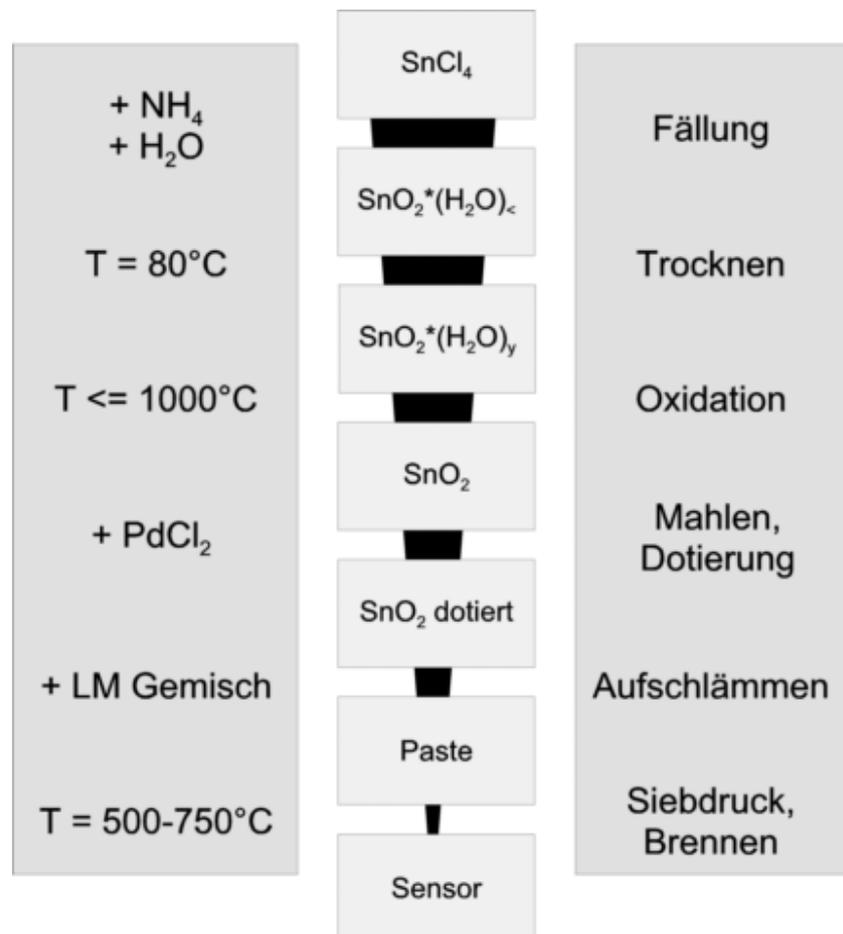


Abbildung 13 Schematischer Ablauf der Herstellung der nanokristallinen dotierten Zinndioxidmaterialien.

### 3.1.3. Aufbau der Meßelektronik für kleine Winkelgeschwindigkeit

Der gesamte Aufbau wurde in einer Impedanzmeßkammer der Firma Siemens realisiert. Die eigentliche Probe wurde über eine speziell entwickelte Elektronikplatine mit diskret aufgebauten Instrumentenverstärkern angeschlossen. Es wurden ausschließlich hochwertige DiFet-Operationsverstärker des Typs OPA602 /bur 96/ verwendet. Diese Operationsverstärker weisen eine sehr hohe Eingangsimpedanz ( $10^{12}\Omega$ ) und geringes Rauschen auf. Somit können Proben mit einem Widerstand von bis zu  $10^9\Omega$  vermessen werden. Abbildung 16 zeigt den

Schaltplan der Auswerteelektronik. Links oben befindet sich die Stabilisierung für die Versorgungsspannungen (+12 und -12V) für die Operationsverstärker mit den low-drop-Festspannungs-Linearreglern U10 und U11 */nat 00/*. Versorgt wird die Platine über JP9 mittels eines externen selbstgebauten Dual-Netzteils für +15 und -15V. Rechts oben ist die Spannungsversorgung für die Heizung mit über das Potentiometer R2 einstellbaren Linearregler lm317 */nat 00/* dargestellt. Die Heizspannungsversorgung und -regelung ist völlig getrennt von der restlichen Elektronik ausgeführt. Die Spannungsfühlerkontakte für die Heizspannung sind über JP2 und JP13 herausgeführt. JP13 bietet dabei die Möglichkeit, die Masse der Heizspannungsversorgung (GND) mit der Masse der Spannungsversorgung für die Hall-Elektronik (GNDA) zu verbinden. Damit kann an JP2 die anliegende Heizspannung auf die Masse der gesamten Elektronik bezogen gemessen werden. Unterhalb der Spannungsversorgung befindet sich im Schaltplan ein Addierer (U12) für interne (U\_INT) und externe (JP10) Referenzspannung. Die resultierende Referenzspannung U\_ref\_out kann (gebuffert mittels U18) über JP15 ausgelesen werden, über R10 wird der Referenzstrom erzeugt. U8 bildet als Amperostat diesen konstanten Strom auf die Kontakte U<sub>ges</sub> und U<sub>Bez</sub> der Hall-Probe ab. R10 wurde dabei an jede Probe derart angepaßt, daß der Amperostat eine Spannungsverstärkung (Verhältnis zwischen U\_ref\_out und der Spannung an der Hall-Probe) von maximal 10 beim höchsten gemessenen Widerstandwert der Probe hat. U6 und U7 dienen als Impedanzwandler für die Spannungsabgriffspunkte U<sub>enter</sub> und U<sub>exit</sub> auf der Probe. Damit kann die über den Strompfad anliegende Spannung in Vierpol Technik gemessen werden.

Darunter befinden sich die diskret aufgebauten Instrumentenverstärker. Diese ermöglichen neben der Messung aller an der Probe auftauchenden Spannungen einen Abgleich von Offsetspannungen durch Probenasymmetrien und damit eine einfache Messung der Hall-Spannungssignale. Die Spannungen U<sub>1</sub>, U<sub>2</sub>, U<sub>3</sub> und U<sub>4</sub> werden in den diskret aufgebauten Instrumentenverstärkern für die Hall-Spannungen gemessen. Die Operationsverstärker U5, U4, U3 und U2 sind als Impedanzwandler geschaltet. Die Verstärkung wird über R13, R14 und R23 bzw. über R28, R38 und R39 eingestellt. Die Ausgangsspannungen der Impedanzwandler stehen direkt an JP7, JP8, JP3 und JP4 zur Verfügung. Im unteren Bereich befindet sich eine von -2.5V bis +2.5V einstellbare Konstantspannungsquelle bestehend aus U15, U16 als Präzisionsspannungsquelle des Typs lm336 und den Treibern U9 und U17. Über das Potentiometer R17 kann die interne Referenzspannung U\_INT eingestellt werden. Über R29 und R31 bzw. R32 und R34 kann jeweils ein zusätzlicher Strom in die beiden Instrumentenverstärker eingespeist werden, um so aus Probenasymmetrien herrührende

Offsetspannungen abzugleichen. Die Schaltung der Instrumentenverstärker folgt im wesentlichen Vorlagen aus /tie 99/ und /bur 96/.

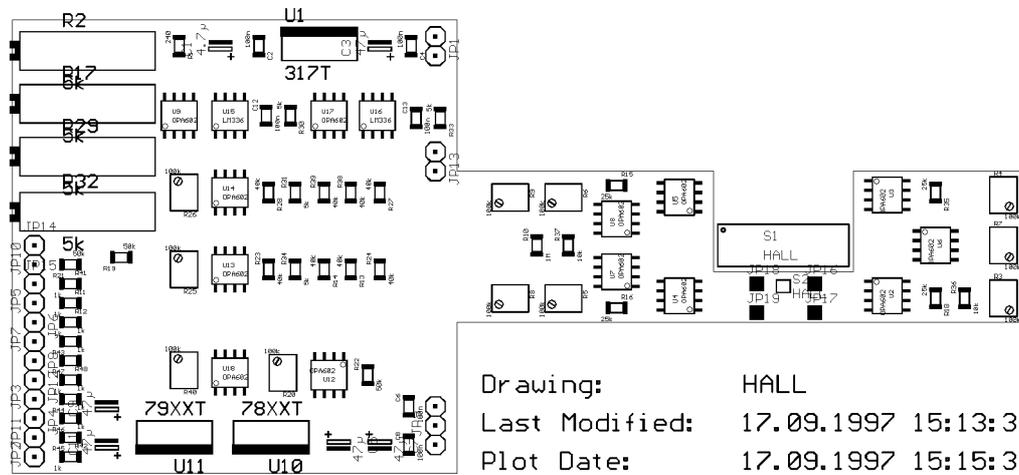


Abbildung 14 Bestückung der Multilayerplatine für die Hall-Messungen. S1 ist der zu untersuchende Hall-Sensor. S2 ist der Referenzsensor für die Lock-in-Messungen. Die Kontaktierung des Hall-Sensors erfolgt über Edelmetalle (siehe Abbildung 15). R2 dient der Einstellung der Heizspannung, über R17 kann der Referenzstrom eingestellt werden und mit R29 und R32 können die Instrumentenverstärker abgeglichen werden.

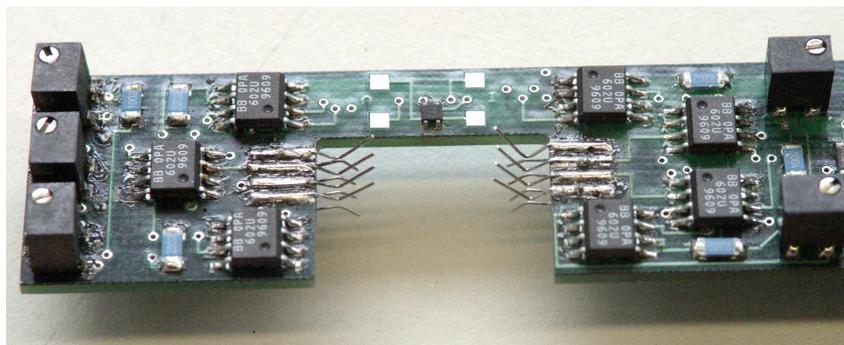


Abbildung 15 Detailaufnahme der bestückten Platine (die federnden Edelmetalle /god 99/ kontaktieren den hier nicht gezeigten Sensor von unten und oben. Die Messungen an den strombelasteten Heizspannungszuführungen erfolgen in Vierpunkt-Technik. Jeweils drei der unteren Kontakte auf jeder Kontaktseite bilden dabei die Stromzuführung, die vierten Kontakte dienen als Spannungsfühler.

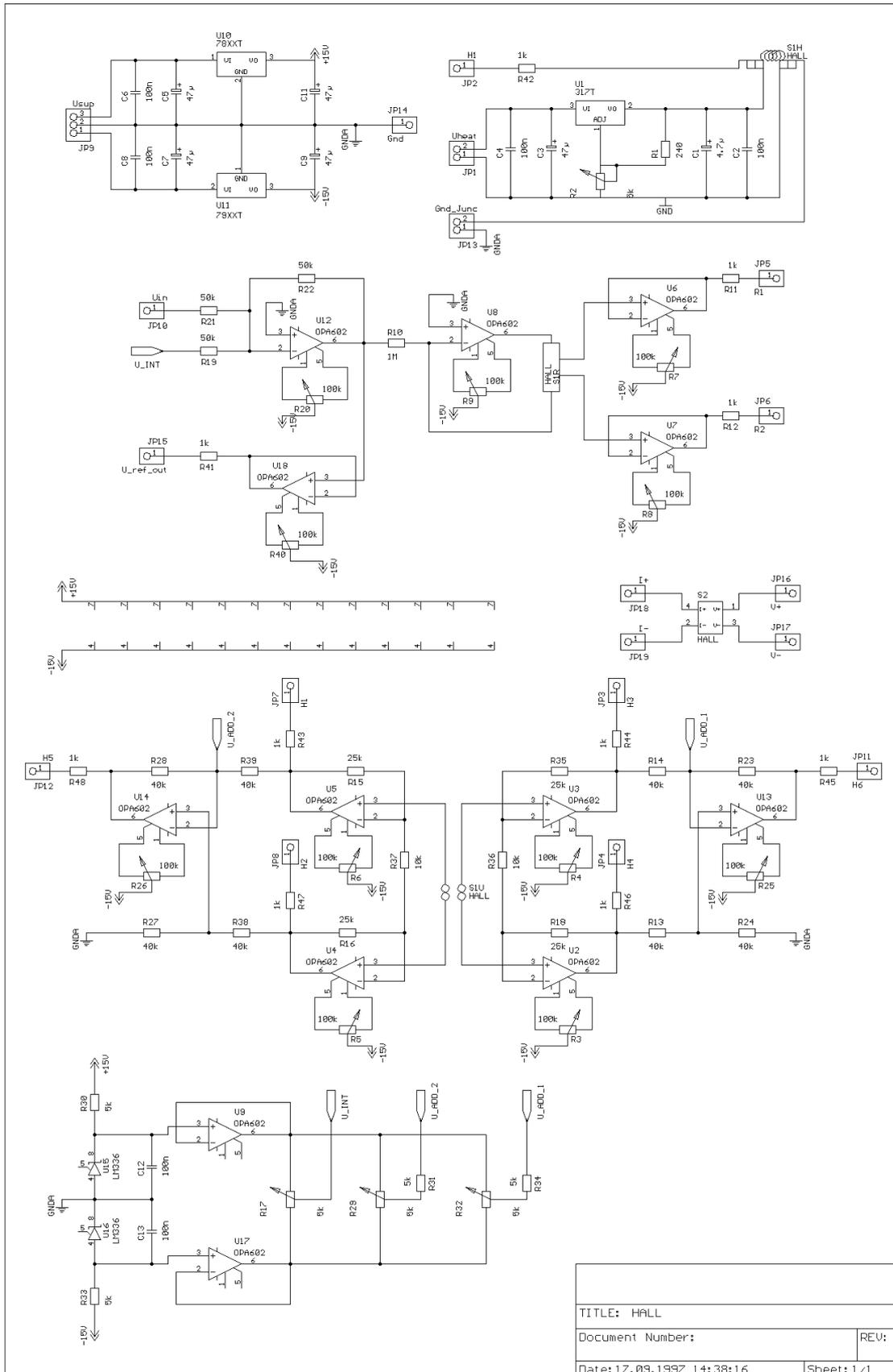
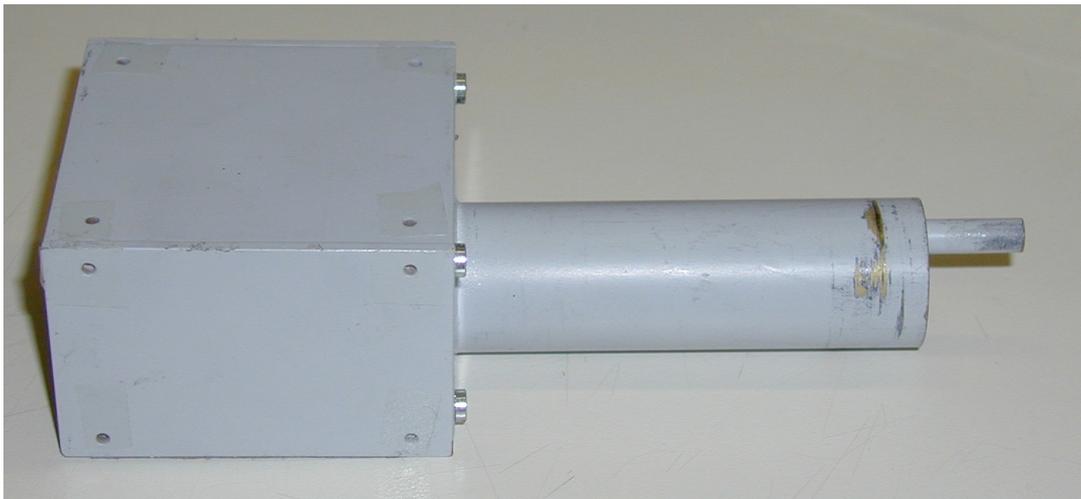


Abbildung 16 Schaltplan der Elektronik für die Hall-Messungen, Beschreibung siehe Text

Die gesamte Elektronik wurde bis auf die Spannungsregler für die Heizspannungsquelle und die Stabilisierung der Versorgungsspannung und bis auf die Potentiometer in SMD-Technik aufgebaut, um kleine Abmessungen zu erhalten. Dies ist nötig, um die Elektronik in die elektrisch geschirmte Gasmesskammer (siehe Abbildung 17) einbauen zu können, die ihrerseits wieder in den Magnet eingeschoben wird.

Die Elektronik wurde auf einer vierlagigen Multilayerplatine aufgebaut, um gute Schirmeigenschaften und kleine Spannungsdifferenzen auf der Massefläche (GNDA) zu erhalten.



*Abbildung 17 Gezeigt ist die Meßkammer aus Messing. Die Platine für die Hall-Messungen mit der Probe kann von links eingeschoben werden. Der rechte, runde Teil der Meßkammer wird in den Magneten eingeschoben. Ganz rechts befindet sich der Gaseinlaß. Nach Einbau der Platine wird die Kammer am Platineneinschub bis auf eine kleine Luftauslaßöffnung luftdicht verschlossen, um Rückdiffusion besonders von Raumfeuchte zu verhindern.*

Einflüsse des Magnetfeldes auf die Elektronik wurden mittels „Dummys“ getestet, die mit jeweils vier Metallschichtwiderständen im SMD-Format 1206 bestückt wurden. Die Widerstände wurden auf eine 0,5 mm dicke beidseitig kupferbeschichtete Epoxidharzplatine aufgelötet. Abbildung 18 zeigt einen mit 10 M $\Omega$  Widerständen bestückten Dummy. Die Strukturierung der Kupferschichten auf der Platine erfolgte auf beiden Seiten in einer mit den Strukturen auf Aluminiumoxid übereinstimmenden Form. Dazu wurde eine Präzisionsfräsmaschine der Firma vhf /vhf 96/ verwendet. Die Kupferflächen der Platinen wurde anschließend poliert und in einer Stärke von 2 $\mu$ m chemisch verzinkt /rst 99/. Es

wurden mehrere Dummies mit unterschiedlichen Widerstandswerten hergestellt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 10 zusammengefaßt..



Abbildung 18 Dummy, aufgebaut mit  $10\text{ M}\Omega$  Widerständen auf einer Epoxidharzplatine mit  $0,5\text{ mm}$  Dicke. Von der Rückseite scheint der (für diese Messungen unbenutzte) Heizungsmäander durch.

Nom. Widerstand	Strom	Rauschspannung	Standardabweichung Widerstand
$100\text{ k}\Omega$	$100\text{ }\mu\text{A}$	$15\text{ }\mu\text{V}$	$80\Omega$
$1\text{ M}\Omega$	$1\text{ }\mu\text{A}$	$60\text{ }\mu\text{V}$	$400\Omega$
$10\text{ M}\Omega$	$0,1\text{ }\mu\text{A}$	$240\text{ }\mu\text{V}$	$1500\Omega$

Tabelle 10 Ergebnisse der Testmessungen von mit Widerständen bestückten Substraten anstelle von Hall-Proben bei rotierendem Magnetfeld zur Bestimmung von Einflüssen des magnetischen Feldes auf die Elektronik. Die Spalte „Rauschspannung“ gibt die Standardabweichung von jeweils 83 Meßwerten (aufgenommen innerhalb von etwa 6min) der an den Dummy-Kontakten U1/U3 und U2/U4 gemäß Abbildung 10 anliegenden Spannung an. Dabei erfolgte bereits im Digitalmultimeter eine Mittelung über zehn einzelne Meßwerte. Einflüsse des variierenden Magnetfeldes konnten auch bei einer Transformation der Spannungsmesswerte in den Frequenzraum nicht festgestellt werden. Die Spalte „Abweichungen Widerstand“ gibt die Standardabweichung der aus dem vorgegebenen Strom und der gemessenen (verrauschten) Spannung zwischen  $U_{\text{ges}}$  und  $U_{\text{Bez}}$  errechneten absoluten Widerstände an .

Eine weitere Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses der Messungen war durch eine magnetische Abschirmung der elektronischen Bauteile, insbesondere der Operationsverstärker mittels eines Rings aus Metall mit hoher Permeabilität (Mumetall) */vac 00/* vorgesehen. Dies ließ sich aber angesichts der auftretenden Kräfte nicht realisieren. Auf einen Ring (22x5mm) mit 15mm Länge aus Mumetall um die Platine traten in Richtung der Kernbohrung des Magneten in der Streufeldzone Kräfte von bis zu etwa 100N auf, quer zur Bohrung lagen die Kräfte -bedingt durch Rand- und Streufelder im Inneren der Bohrung- bei etwa 30N.

Die auf der Platine integrierte Stromquelle ist durch den Spannungsbereich von bis zu etwa 6V limitiert. Um Proben mit höheren Strömen beaufschlagen zu können, wurde eine externe Stromquelle verwendet */kni 15/*. Als Netzteile für die Motoransteuerung und für die Sensorheizung wurden die Modelle HPE3610A der Firma Agilent verwendet. */hpe 36/*. Diese wurden jeweils im Konstantspannungsbetrieb eingesetzt.

Mit einem über die serielle Schnittstelle vom PC (handelsübliches DOS-basiertes System mit einem 80386 Prozessor, SCSI-Festplatte, VGA-Graphik) gesteuerten Digitalmultimeter der Firma Keithley 2000 */kei 20/* mit 10-Kanal-Scannerkarte wurden etwa alle 2,5s folgende Spannungen erfaßt (gemessen gegen JP14 GNDA): Die am Amperostat anliegende Eingangsspannung  $U_{ref\_out}$  auf JP15,  $U_{enter}$  auf JP5,  $U_{exit}$  auf JP6,  $U_1$  auf JP7,  $U_2$  auf JP8, die Ausgangsspannung des ersten Instrumentenverstärkers auf der Platine  $U_{hall1}$  auf JP12,  $U_3$  auf JP3,  $U_4$  auf JP4, die Ausgangsspannung des zweiten Instrumentenverstärkers  $U_{hall2}$  auf JP11 und die Heizspannung des Sensorsubstrates  $U_{heiz}$  auf JP2. Dabei wurden jeweils zehn Meßwerte bereits im Multimeter gemittelt. Das Programm für die Auslesung wurde in Borland Pascal 7.0 */bor 92/ /ros 91/ /inp 94/* geschrieben. Eine einfache graphische Oberfläche symbolisiert die Hall-Struktur und zeigt zu jedem Elektrodenort den entsprechenden Meßwert, über Funktionstasten können einzelne Meßwerte oder Serien von Meßwerten aufgenommen werden. Jeder erfaßte Wert wird dabei direkt in eine ASCII-Datei geschrieben.

Für schnellere Messungen, allerdings mit deutlich geringerer Auflösung, wurde eine 16-Kanal-Analog-Digital-Einsteckkarte der Firma Advantech mit 12Bit Auflösung des A/D-Wandlers */adv 96/* verwendet. Hier waren Messungen (auch bei Mittelung über 100 Meßwerte pro Kanal) im zeitlichen Abstand von weniger als 0,5s möglich. Die verwendete Karte zeigte über die Masseleitung Störeinstrahlungen aus Prozessor- und Systemtakt. Diese traten zwar nur bei wenigen einzelnen Meßwerten auf, führten aber selbst bei Mittelung über viele

Meßwerte zu erheblichem Rauschen. Deshalb wurde diese Lösung schlußendlich nur für Testmessungen verwendet.

Die auf diese Art eingelesenen Daten wurden in Excel importiert und weiter ausgewertet. Abbildung 19 zeigt das Ergebnis einer Messung bei einer Strombeaufschlagung des Sensors mit  $400\mu\text{A}$  (Sensor 3, Dotiermaterial Palladium mit einem Gewichtsanteil von 0,2%,  $290^\circ\text{C}$ , 20ppm CO, Fluß 100ml, 50% rel. Feuchte). Die Umlaufzeit des Magneten betrug etwa 108s. Die mit dieser Frequenz gemessene Hall-Spannung von etwa 5mV entspricht der doppelten Hall-Spannung bei einem Differenzfeld von 2Tesla. Die durch die Leitungsführung auf der Platine bedingte Induktionsspannung erreicht theoretisch bei dieser kleinen Winkelgeschwindigkeit nur Werte von wenigen  $10^{-6}\text{Volt}$ , was auch durch oben erwähnte Dummy-Messungen bestätigt werden konnte.

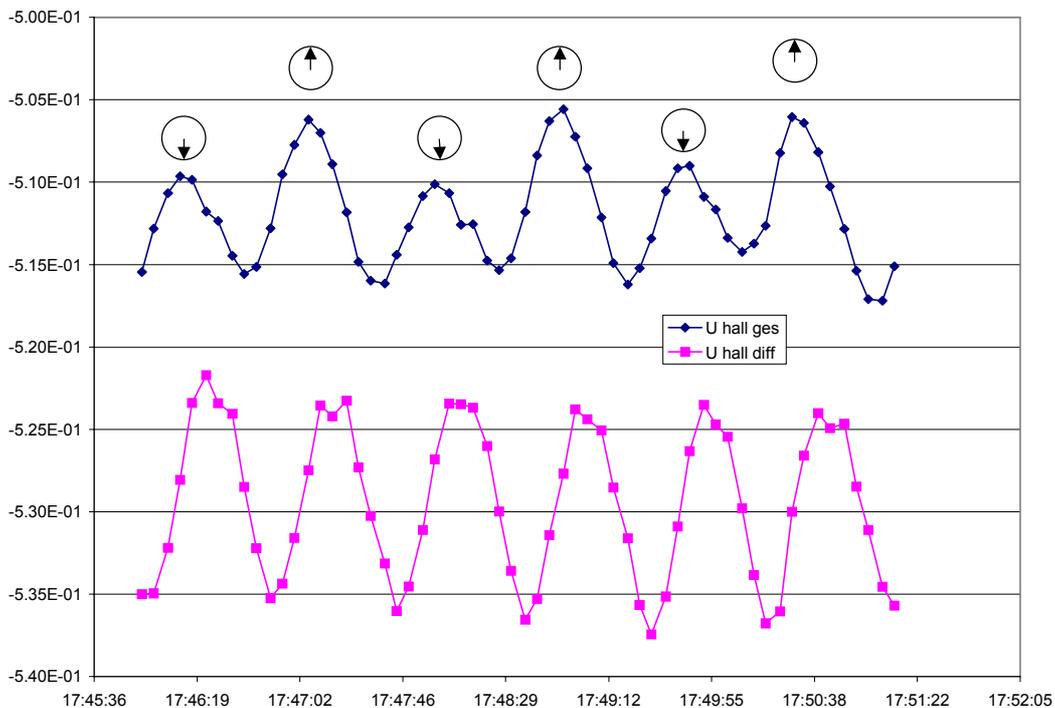


Abbildung 19 Typisches Beispiele für die Hall-Spannungsmessung. Die obere Kurve stellt den Meßwert ( $U_1 - U_2 + U_3 - U_4$ ) dar (Bezeichnungen gemäß Abbildung 10), die untere Kurve entspricht dem Wert ( $U_1 - U_3 + U_2 - U_4$ ) zuzüglich eines konstanten addierten Offsetwertes (weitere Beschreibung siehe Text). Die Kreise mit Pfeilen bezeichnen die Position des Magneten und die Richtung des Magnetfeldes bei horizontal gelagerter Probe. Die Strombeaufschlagung erfolgte bei dieser Messung mit einer externen Präzisionsstromquelle.

Allerdings variiert bei den Proben durch das Magnetfeld und die daraus resultierende Verschiebung der Ladungsträger auch der Bahnwiderstand (Widerstand der Probe zwischen den Elektroden  $U_{\text{ges}}$  und der Bezugselektrode  $U_{\text{Bez}}$ ) im Bereich von etwa 1%. Daraus resultieren in Verbindung mit lateralen Abweichungen in der Schichtdicke Störspannungen (in Abbildung 19 die untere Kurve), deren Periodenlänge einer halben Umlaufzeit des Magneten entspricht. Im Bahnwiderstand sind auch Einflüsse der unterschiedlichen Leitfähigkeit von Schichtanteilen an der Phasengrenze sensitives Material/Luft und an der Grenze sensitives Material/Substrat zu sehen (weiteres dazu in Kapitel 4).

### 3.1.4. Aufbau der Meßelektronik für höhere Winkelgeschwindigkeit

Die gesamte Apparatur wurde wiederum in einer Impedanzmeßkammer der Firma Siemens aufgebaut. Die Netzspannungszuführung in die Kammer wurde mittels eines  $\pi$ -Filters /sch 96/ gefiltert. Um Störungen über die Netzzuleitungen in der Kammer aus den verwendeten Geräten zu vermeiden, wurden ausschließlich Geräte mit Filtern in der Netzspannungszuführung verwendet.

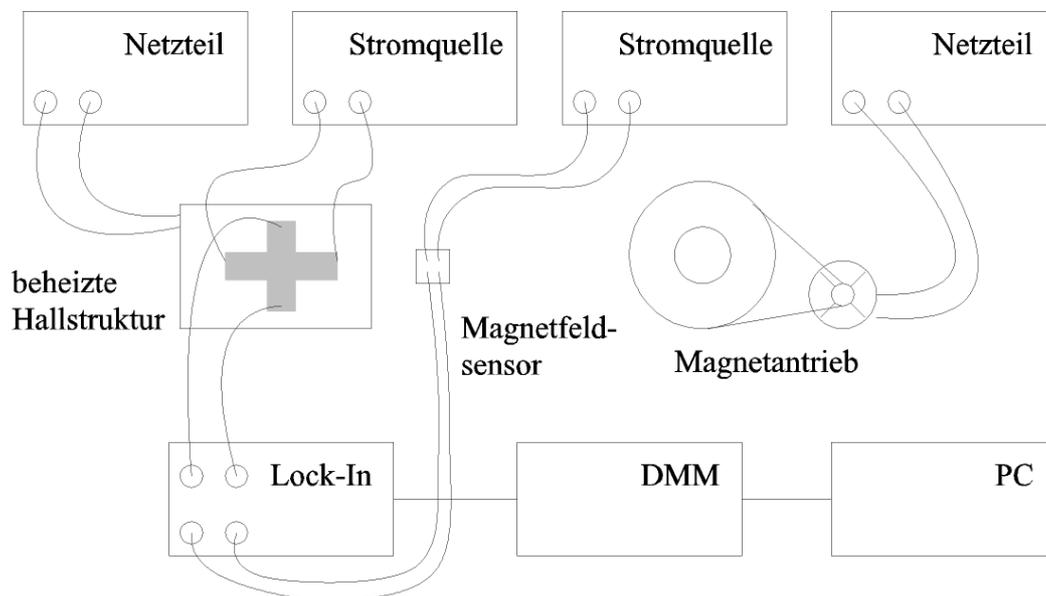


Abbildung 20 Aufbau des Hall-Meßplatzes für höhere Rotationsgeschwindigkeit.  
Beschreibung des Aufbaus und der Geräte siehe Text.

Als Halter für die Hall-Struktur und den Magnetfeldsensor wurde eine unbestückte Platine, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, eingesetzt. Die Verbindungen zwischen Hall-Sensor und Elektronik wurden über geschirmte Koaxialkabel vom Typ RG174 realisiert. Abbildung 20 zeigt schematisch die Verbindungen. Es wurden nur Messungen am mit 0.2% Palladium-

dotierten Zinndioxidmaterial durchgeführt, da bei diesem Material die Leitfähigkeit wesentlich größer ist und der Eingangswiderstand des verwendeten Lock-in-Verstärkers nur Messungen an Proben mit einem Widerstand bis etwa  $1\text{M}\Omega$  zuläßt.

Als Lock-in-Verstärker wurde das Modell 5210 der Firma Ortec /pri 52/ mit differentiellm Spannungseingang und  $100\text{M}\Omega$  Eingangsimpedanz verwendet. Der Lock-In-Verstärker multipliziert das nach dem differentiellen Eingangsverstärker vorhandene Signal der Spannungsfühlerkontakte des Hall-Kreuzes mit einer Referenzspannung. Die Referenzspannung ist eine sinusförmige Wechselspannung aus dem parallel zur Probe betriebenen Magnetfeldsensor und entspricht in Frequenz und Phase dem umlaufenden B-Feld. Geräteintern wird diese Spannung amplitudennormiert. Das Produkt aus Eingangssignal und Referenzsignal wird gleichgerichtet. Auf dem Ausgangssignal sind alle anderen Frequenzanteile des ursprünglichen Eingangssignals als Wechselspannung vorhanden. Mittels eines nachfolgenden Tiefpasses können alle Wechselspannungsanteile aus dem Ausgangssignal gefiltert werden. Der Lock-in-Verstärker 5210 besitzt zwei Kanäle für die Multiplikation, wobei in den beiden Kanälen die Referenzfrequenz um  $90^\circ$  verschoben ist. Somit können auch Signale erfaßt werden, die bezüglich der Referenzfrequenz eine Phasenverschiebung aufweisen, und die im ungünstigsten Fall ( $90^\circ$  bzw.  $270^\circ$  Phasenverschiebung) mit einem Einphasen Lock-in-Verstärker völlig unterdrückt würden.

Die Anzeige der gemessenen Ergebnisse erfolgt über  $3\frac{1}{2}$ -stellige Digitalanzeigen, die Signale stehen aber auch analog zur Verfügung und wurden über ein Digitalmultimeter der Firma Keithley, Typ Keithley 2000 /kei 20/, ausgelesen.

Als Umlauffrequenz wurden  $0,6\text{Hz}$  gewählt, der Tiefpaß im Eingangsfilter wurde auf  $5\text{Hz}$  eingestellt. Die dynamische Reserve des Lock-in-Verstärkers wurde auf  $60\text{dB}$  eingestellt, damit ergibt sich für den Ausgang eine Stabilität von  $50\text{ppm}$ . Gemessen wurde ausschließlich im XY-modus der X-Kanal, der bei  $180^\circ$  oder  $0^\circ$  Phasenverschiebung die höchste Empfindlichkeit zeigt. Als Triggermodus für den Lock-in-Verstärker wurde der sogenannte 8F-Modus gewählt, der während jeder Signalperiode 8 Messungen des Ausgangs des Multiplizierers durchführt und vor der Anzeige elektronisch mittelt. Als Zeitkonstante für den Ausgangsfilter wurden  $30\text{s}$  eingestellt, gemessen wurden Werte aber erst nach jeweils einigen Minuten Betriebszeit.

Das Signal des Referenzsensors und des Ausgangssignals nach dem differentiellen Eingangsverstärker wurde laufend über ein Zweikanal-Oszilloskop der Firma Tektronix kontrolliert /tek 38/.

Als Stromgeber für den Hall-Sensor und für die Hall-Probe wurde jeweils ein Stromkalibrator der Firma Knick, Modell J152 */kni 15/*, verwendet. Dieser liefert einen digital einstellbaren Strom mit einer Genauigkeit von  $10^{-4}$  bei einer Auflösung von 10nA. Außerdem kann für den Laststrom eine Spannungsbegrenzung im Bereich von +/- 20V eingestellt werden. Es erfolgt eine automatische Detektion bei Überschreitung der einstellbaren Spannungsgrenzen, also bei zu kleinem aufgeprägten Strom. Die Ausgangsspannung ist galvanisch getrennt, die bipolare Endstufe erlaubt den kontinuierlichen Betrieb der Last am Ausgang auch beim Polaritätswechsel. Der Temperaturkoeffizient liegt bei +/-15 ppm/K, die Einstellzeiten liegen bei etwa 100ms auf  $10^{-3}$  vom Einstellwert.

Als Netzteile für die Motoransteuerung und für die Sensorheizung wurden die Modelle HPE3610A der Firma Agilent verwendet */hpe 36/*. Diese wurden jeweils im Konstantspannungsbetrieb eingesetzt und bieten dann eine Lastausregelung besser als 0.01% bei Wechsel von unbelastetem Ausgang auf 10% der maximalen Last und eine thermische Stabilität besser als 0.5ppm/K. Die Restwelligkeit im Betrieb für die Sensorheizung lag bei unter 2mV, gemessen mit dem Speicheroszilloskop */tek 38/*. Die Abweichung vom eingestellten Spannungswert lag nach der Einschaltphase und nach dem Erreichen konstanter Betriebsbedingungen bei unter 10mV.

Die Heizspannung wurde wie die Spannung des Lock-in-Verstärkers mittels des Digitalmultimeters Keithley 2000 */kei 20/* erfaßt und per serieller Schnittstelle am PC aufgezeichnet.

## **3.2. Entwicklung mikrostrukturierter Zinndioxidsensoren mit nanokristallinem Sensormaterial**

### **3.2.1. Aufbau der Sensoren**

Die verwendeten Substrate wurden in Kooperation mit dem *Institute of Microtechnology* der Universität Neuchâtel, Arbeitsgruppe Prof. N. de Rooij entwickelt. Die Herstellung bis zur Vereinzelung der Strukturen erfolgte im dortigen Reinraum.

Der Entwurf und die Charakterisierung bezüglich Struktur, Temperaturverhalten und Verhalten im beschichteten Zustand erfolgte an der Universität Tübingen. Weitere Details zum Herstellungsprozeß finden sich bei */bri 00/*. Es wurden unterschiedliche Elektrodenstrukturen (siehe Tabelle 7 und Abbildung 21) entworfen. Wichtigstes Ziel war dabei, möglichst unterschiedliche Geometriefaktoren zu erhalten.

Größe des vereinzelt Substrats	3000 x 5000 $\mu\text{m}$
Membrangröße	1500 x 1500 $\mu\text{m}$ bzw. 1000 x 1000 $\mu\text{m}$
Größe des aktiven Bereiches	750 x 750 $\mu\text{m}$ bzw. 500x500 $\mu\text{m}$
Elektrodenabstände der Zwei-Elektrodenstruktur	5, 10, 50, 100, 500 $\mu\text{m}$
Elektrodenbreite und Abstände bei der Interdigitalstruktur	5, 10, 50, 100 $\mu\text{m}$

Tabelle 11 Geometrische Kenngrößen der mikrostrukturierten Substrate.

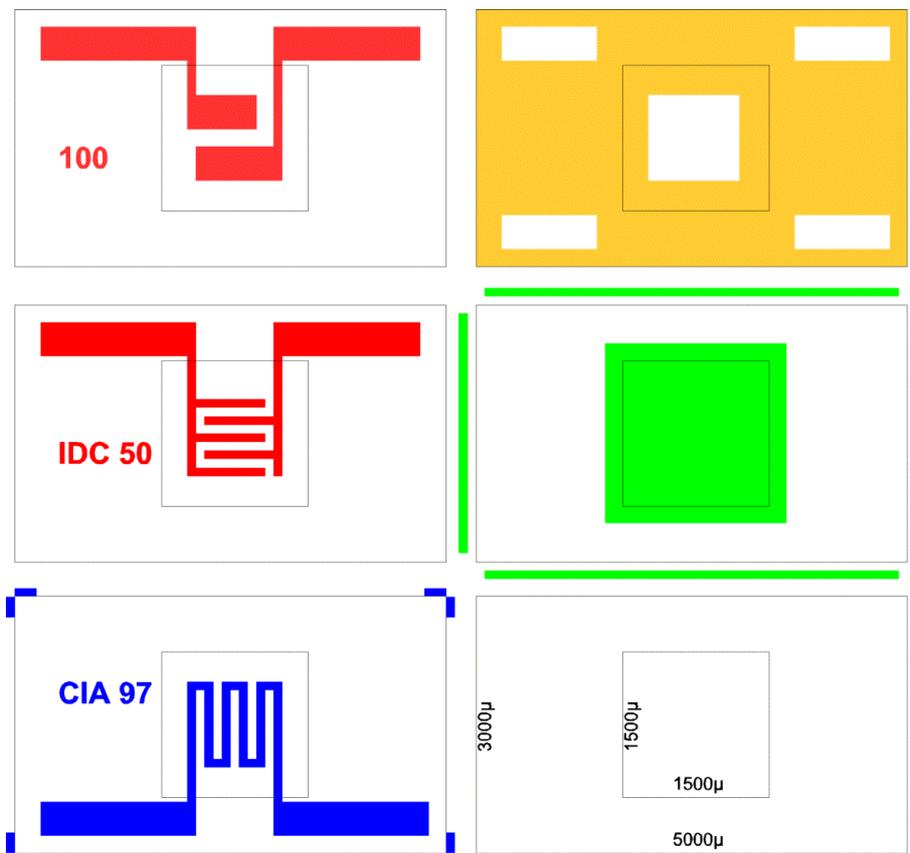


Abbildung 21 Übersicht über den verwendeten Maskensatz (gezeigt ist jeweils nur der Ausschnitt für einen einzelnen Sensor). Links oben die alternativ eingesetzten Masken für eine 2-Elektroden-Struktur und eine Interdigitalstruktur, darunter die Maske für den Heizer, rechts oben die Maske für das Freilegen der Kontakte und Elektrodenflächen, darunter die Maske für die Rückseitenätzung. Rechts unten ist die Größe der fertigen Struktur angegeben.

Durch geeignete Auswahl des Substrates kann der Widerstand des Sensors selbst bei sehr unterschiedlichem spezifischen Widerstand des Beschichtungsmaterials in einem für eine

einfache Messung geeigneten Bereich gehalten werden. Es konnte eine Variation des Geometriefaktors von etwa 1,5 (bei der 500 $\mu\text{m}$  2-Elektrodenstruktur) bis etwa 7500 (bei der 5 $\mu\text{m}$  Interdigitalstruktur) erzielt werden.



Abbildung 22 Ein thermisch oxidiertes Si-Wafer (80nm Oxiddicke, 100-Orientierung) wird mit einer 250nm dicken Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-LPCVD-Schicht gesputtert.

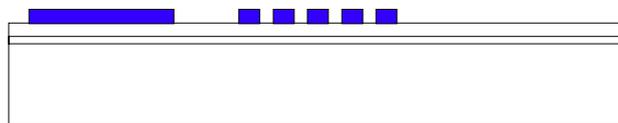


Abbildung 23 Ein Lift-off-Prozeß für die 250nm dicke RF-gesputterte Pt-Schicht des Heizers folgt, unter und auf der Pt-Schicht wird eine Tantal-Haftvermittlerschicht gesputtert.

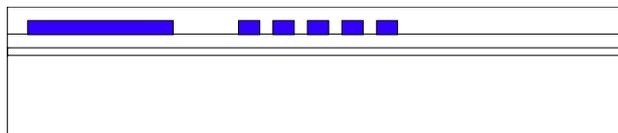


Abbildung 24 Eine durchgehende Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-LPCVD-Schicht (250nm) wird als Isolationsschicht über der Heizung gesputtert.

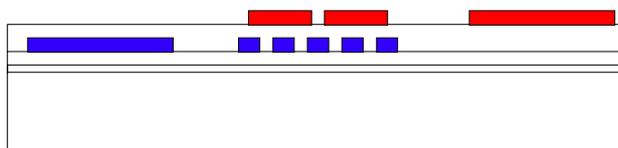


Abbildung 25 Ein weiterer Lift-off Prozeß ergibt eine wiederum 150nm dicke Pt Schicht für die Elektroden. Unter der Pt-Schicht befindet sich wieder eine Tantal-Haftvermittlerschicht.

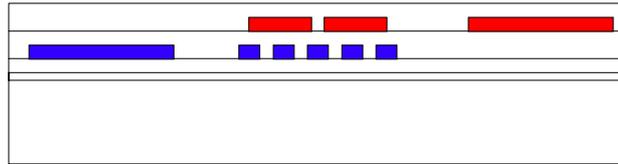


Abbildung 26 Eine weitere durchgehende  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -LPCVD-Schicht (250nm) bildet den Schichtabschluß.

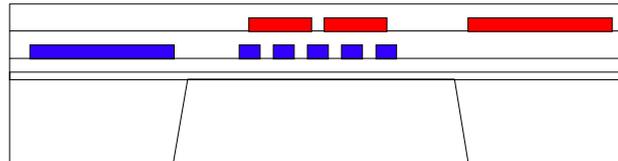


Abbildung 27 Ein anisotropes Naßätzverfahren auf NaOH Basis liefert die hier dargestellte Membranöffnung (es werden die 111-Ebenen freigelegt), gleichzeitig wurden für einige Chargen Bruchgräben zur Vereinzelung der Sensoren entlang der Außenkanten geätzt.

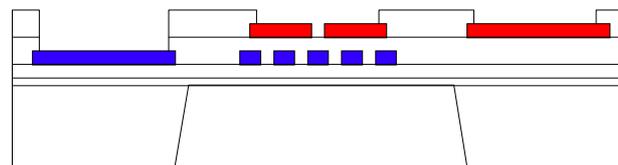


Abbildung 28 Reaktives Ionenätzen wurde eingesetzt, um die Fenster für die Anschlußkontakte und für die aktive Membranfläche zu öffnen.

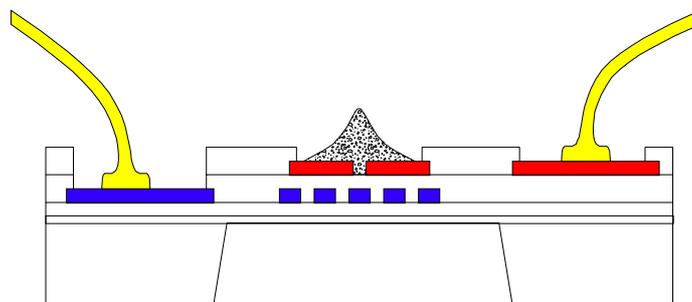


Abbildung 29 In einem letzten Schritt folgt die Beschichtung mit sensitivem Material und die Kontaktierung (hier durch ball-wedge-bonding).

In einem weiteren Maskensatz wurde die Größe einiger Membranen pro Wafer auf  $1000 \times 1000 \mu\text{m}$  reduziert. Bei anderen Strukturen wurden die Zuleitungen für Heizer und

Elektrode diagonal über die Ecken der Membrane verlegt. Außerdem wurde bei einigen Membranstrukturen unter der beheizten Fläche eine etwa 10µm dicke Siliziumschicht zur Verbesserung der Temperaturverteilung belassen. Dabei erfolgte die Rückseitenätzung in einem mehrstufigen Prozeß mit jeweils unterschiedlichen Masken, um eine möglichst gute Dickenhomogenität zu erreichen.

Generation 1:	
Membranstärke	450nm Siliziumoxid
Maximale Temperatur	Tmax etwa 550°C (bei Fremdheizung)
Besonderheiten	Eigenheizung nur bis etwa 350° möglich, Isolationsprobleme bei höheren Temperaturen
Generation 2:	
Membranstärke	400nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Maximale Temperatur	Tmax 750°C (bei Eigenheizung)
Besonderheiten	Auch Goldelektroden verfügbar, abgerundete Strukturen durch Fehler in Maske für Bruchgräben
Generation 3:	
Membranstärke	500nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> (höherer SiO <sub>2</sub> -Anteil in der Schicht zwischen Elektrode und Heizung)
Maximale Temperatur	Tmax 1000°C (bei Eigenheizung)
Besonderheiten	Geringere Stabilität als Generation 4 bei Temperaturmodulation
Generation 4:	
Membranstärke	500nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Maximale Temperatur	Tmax >1000°C (bei Eigenheizung)
Besonderheiten	

*Tabelle 12 Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Generationen der Strukturen.*

Abbildung 22 bis Abbildung 29 zeigen die schematische Abfolge der Prozeßschritte. Die angegebenen Schichtdicken beziehen sich dabei auf die letzte und temperaturstabilste Generation der Strukturen (siehe Tabelle 12). Das Aufbringen der LPCVD-Schicht erfolgte in einem mehrstufigen Prozeß unter Variation insbesondere der Abscheidetemperatur. So konnte die Stabilität der Membran erheblich erhöht werden. Um ein aufwendiges try-and-error-Verfahren für die Membranstabilität (bestehend aus Schichtabscheidung, Ätzen, Rampen der Membrantemperatur) zu vermeiden, wurde als Optimierungsparameter die innere Materialspannung im Wafer bzw. innerhalb des abgeschiedenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Materials verwendet. Zur Messung der inneren Spannungen dient dabei die Verbiegung eines unstrukturierten Testwafers mit identischem Schichtaufbau [ten 96]. Somit konnte der Schichtaufbau zerstörungsfrei und ohne den viel aufwendigeren Weg der Ätzung und Untersuchung

einzelner Membranen lediglich durch kurzes Unterbrechen des Abscheidungsprozesses optimiert werden.

Insgesamt wurden vier Generationen der Strukturen hergestellt. Die Temperaturbelastbarkeit konnte dabei von Generation zu Generation deutlich erhöht werden: In der ersten Generation traten Isolationsprobleme auf, weil die Kanten der Platinschicht der Heizung senkrecht zur Membran nach oben abstanden (siehe Abbildung 30). An diesen Stellen brach bei erhöhter Temperatur die Isolationsschicht. Durch Erhöhung der Schichtdicke des Lackes für den Lift-off-Prozeß konnten diese Kanten minimiert werden.

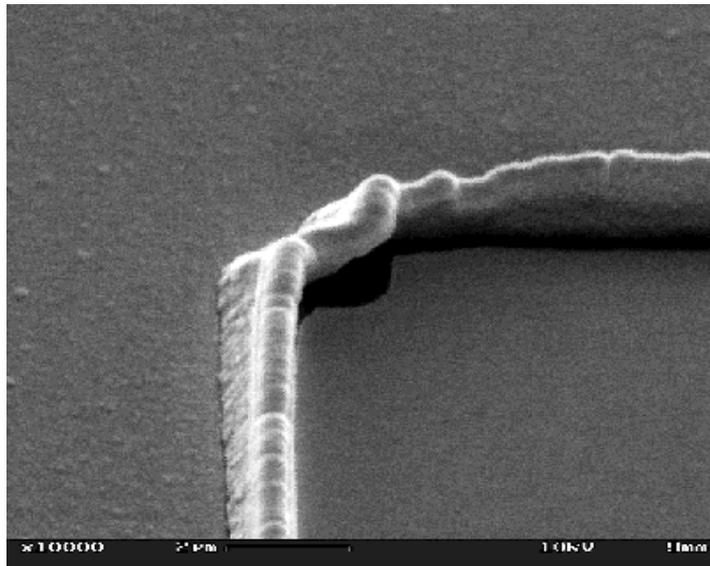


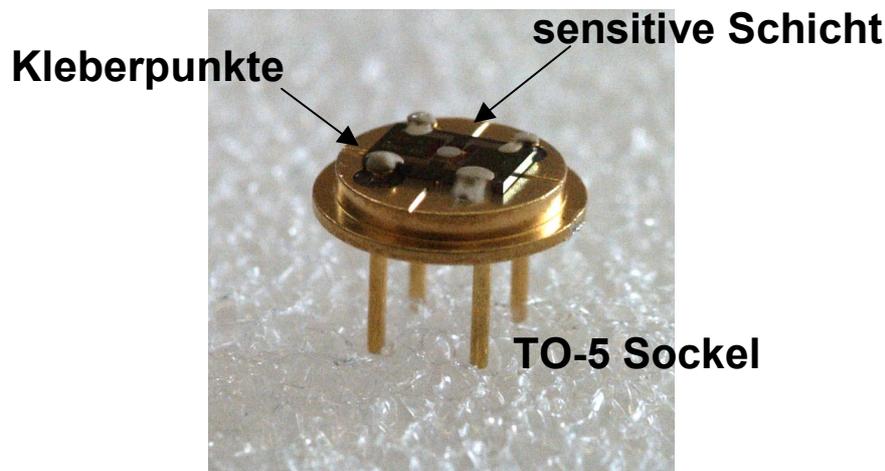
Abbildung 30 Von  $\text{SiO}_2$  bedeckte Kante der Platinschicht des Heizers einer Struktur der ersten Generation. Der Bildausschnitt zeigt eine Fläche von etwa  $12\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ .

### 3.2.1.1. Nachbearbeitung und Montage der Substrate

Die Substrate wurden überwiegend bereits vereinzelt von der Universität Neuchâtel geliefert. Dabei waren Ober- und Unterseite mit Photolack zum Schutz der Membran beim vorangehenden Sägen mittels einer Wafersäge und beim Transport beschichtet. Ungetrennt gelieferte Wafer sowie einige bereits vereinzelt Strukturen (zu Testzwecken) wurden im Reinraum des Verfügungsgebäudes der Universität Tübingen mittels einer Wafersäge der Firma disco /dis 94/ gesägt. Dabei wurde der Wasserdruck der Sägeblattkühlung reduziert, um die Membran zu schonen.

Zur Entfernung des Photolackes dienten vier Reinigungsschritte: Reinigen in Azeton /sig 96/ (Zwei Bäder für je 15 Minuten und nachfolgendes Ultraschallbad für drei Minuten) und Isopropanol /sig 96/ (für 15 Minuten unter konstanter Schüttelbewegung), schließlich ein Bad

für 15 Minuten und nachfolgendes Abspülen in Reinstwasser /mil 96/. Anschließend erfolgte ein Trockenprozeß bei 90°C für mindestens 15 Minuten in einem Laborofen der Firma Memmert /mem 96/. Für die einfachere Handhabung der Sensoren wurde eine Halterung hergestellt, in der bis zu 20 Substrate senkrecht stehend untergebracht werden können. Die mechanische Montage und das Kontaktieren der Substrate erfolgte über drei Methoden: Per klassischem Aufkleben mittels handelsüblichen Zwei-Komponenten-Klebers auf Epoxidharzbasis auf einen passenden vierpoligen TO-5 Sockel und elektrischer Kontaktierung über einen *Wedge-wedge-bonder* der Firma Hybond, Typ 572A /hyb 94/ mit 25µm Golddraht. Alternativ dazu die kombinierte elektrische und mechanische Montage mittels manuell aufgebracht elektrisch leitfähiger Klebertropfen zwischen Bondpads des Substrates und den Kontakten des TO-5 Sockels (siehe Abbildung 31). Dazu mußten der Kleber /che 99/ in geeigneter Weise verdünnt werden und auch das Substrat so auf dem Sockel positioniert werden, daß kein Klebstoff zwischen die Sockelkontakte und die Seitenflächen des Substrates floß. Ansonsten wäre über das elektrisch leitfähige Substrat ein Kurzschluß entstanden.



*Abbildung 31 Bild eines mittels leitfähigem Kleber montierten Sensor. Der helle Fleck in der Mitte des Substrates ist die Zinndioxidbeschichtung.*

Die Flip-Chip-Montierung (gezeigt in Abbildung 32) des Substrates vermeidet mögliche Kurzschlüsse über das Substrat. Außerdem sorgt diese Montierung für einen zusätzlichen Schutz des sensitiven Materials, das sich zwischen Sockel und Membran befindet. Außerdem ist die Montage im Vergleich zum manuell durchzuführenden Klebeverfahren erheblich vereinfacht: Der Sockel wird mit den Anschlußdrähten in den elektrisch leitfähigen Kleber getaucht. Bei geeigneter Viskositätseinstellung des Klebers bilden sich Tropfen, die beim Positionieren der Sockeldrähte auf den Kontakten des Substrates für eine sofortige Haftung

des sehr leichten Substrates (das Gewicht der Substrate liegt bei etwa 11mg, das Gewicht der Beschichtung liegt bei etwa 0.1mg) sorgen. Damit kann dieser Prozeß auch für eine automatisierte Montierung von Sensoren verwendet werden.

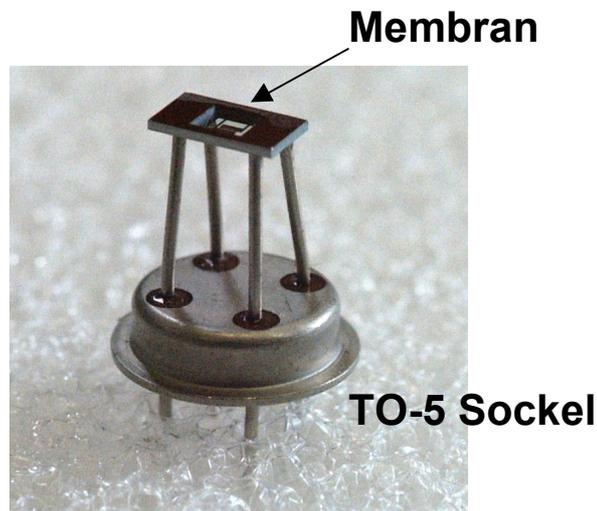


Abbildung 32 Bild eines in Flip-Chip Technik montierten Sensors auf einem TO-5 Sockel. Man erkennt in der Mitte die transparente Membran mit Platinheizer.

### 3.2.1.2. Simulationsrechnungen für die Temperaturverteilung

Es wurden über eine Finite-Elemente-Methode Temperatursimulationen an der Universität Neuchâtel mit dem Softwarepaket „MEMCAD“ der Firma Microcosm Technologies durchgeführt [mem 98]. Die Temperaturverteilung wurde ausschließlich unter Berücksichtigung der Konvektion oberhalb und unterhalb der Membrane errechnet. Energieübertragung durch Strahlungsverluste wurde vernachlässigt [ast 98]. Als typische Betriebstemperatur der unbeschichteten Sensoren wurde der Bereich von 250-350°C angenommen. Es wurde ausschließlich die Struktur mit der Membrangröße 1.5x1.5mm<sup>2</sup> und dem aktiven Bereich von 750x750µm<sup>2</sup> betrachtet. Für die Größe der freitragend an der Membran aufgehängten Siliziumschicht wurden 800x800µm<sup>2</sup> angenommen. Für die Dicke der Si-Schicht wurden 10µm angenommen, für die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Membran 0,25µm und für den Pt-Heizer 0,25µm. Die Konvektionskoeffizienten wurden den nach der Montage unterschiedlichen Bedingungen an Ober- und Unterseite angepaßt, es wurden 125 und 60 W/m<sup>2</sup>K angenommen [mas 90]. Für die thermische Leitfähigkeit der Membran (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit nichtstöchiometrischem Überschuß an Silizium) wurden 3 W/m<sup>2</sup>K angenommen, für Platin 70 W/m<sup>2</sup>K und für die Siliziumschicht 150 W/m<sup>2</sup>K.

## 3.2.2. Verwendete Verfahren zur Charakterisierung der Sensoren

### 3.2.2.1. Vorbereitende Arbeiten

Bei Vorversuchen mit beschichteten Sensoren gemäß der in Kapitel 3.2.2.3 beschriebenen Methode zeigte sich, daß die Oberfläche des Zinndioxidmaterials Licht nur sehr diffus reflektiert. Außerdem zeigten einige Proben eine für das Verfahren aus Kapitel 3.2.2.4 eine zu geringe Haftung der Beschichtung auf dem Substrat. Deshalb wurde bei einigen Proben auf das sensitive Material eine Polymerschicht aufgetragen, um die Oberfläche zu glätten und die Haftung zu erhöhen.

Dazu wurde Polyetherurethan in einer Konzentration von 100mg/10ml in einer Mischung aus 50vol% Perchlorethylen und 50vol% Chloroform */flu 99/* gelöst. Die Aufbringung auf das sensitive Material erfolgte mittels einer Einheit aus Microinjektor */nar 95/* und Mikromanipulator */nar 94/* in Verbindung mit handelsüblichen Glaskapillaren mit 32mm Länge und einem Volumen von 1µl */rot 99/*.

Als weiteres Verfahren wurde eine bestehende Anlage */vhf 96/* genutzt, die eine strukturierte Beschichtung mit Polymeren erlaubt und üblicherweise für die Beschichtung von Sensoren auf Polymerbasis */koe 99/ /fra 01/* eingesetzt wird. Die Polymerlösung wurde so aufgebracht, daß die gesamte sensitive Beschichtung in Lösung getränkt war; nach Abtrocknen des Lösungsmittels verblieb bei einigen Proben um die Zinndioxidbeschichtung eine dünne Polymerschicht (mit einer Dicke im Bereich von 0.5-3µm).

Als drittes Verfahren wurde eine gleichmäßige Schicht eines Beschichtungslackes auf Acrylharzbasis */crc 98/* auf die gesamte Oberfläche der Substrate gesprüht. Nach dem Trocknen ergab sich auf der interessanten Substratmitte eine recht gleichmäßige Schichtdicke von 3-5µm. An den Substraträndern lag diese durch ungleichmäßige Trocknung bei bis zu 50µm.

Die auf diese Weise vorbereiteten Substrate wurden für optische Messungen gemäß Kapitel 3.2.2.3 mit einer lichtreflektierenden Schicht versehen. Dazu wurde eine Sputteranlage der Firma Cressington, Typ Sputter Coater 108 Auto */cre 97/* mit Goldtarget verwendet, in Verbindung mit einem Quarz Schichtdickenmonitor, Typ Mtm 10 */cre 98/*. Die Sputterzeit betrug 140 s, die Schichtdicke lag bei etwa 15nm.

### 3.2.2.2. Raster-Elektronen-Mikroskopie

Es wurde ein am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie vorhandenes, kommerzielles Raster-Elektronen-Mikroskopie-System mit Wolfram-Haarnadelkathode der

Firma Zeiss, Typ DSM 962 eingesetzt. Bei 30kV Beschleunigungsspannung liefert dieses REM einen Elektronenstrahldurchmesser von etwa 4,5nm. Die Proben wurden auf einem eigens angefertigten Probenhalter mit Massekontakt und zusätzlichem Kontakt für einen Heizungsanschluß montiert. Über eine Vakuumdurchführung und eine flexible Zuleitung zwischen Durchführung und Probenhalter kann auf den Heizungskontakt eine Spannung aufgegeben werden, ohne die Bewegung des Probenmanipulators einzuschränken. Der Widerstand der Zuleitungen lag dabei dank entsprechend gewählter Querschnitte der Zuleitungen und vergoldeter Kontakte unter  $0,3\Omega$  und wurde bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Die Montage der Substrate auf dem Probenhalter erfolgte durch Kleben, die Kontaktierung der Heizung erfolgte durch Aufkleben von Golddraht (50 $\mu$ m Durchmesser, /mue 99/) auf Bondpads der Sensoren und Kontakte auf dem Probenhalter mittels leitfähigem Kleber /che 99/. Die Elektroden wurden mittels leitfähigem Kleber jeweils auf Massepotential gelegt. Die Heizspannung wurde über ein Netzteil mit einstellbarer Linearspannungsregelung und Strombegrenzung generiert /roh 70/. Die Temperaturerfassung der im REM montierten Probe erfolgte über zwei Methoden: Zum einen wurde mittels zweier Digitalmultimeter /dmm 38/ /agi 97/der Innenwiderstand des Heizers gemessen, zum anderen wurden unterschiedliche Metalle in Pulverform auf die Membran aufgebracht. Anhand der visuell im REM-Bild (bei kontinuierlichem Bildaufbau mit geringerer Auflösung im „TV-Mode“) beobachtbaren Strukturveränderung beim Schmelzprozeß beim Rampen der Heizspannung konnte die Temperatur der Membran gemessen werden.

### 3.2.2.3. Optische Oberflächenanalyse

Für die optische Oberflächenabtastung wurde ein Mikrofokus-Meßsystem der Firma UBM /ubm 97/ verwendet. In diesem Gerät wird der Brennpunkt eines fokussierten Laserstrahls über eine in z-Richtung bewegliche optische Einheit auf der Oberfläche einer in x-y-Richtung bewegten Probe nachgeführt. Die Fokuserkennung erfolgt über einen Zwei-Quadranten-Fotodetektor gemäß Abbildung 33. Anhand der Auslenkung kann ein Oberflächenprofil erstellt werden. Der Meßbereich für die Höhe beträgt dabei +/- 50 $\mu$ m, die Auflösung liegt bei +/- 0,01% des Meßbereichs. Der Meßfleck hat dabei einen Durchmesser von 1 $\mu$ m. Der Arbeitsabstand zwischen Linse und Oberfläche beträgt 2mm. Der große Vorteil dieses Meßprinzips ist die Berührungsfreiheit des Verfahrens. Allerdings muß die Oberfläche eine hohe Reflektivität aufweisen, und die Oberflächenneigung ist auf einen Bereich von 14Grad bzw. 30Grad bei diffus streuenden Oberflächen limitiert. Bei höheren Neigungen findet keine Reflektion in Richtung des Detektors statt.

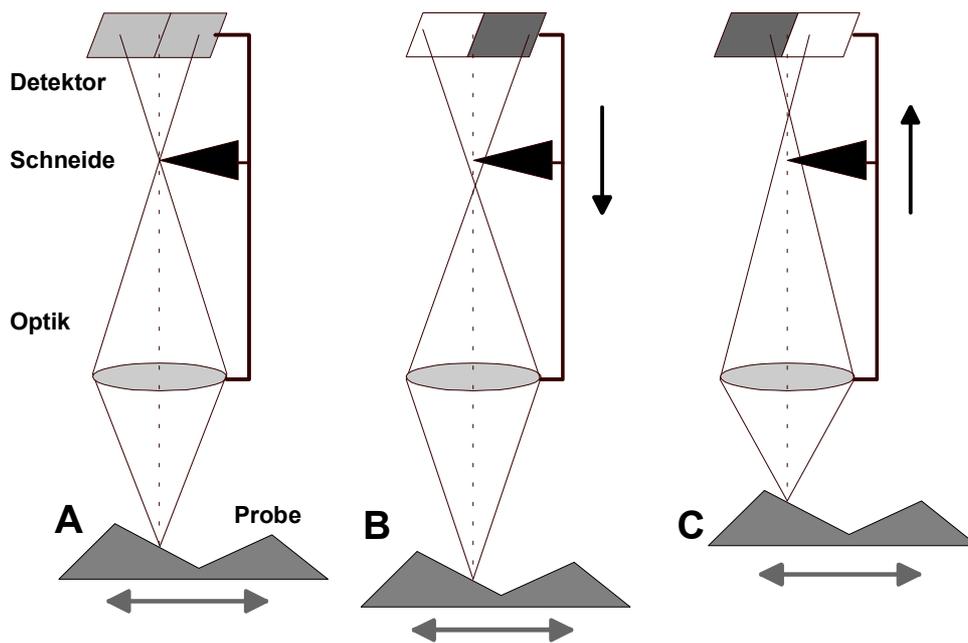


Abbildung 33 Funktionsprinzip des Mikrofokus-Meßsystems: Bild A entspricht dem normalen Betriebszustand. Hier ist der Abstand zwischen Optik und zu untersuchender Probenoberfläche so nachgeführt, daß keine Helligkeitsunterschiede auf dem Zwei-Quadranten-Fotodetektor entstehen. In Bild B ist der Abstand zwischen Oberfläche und Optik größer, die Schneide befindet sich nicht mehr in der Bildebene des abgebildeten Oberflächenpunktes und erniedrigt die Helligkeit des in der Abbildung rechten Detektorquadranten. Bei zu geringem Abstand (Bild C) wird der andere Quadrant abgedunkelt. In Bild C und B wird über das Differenzsignal des Zwei-Quadranten-Fotodetektors die Optik mit Detektor und Schneide dynamisch in der angegebenen Pfeilrichtung nachgeführt, bis sich Zustand A einstellt.

#### 3.2.2.4. Mechanische Oberflächenanalyse „ $\alpha$ -stepper“

Als abtastendes Verfahren für die Charakterisierung der unbeschichteten und beschichteten mikrostrukturierten Substrate wurde eine Stylus-Methode in Form eines Oberflächenprofilanalysators der Firma tencor /ten 95/ eingesetzt. Der Meßbereich für die Höhe liegt bei  $300\mu\text{m}$  bei einer Auflösung von  $2,5\text{nm}$ . Ein Diamantstichel mit einem Spitzenradius von  $2\mu\text{m}$  ist an einem flexibel aufgehängten, aber in sich starren Hebel befestigt. Die Probe wird auf einem motorisch betriebenen x-y-Tisch befestigt und unter dem ortsfest montierten Stichel durchgezogen. Der Stichel folgt dem Höhenprofil, der Hebel wird entsprechend ausgelenkt,

die Auslesung der Auslenkung erfolgt über einen induktiv arbeitenden Magnetfeldsensor. Die laterale Geschwindigkeit der Probe wurde bei allen Messungen auf 50µm/s eingestellt. Die Daten wurden in einem geräteeigenen ASCII-Format gespeichert, die Konvertierung in ein auch mit anderen Programmen lesbares Standard-Format (zwei Spalten für Orts- und Höheninformation in realen Einheiten, Tab-getrennt) erfolgte über ein QBasic Programm */her 98/ /dos 50/*.

### 3.2.2.5. Thermische und elektrische Charakterisierung

Die Oberflächentemperatur der mikrostrukturierten Sensoren konnte mit den zur Verfügung stehenden Geräten nicht direkt gemessen werden. Es stand zwar ein Infrarot-Oberflächenthermometer */mau 99/* zur Verfügung, jedoch mit einem Meßfleckdurchmesser von 1,5mm (und einer vom Hersteller empfohlenen Mindestgröße für die Proben von etwa 2mm Durchmesser) und damit deutlich größer als die beheizte Substratfläche von 0,75x0,75mm. Im Temperaturbereich von 250°C bis 320°C ergaben Messungen mit zuvor über den Heizerwiderstand temperaturkalibrierten Substraten zwar nur Abweichungen von etwa 8%, die Empfindlichkeit des Thermometers schwankte jedoch innerhalb des Meßfleckes sehr stark, so daß stets für jede Probe ein aufwendiges Einstellen der Position des Thermometers über der Probe notwendig war.

Eine Temperaturkalibrierung des Heizerwiderstandes wurde in einem Laborofen der Firma Memmert */mem 96/* im Bereich zwischen Raumtemperatur und 240°C in Schritten von 40Grad durchgeführt. Der Widerstand des Heizers wurde über ein Digitalmultimeter der Firma Keithley */kei 20/* in Vier-Punkt-Anordnung gemessen, somit konnte der Fehler durch Widerstandsveränderungen der Zuleitungen (temperaturfeste Laborleitungen mit Bananensteckern) kompensiert werden, die möglicherweise an den Kontaktstellen zum Sockel und zwischen Sockel und Substrat (leitfähiger Kleber) auftretenden Fehler wurden jedoch nicht berücksichtigt. Es wurde das für Platintemperaturwiderstände im Temperaturbereich von 0 bis 850°C übliche Polynom zweiten Grades (siehe Formel 70) verwendet */abb 00/*.

$$R_T = R_0 \left[ 1 + A \cdot t + B \cdot t^2 \right] \quad \text{Formel 72}$$

Für reine Platinsensoren (PT100 bzw. PT1000) gilt:  $A=3,9083 \cdot 10^{-3} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$  und  $B=5,775 \cdot 10^{-7} [^{\circ}\text{C}^{-2}]$ . Die Bestimmung der Koeffizienten der Sensoren erfolgte über Fitten der Meßkurven.

Die Isolationswiderstandsbestimmungen erfolgten über ein Elektrometer der Firma Keithley */kei 61/*. Die integrierte Spannungsquelle des Elektrometers wurde auf 5V begrenzt, um dadurch die auftretenden Feldstärken in der Isolationsschicht zwischen Heizer und Elektroden

zu begrenzen und um Überschläge zu verhindern. Die Kontaktierung der verwendeten ungebondeten Substrate erfolgte über einen Nadelprober der Firma Karl Süss, Typ PM5 /sue 99/. Es wurde für die Isolationsmessungen das Zwei-Elektroden Substrat mit 5 bzw. 10µm Spaltweite verwendet. Bei diesen Substraten ist fast das gesamte beheizte Gebiet (>90%) durch die Metallschicht der Elektroden abgedeckt. Die beiden Elektroden wurden parallel geschaltet und bei der Widerstandsmessung als Anode verwendet, die Heizung als Kathode. Die Heizspannung wurde über zwei Kontakte des Nadelprobers zugeführt. Um keine Masseverbindung über die Heizspannungsquelle herzustellen, wurde die Heizspannung einem Blei-Gel-Akkumulator mit 6Volt Nennspannung und 11Ah Kapazität entnommen. Die tatsächliche Spannung des vollgeladenen Akkumulators lag bei etwa 7,2V. Dem zu beheizenden Substrat wurde deshalb eine Zenerdiode mit 6,5V Nennspannung und 1,7W Nennleistung parallel geschaltet und über einen seriellen Vorwiderstand von 47Ω mit dem Akkumulator verbunden. Somit lag am Substrat eine stabilisierte Spannung von 6,5V an. Zuvor wurde im gleichen Aufbau ohne Messung des Isolationswiderstandes mit dem Elektrometer mittels zwei Multimetern /dmm 38/ /agi 97/ simultan Strom und Spannung des Heizers für die Temperaturbestimmung gemessen.

#### **3.2.2.6. Lichtmikroskopische Auswertung**

Die Überprüfung der geometrischen Parameter der Substratbeschichtung erfolgte über ein Lichtmikroskop des Typs Olympus BX60 /oly 99/ in Verbindung mit einer eingebauten Digitalkamera und der Auswertesoftware AlanySIS /ala 99/. Nach Positionieren der Proben unter dem Lichtmikroskop wurden die lateralen Dimensionen der Zinndioxidtropfen in Auflichtanordnung und im Hellfeld über die Software anhand des Helligkeitsverlaufes automatisiert in realen Einheiten bestimmt. Vor jedem Meßzyklus wurde dazu das in die Software integrierte Skalierungsmodul anhand der Dimensionen der beheizten Fläche (750µm x 750µm) kalibriert.

#### **3.2.3. Aufbau der Meßelektronik**

Die Messungen der mikrostrukturierten Sensoren an der Gasmischanlage erfolgten auf zwei unterschiedliche Arten, zum einen in der Betriebsart mit konstantem Potential über der sensitiven Schicht oder mit einem scannenden Digitalmultimeter zum direkten Messen des Widerstandes der sensitiven Schicht. Die Messungen mit konstantem Potential erfolgten mit dem in /kra 96/ beschriebenen Aufbau zur elektrischen Verbindung und mechanischen

Anordnung eines Arrays von Einzelpotentiostaten, der Aufbau der Einzelpotentiostaten wurde jedoch über ein Redesign der Platine weiter optimiert.

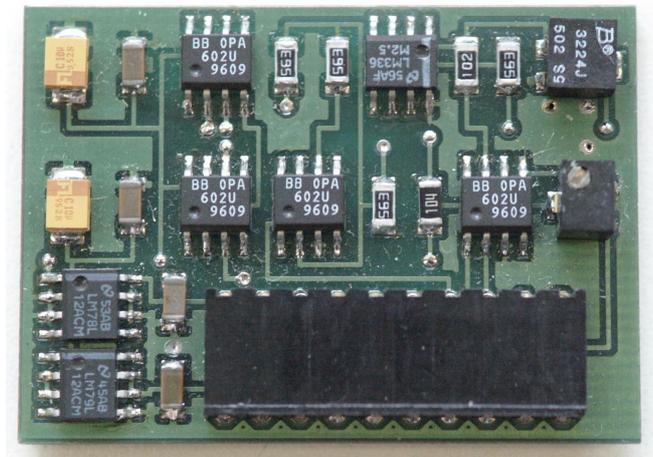


Abbildung 34 Bild eines Einzelpotentiostaten in SMD-Technik. Der liegende zehnpolige Pfostenstecker (größtes Bauteil) dient der mechanischen und elektrischen Verbindung. Die beiden Potentiometer (rechter Platinenrand) dienen der Einstellung der Konstantspannungsquelle (oberes Potentiometer, von rechts bedienbar) und dem Abgleich des Offsetfehlers des eigentlichen Potentiostaten-Operationsverstärkers.

Die Anschlußbelegung des Einzelpotentiostaten ist in der gezeigten Lage auf dem Stecker von links nach rechts: positive Versorgungsspannung (max. +15V), negative Versorgungsspannung (max. -15V), Masse, Ausgang für Datenerfassung, Eingang für erstes externes Potential (hochohmig), Eingang für weiteres externes Potential (nur für Quellenwiderstände kleiner  $1k\Omega$ ), Ausgang des Summierers für internes Potential und die beiden externen Potentiale (Anschluß für den Sensor bei Konstantspannungsbetrieb oder für den externen Gain-Widerstand für Konstantstrombetrieb), Anschluß für Sensor, Anschluß für Gain-Widerstand, Potentiostatenausgang (Anschluß für den externen Gain-Widerstand bei Konstantspannungsbetrieb oder für den Sensor für Konstantstrombetrieb). Der Aufbau mit Multimeter und Scannerkarte folgt /kra 96/ mit den dort beschriebenen Nachteilen, insbesondere bezüglich der Auswirkungen bei nichtlinearer Strom-Spannungskennlinie der zu vermessenden Proben.

### **3.3. Anwendung der Sensoren im Kfz zur Luftklappensteuerung**

#### **3.3.1. Meßaufbauten**

Es wurden zwei unterschiedliche Aufbauten für die Sensordatenerfassung realisiert. Insgesamt wurden 4 unterschiedliche chemische Gassensoren eingesetzt: die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Zinndioxidsensoren (MOX-Sensoren), selbst beschichtete massensensitive Quarzsensoren auf Polymerbasis, kommerzielle elektrochemische Zellen der Firma Endres und Hauser */eha 96/ /vai 92/ /gar 99/ /jan 89/* und im Rahmen des Brite-Euram-Projektes von der Universität Linköping zur Verfügung gestellte MOS-FET-Sensoren */lun 91/ /gar 99/*.

##### **3.3.1.1. Grundaufbau des modularen System**

Der für die überwiegende Anzahl der Testfahrten verwendete Aufbau ist ein modulares System mit 4 Modulen: Ein Modul mit vier Quarzsensoren, ein Modul mit drei Zinndioxidsensoren, ein Modul mit Feuchte- und Temperatursensor und mit zwei elektrochemischen Zellen für die Messung der CO und NO<sub>2</sub> Konzentration und ein Modul für die Spannungs- und Gasflußgenerierung. Abbildung 35 zeigt den Aufbau des Systems. Es wurde ein EMV geschütztes Gehäuse der Firma Rittal */rit 98/* für Standard-Europaplatinen verwendet. Zum Einbau der Platinen können dabei entweder Frontplatten oder Gehäusekassetten unterschiedlicher Breite verwendet werden. Es wurde eine Backplane-Platine nach DIN41612 mit modifizierter Busbelegung gemäß Tabelle 13 eingebaut. Der gesamte Aufbau kann entweder mit der Bordspannung aus dem Kfz versorgt werden oder mit Netzspannung. Dafür wurde zwischen rückwärtiger Gehäusewand und Backplane als Spannungsversorgung für den Netzbetrieb ein Universal-Schaltnetzteil für 12V DC Ausgangsspannung und für den Eingangsspannungsbereich von 90-230V AC eingebaut */tra 99/*. Die Erfassung und Speicherung der Sensordaten erfolgte auf einem Laptop mit einer PCMCIA */pcm 00/* Meßkarte.

##### **3.3.1.2. Pump- und Spannungsversorgungsmodul**

In die Frontplatte einer Gehäusekassette wurden die Anschlüsse für die Spannungsversorgung im 12V-Betrieb integriert. Ein galvanisch getrennter 1:1-Spannungswandler mit Filtergliedern für Eingangs- und Ausgangsspannung mit einer Belastbarkeit von 3W erzeugt in diesem Modul eine negative Hilfsspannung von -12 V */tra 98/*. Eine Membranpumpe der Firma ASF-Thomas */asf 97/* für eine Betriebsspannung von 12V ist über eine Schaumstoffhalterung

geräusch- und vibrationsgedämmt ebenfalls in diesem Modul untergebracht. Ein Festspannungsregler */nat 00/* reduziert die Betriebsspannung der Pumpe auf 9V. Die Gasflußregelung erfolgt mittels einer einfachen Schlauchklemme, als Fluß wurden 1SLm eingestellt.. Testmessungen mittels eines mikromechanischen Flußsensors */hon 95/* ergaben eine Stabilität des Gasflusses bei dieser Lösung von besser 5% innerhalb von 48h.

### **3.3.1.3. Feuchte-, Temperatur-, CO- und NO<sub>2</sub>- Sensormodul**

Dieses nicht im Gehäuse integrierte Modul besteht aus einem kommerziellen Feuchte- und Temperaturmeßgerät der Firma Testo */tes 94/* mit externer Sensoreinheit und analogen Ausgängen für Feuchte- und Temperatursignal. Die serienmäßige Schutzkappe der Sensoren wurde gegen eine Kappe aus Sinteredelstahl (Porengröße 50µm) ausgetauscht, über eine seitliche Bohrung wurde ein Schlauchstutzen für die Gasansaugung durch das modulare Sensorsystem montiert. Dadurch konnte ein einziger Gasstrom mit gleichzeitiger Filterung für Feuchte, Temperatur und alle chemischen Gasensoren realisiert werden. Die analogen Ausgänge des Gerätes werden über 2mm-Laborsteckkontakte auf einen im Zinndioxidensormodul montierten DIN-Stecker verbunden (siehe Tabelle 14). Die Betriebsspannungsversorgung des Meßgerätes erfolgte über einen eigenen eingebauten 9V Akkumulator. Der Feuchtesensor wurde vor Verwendung über ein Abgleichset kalibriert. Dazu wird der Effekt ausgenutzt, daß sich über gesättigten Salzlösungen eine bestimmte relative Luftfeuchtigkeit einstellt. Diese ist in einem Bereich von etwa 20 bis 35°C zudem annähernd unabhängig von der Temperatur. Verwendet wurde eine gesättigte LiCl-Lösung mit einer relativen Feuchte von 12% und eine gesättigte NaCl-Lösung mit einer relativen Feuchte von 76%. Die Sensoreinheit ist für eine Zwei-Punkt-Kalibrierung unter Verwendung dieser beiden Feuchten vorbereitet.

Nach der Ansaugung in der Sensoreinheit und der Messung von Temperatur und Feuchte folgt im Gasstrom zunächst das Quarzsensormodul und das Zinndioxidensormodul. Anschließend folgen die elektrochemischen Zellen für die CO- und NO<sub>2</sub>- Messung. Es wurden kommerzielle elektrochemische Sensoren verwendet */eha 96/*. In den verwendeten kommerziellen Meßkammern (Firma Endress und Hauser) werden die Sensoren nur indirekt angeströmt, außerdem befindet sich vor jedem Sensor eine diffusionsoffene Teflonmembran. Für die Ansteuerung der Sensoren wurden leicht modifizierte Potentiostaten der Firma Endress und Hauser verwendet (Schaltplan siehe Abbildung 36). Die Potentiostaten sind für einen 2-Draht Betrieb mit Signalübertragung und Spannungsversorgung über eine Stromschleife konzipiert. Die Betriebsspannung liegt bei mindestens 10V, der Ausgangsstrom

liegt zwischen 4 und 20mA. Die Potentiostaten wurden über das Verbindungskabel und den DIN-Stecker auf dem Zinndioxidensormodul zwischen die +12V Versorgungsspannung und einen 100 $\Omega$  Widerstand gegen Masse geschaltet. Das Spannungssignal am Widerstand wird über die A/D-Karte eingelesen.

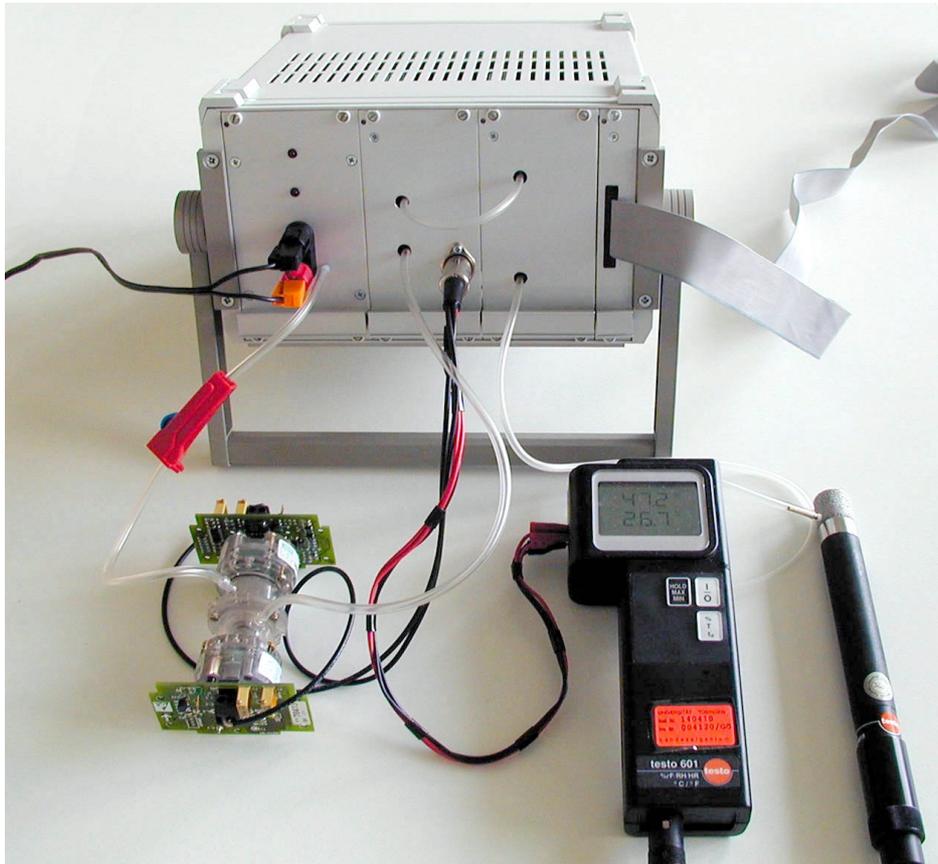


Abbildung 35 Gesamtansicht des Aufbaus des modularen Systems mit externen Modulen.

Der JP1 des Potentiostaten aus Abbildung 36 dient der Spannungsversorgung und ist gleichzeitig Signalausgang. Die hier anliegende Spannung wird über B1 gleichgerichtet und über den Ladekondensator C2 geglättet. Zwischen U+ und U- ist die Stromsenke für die Signalausgabe. Über den Linearspannungsregler U1 /nat 00/ wird die Spannung stabilisiert. Der Operationsverstärker U9A /tin 00/ erzeugt für die nachfolgende Schaltung eine virtuelle Masse, über +UB und -UB steht damit eine symmetrische Spannungsversorgung zur Verfügung. JP2 ist der Sensoranschluß mit Zähl- (C), Referenz- (T) und Arbeitselektrode (W). Die Zählelektrode wird bei Nichtbenutzung über den Feld-Effekt-Transistor Q2 auf Massepotential gelegt, um Polarisierungseffekte in der elektrochemischen Zelle zu vermeiden.

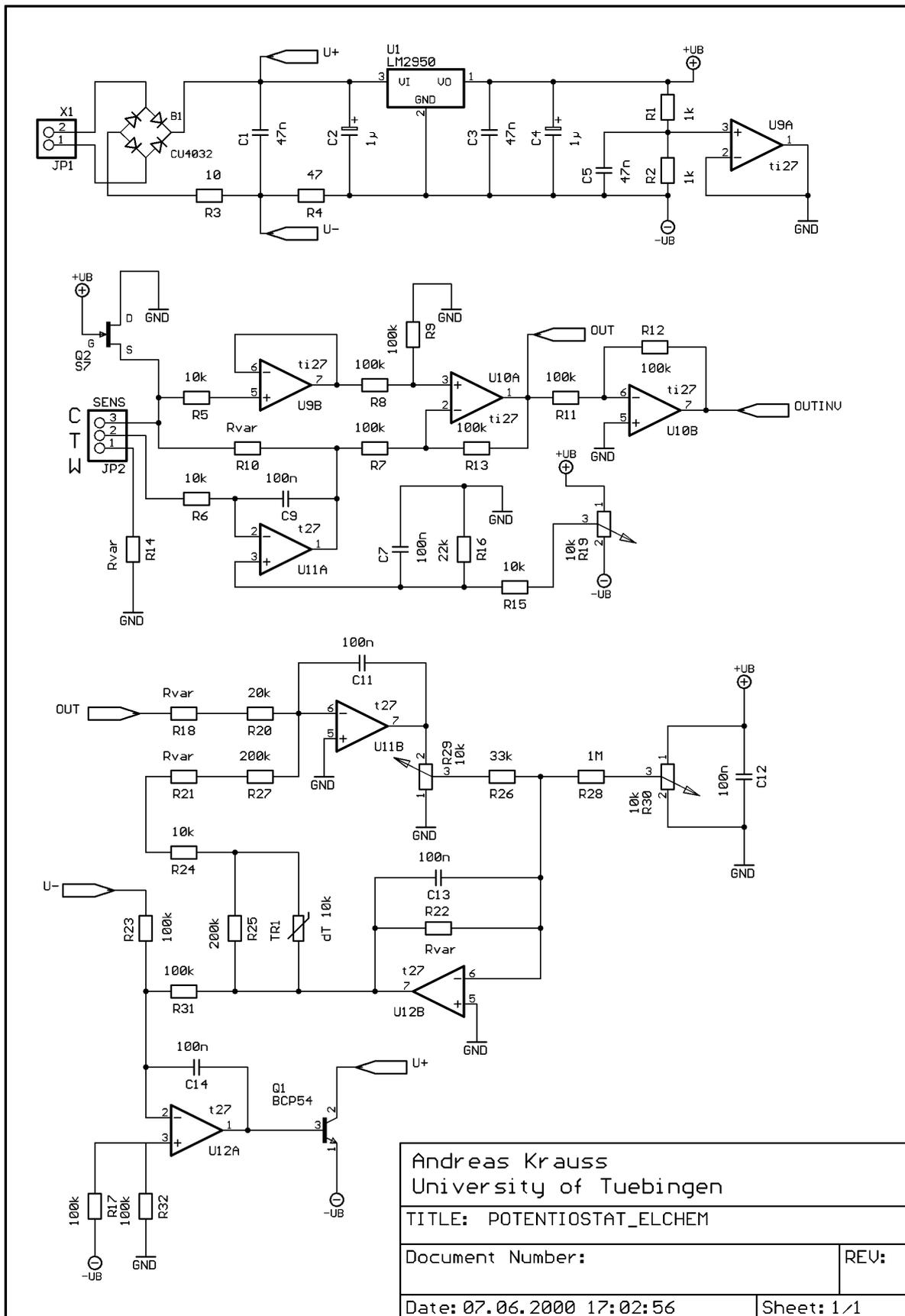


Abbildung 36 Schaltplan des modifizierten Potentiostaten für die elektrochemischen Sensoren. Beschreibung siehe Text.

Pin Nr.	Reihe a		Reihe b+c	
	DAQ 1200	Funktion im System	DAQ 1200	Funktion im System
1	n.b.		n.b.	
2	n.b.		n.b.	
3	n.b.		n.b.	
4	DGND		DGND	
5	PA0	D0 (Out, LSB)	PA1	D1 (Out)
6	PA2	D2 (Out)	PA3	D3 (Out)
7	PA4	D4 (Out)	PA5	D5 (Out)
8	PA6	D6 (Out)	PA7	D7 (Out)
9	PB0	A0 (In)	PB1	A1 (In)
10	PB2	A2 (In)	PB3	A3 (In)
11	PB4		PB5	
12	PB6	/START (In)	PB7	/RESET (In)
13	PC0	/GATE (Out)	PC1	
14	PC2		PC3	
15	PC4		PC5	
16	PC6		PC7	
17	DGND		DGND	
18	n.b.		n.b.	
19	n.b.		n.b.	
20	n.b.		n.b.	
21	n.b.		n.b.	
22	n.b.		n.b.	
23	n.b.		n.b.	
24	n.b.		n.b.	
25	AGND	AGND (Out)	AGND	
26	ACH0	EC CO-Sensor	ACH1	MOX-Sensor 3
27	ACH2	EC NO <sub>2</sub> -Sensor	ACH3	MOX-Sensor 2
28	ACH4	Temperatursensor	ACH5	MOX-Sensor 1
29	ACH6	Feuchtesensor	ACH7	
30	+12V	Für +5V (Quarzmodul) und +9V (MOX-Modul)	+12V	
31	GND		GND	
32	-12V	Für -9V (MOX-Modul)	-12V	

*Tabelle 13 Belegung der Backplane und der Steckverbinder. Die erste Spalte bezeichnet den Pin auf dem DIN 41612 Backplane-Stecker, dann folgen zwei Spalten mit der Bezeichnung des Pins der Meßkarte und der elektrischen Funktion für die Reihe a auf dem Steckverbinder und zwei weitere Spalten für die elektrisch verbundenen Reihen b+c.*

Der Operationsverstärker U11A bildet das über R19 eingestellte Potential zwischen Referenz- und Zählelektrode ab. U9B und U10A erzeugen aus dem über die Zelle fließenden Strom ein

verstärktes Spannungssignal (OUT), über U10B wird dieses invertiert (OUTINV). Über U11B, U12A, U12B und Q1 wird wiederum aus dem Spannungssignal ein Stromsignal für die Stromschnittstelle generiert, mit R29 und R30 können Offset und Verstärkung des Potentiostaten eingestellt werden. Über R24, R21, R27, R25 und den temperaturabhängigen Widerstand TR1 findet eine Kompensation der Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals der elektrochemischen Zelle statt. Die im Schaltplan mit „var“ gekennzeichneten Werte wurden gemäß Datenblatt des Herstellers der elektrochemischen Zelle eingestellt.

Stecker Pin Nr.	Signal/Funktion
1	Feuchtesignal
2	NO <sub>2</sub> -Sensor Stromschleife
3	+12V
4	GND
5	CO-Sensor Stromschleife
6	Temperatursignal
7	+12V

*Tabelle 14 Steckerbelegung des DIN Steckers auf der Frontplatte des Zinndioxidensormoduls für den Anschluß des Feuchte-, Temperatur-, CO- und NO<sub>2</sub>-Sensormoduls.*

#### **3.3.1.4. Zinndioxidensormodul (MOX-Modul)**

Zum Betrieb und zum Auslesen von bis zu sechs individuellen Zinndioxidensoren wurde eine Platine im Europaformat (100mmx160mm) als Einschub für das modulare Sensorsystem mit der Heizungs- und Sensoransteuerung erstellt. Für die Fahrtmessungen wurden drei Zinndioxidensoren eingesetzt (siehe Abbildung 42 und Tabelle 15).

Abbildung 37 zeigt die platineninterne Versorgungsspannungsgenerierung. Aus den Versorgungsspannungen +12V und -12V wird über zwei Linearspannungsregler U1 und U2 /nat 00/ eine Spannung von +/-9V erzeugt, wobei die Masse der derart erzeugten Versorgungsspannungen auf der Platine (GND) ausschließlich über JP7 mit der externen Masse (GNDA) verbunden ist. GND dient der Abschirmung der Potentiostaten und auch als Bezugspotential für die Spannungsmessung mit der A/D-Karte im Laptop. Diese Lösung unterdrückt Störeinstrahlungen aus der Versorgungsspannung (aus der Bordelektrik und -elektronik des Kfz) so gut, daß die volle 12-Bit-Auflösung der späteren A/D-Wandlung genutzt werden konnte.

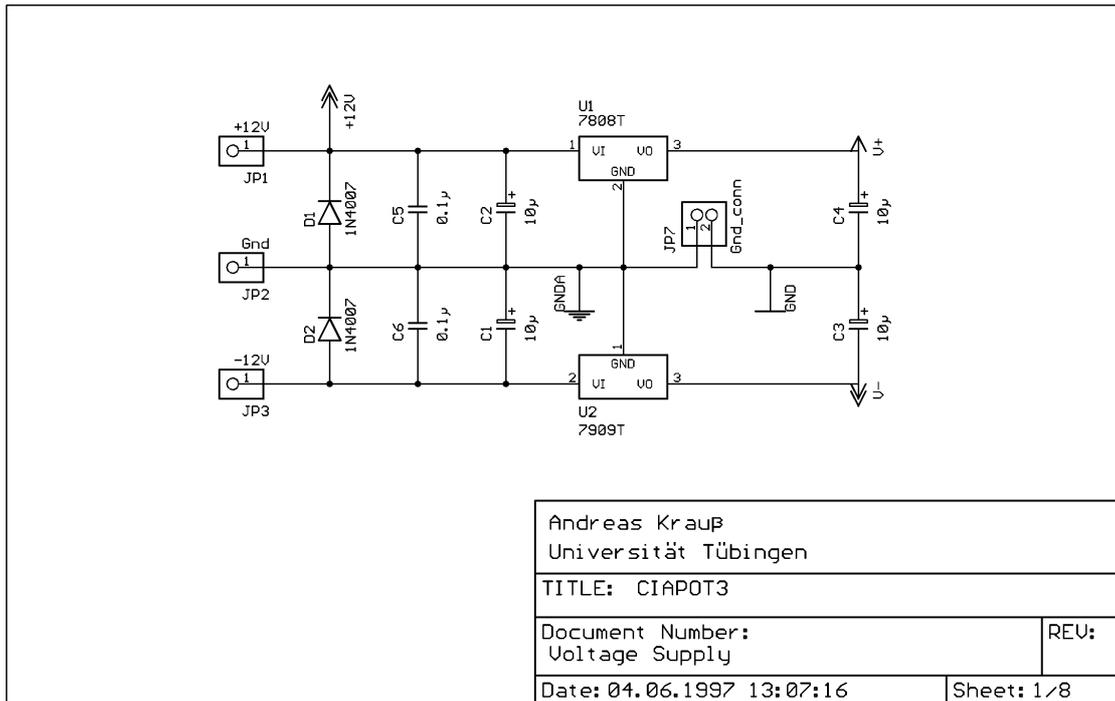


Abbildung 37 Schaltplan des Zinndioxidsensoreinschubes, Spannungserzeugung und Filterung.

Alle Operationsverstärker (sofern nicht anders angegeben) wurden mit dem Typ OPA 602 /bur 96/ bestückt, für alle Bauteile (außer den Verbindern) wurde eine SMD-Ausführung vorgesehen (siehe Abbildung 41). Die Zinndioxidsensoren werden in diesem Modul mit konstanter Spannung betrieben. Abbildung 38 zeigt die Referenzspannungserzeugung. Über das Potentiometer R4 kann die Spannung zwischen 0 und 2,5V (aus der Referenzspannungsquelle U3 /nat 00/) eingestellt werden, der Operationsverstärker U4 bildet einen invertierenden Addierer der Verstärkung 1 für diese Spannung und eine am JP5 anschließbare externe Spannung, die über R7, C7 und R4 im Verhältnis 1/5 geteilt und mit einem Tiefpaß der Grenzfrequenz 400Hz gefiltert wird. An JP6 steht diese Spannung zur externen Messung zur Verfügung. Der Operationsverstärker U22 vom Typ OP07 /lin 00/ dient als Treiberbaustein mit einer Strombelastbarkeit der Referenzspannung von etwa 30mA. Mit JP48 sind alle (parallel geschalteten) Sensoren mit jeweils einem Anschluß der sensitiven Schicht verbunden.

Abbildung 39 zeigt den Schaltplan der Heizungsansteuerung. Gezeigt ist nur ein Kanal von insgesamt drei identischen auf der Platine vorgesehenen Kanälen. Über das Potentiometer R15 kann eine interne Spannung vorgegeben werden, die über den Operationsverstärker U8A vom Typ LM324 /lin 00/ zu einer externen Spannung addiert und insgesamt invertiert wird.

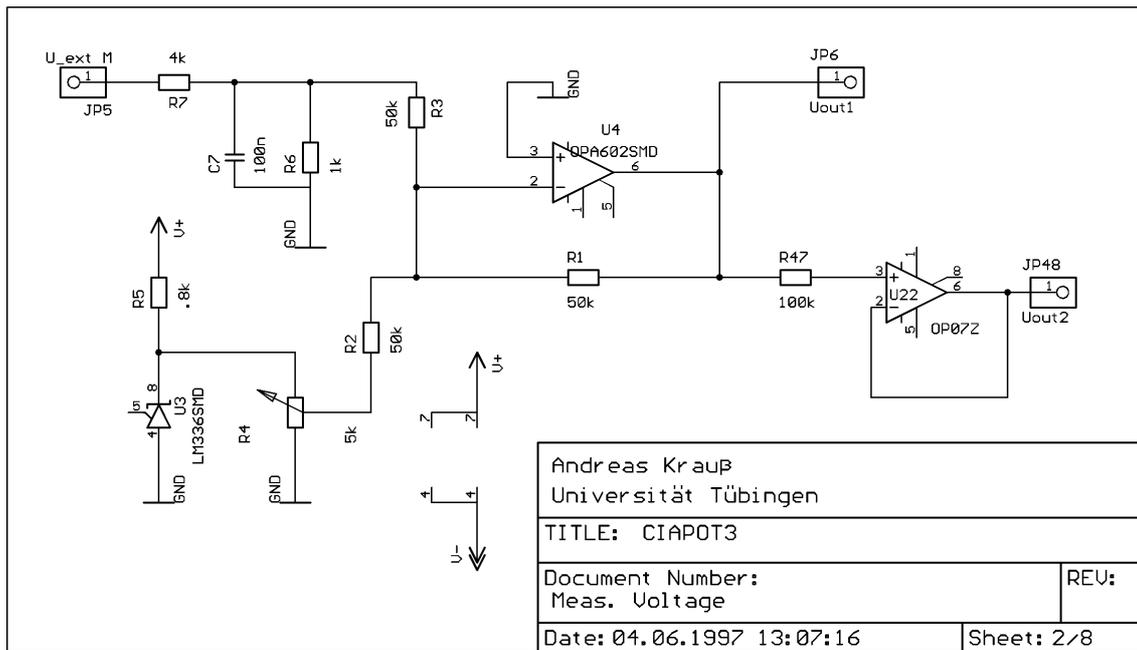


Abbildung 38 Schaltplan des Zinndioxidsensoreinschubes, Gewinnung der Referenzspannung für die Potentiostaten.

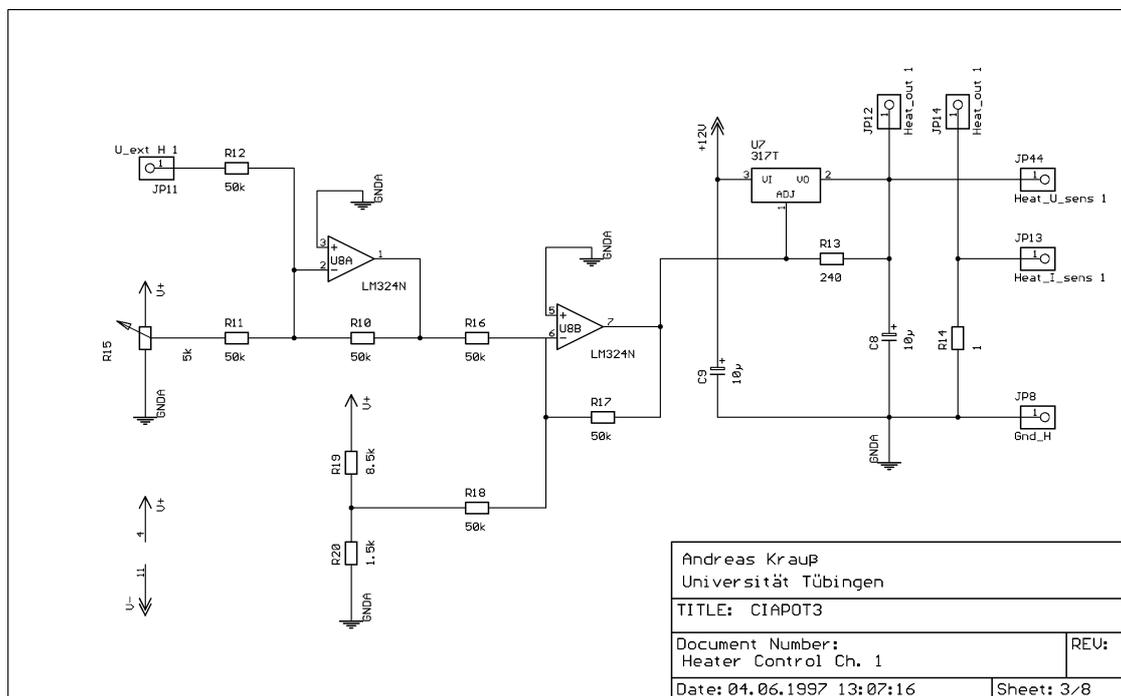


Abbildung 39 Schaltplan des Zinndioxidsensoreinschubes, Aufbau der Heizungssteuerung (gezeigt ist einer von drei identischen Kanälen).

Zu dieser Spannung wird die Ausgangsspannung des Spannungsteilers R19 und R20 im Addierer U8B addiert und nochmals invertiert. Diese Spannung wird in den „Sense“-Pin des einstellbaren Linearspannungsreglers U7 /nat 00/ eingespeist. Die invertiert vorliegende Spannung aus dem Spannungsteiler aus R19 und R20 von etwa  $-1,2V$  legt den Ausgang des Linearspannungsregler ohne eine externe Spannung oder eine Spannung aus R15 auf  $0V$ . Die Heizung des Sensors wird zwischen JP12 und JP14 angeschlossen, das Differenzspannungssignal zwischen JP44 und JP13 gibt die Spannung über den Sensor an, an JP13 liegt eine zum Strom durch den Sensor proportionale Spannung an, die an R14 abfällt. Die Heizspannung wird direkt aus der Versorgungsspannung abgeleitet und ist nur durch den Linearspannungsregler stabilisiert.

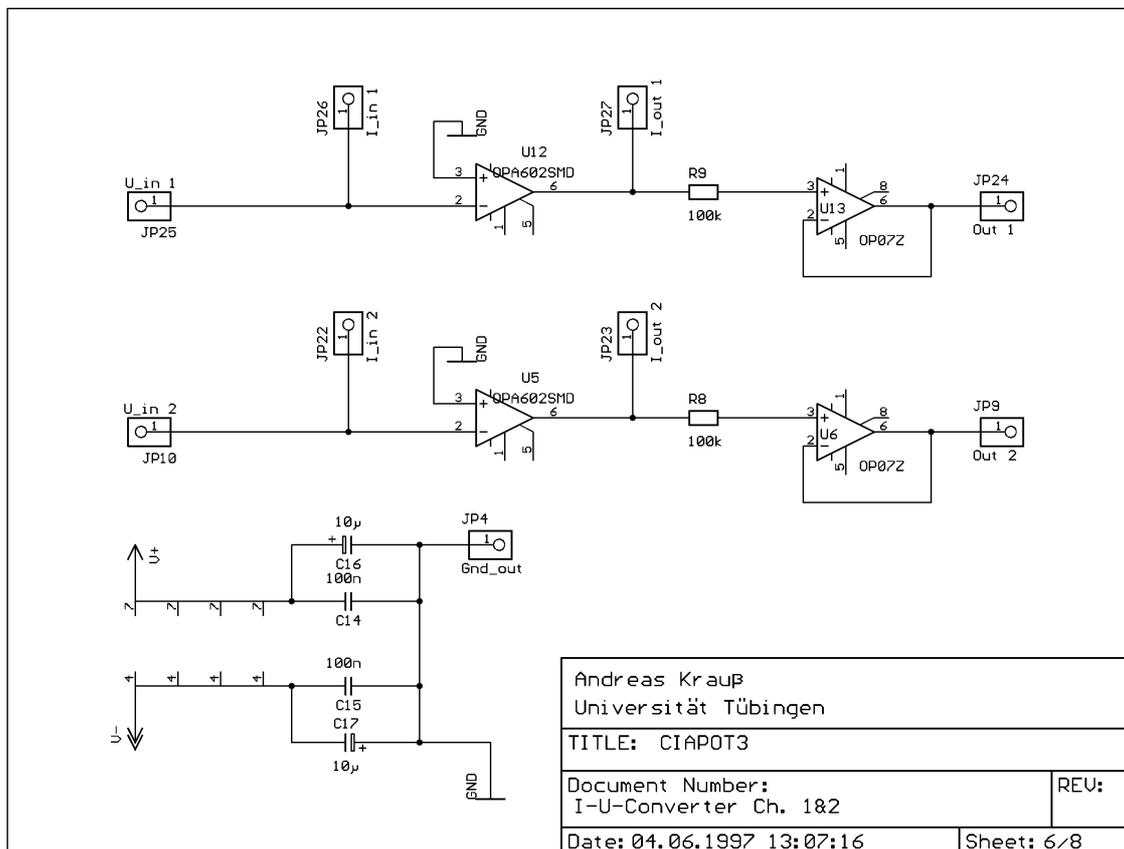


Abbildung 40 Schaltplan des Zinddioxidsensoreinschubes, Aufbau der Potentiostaten (dargestellt sind zwei von sechs identischen Kanälen).

Abbildung 40 zeigt zwei von insgesamt sechs Kanälen mit den Potentiostaten für die einzelnen Sensoren: An JP25 liegt die sensitive Schicht des Sensors angeschlossen (der andere Anschluß liegt auf dem konstantem Potential  $U_{ref}$ , siehe Abbildung 38). Zwischen

JP27 und JP26 wird der externe Gainwiderstand  $R_{Gain}$  angeschlossen, wobei für diesen auf der Platine Steckverbindungen für 0,5mm Drahtanschlüsse im Rastermaß 10,16mm vorgesehen sind.

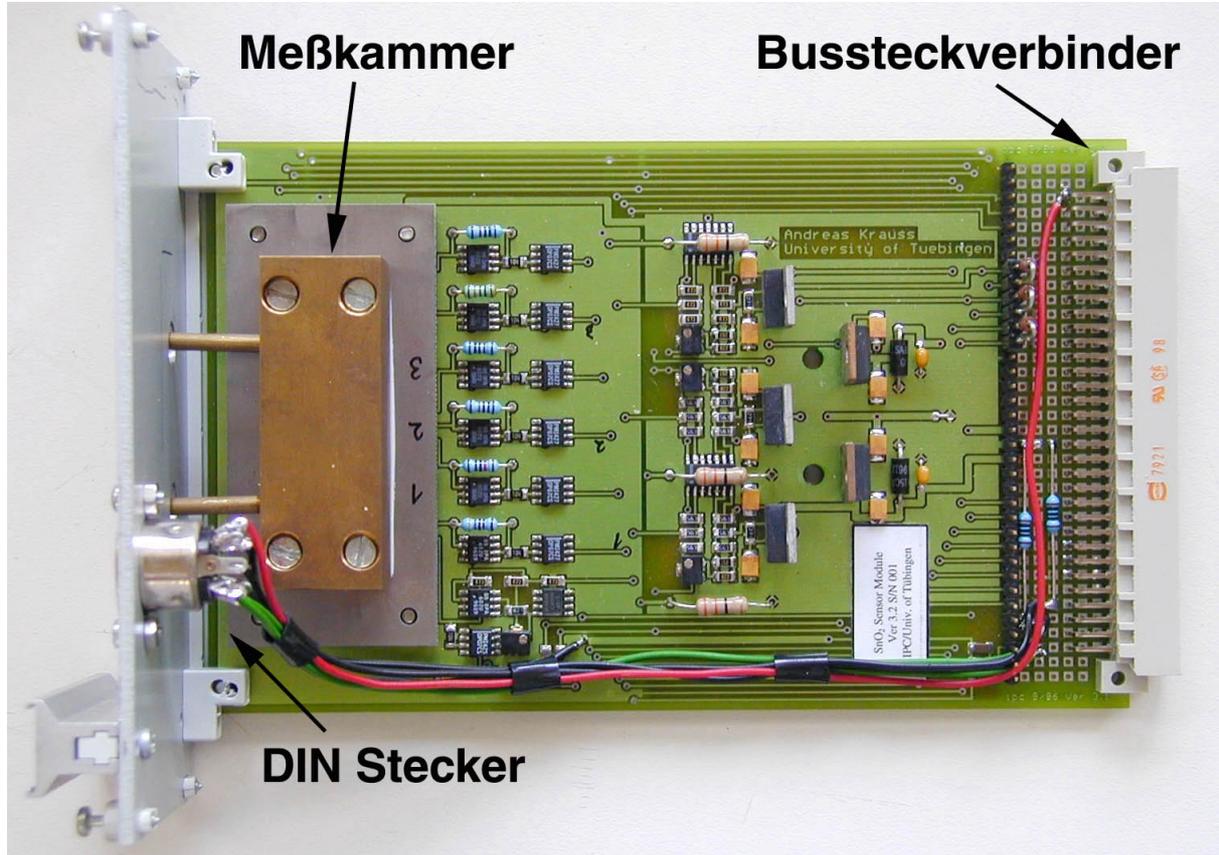


Abbildung 41 Abbildung des Zinndioxidseinschubes mit Frontplatte und DIN-Stecker für das externe Feuchte-, Temperatur-, CO- und NO<sub>2</sub>- Sensormodul. Rechts neben der Frontplatte die Meßkammer, daneben die Potentiostaten, rechts die Heizspannungs- und Versorgungsspannungsgenerierung. Ganz rechts der Bussteckverbinder.

Der Operationsverstärker U12 vom Typ OPA 602 mit DiFet-Eingang /bur 96/ dient als Potentiostat, U13 /lin 00/ wird als invertierender Treiber verwendet, an JP24 liegt das dem Strom durch den Sensor proportionale und über den Faktor R2 verstärkte Spannungssignal  $U_{Out}$  an. Es gilt damit:

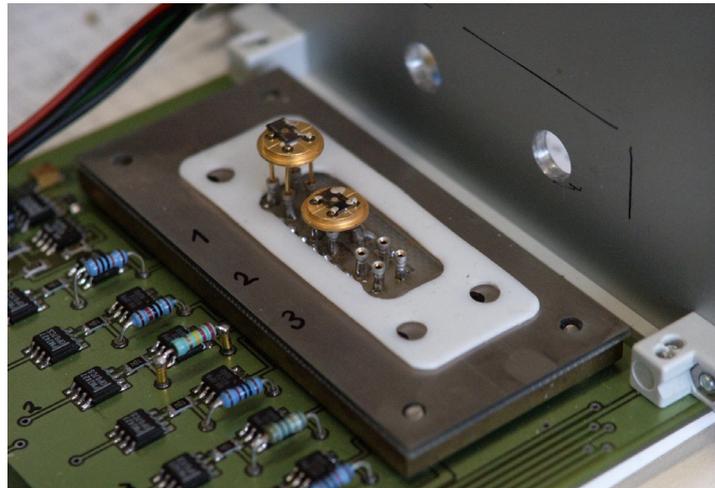
$$R_{sensor} = \frac{U_{ref} \cdot R_{Gain}}{U_{Out}} \quad \text{Formel 73}$$

Der Gainwiderstand wurde für jeden Sensor so bestimmt, daß der Sensorwiderstand über das Spannungssignal, das mit einer 12-Bit-Auflösung gemessen wird, jeweils bei Verringerung

und Vergrößerung um etwa eine Größenordnung noch mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden konnte. Der Meßbereich der A/D-Wandlung liegt bei 5V.

Sensor	Struktur / Generation	Annealen Temperatur	Annealen Zeit	Heizspannung	Gainwiderstand
MOX 1	IDC100 / 4	700°C	15min	6V (310°C)	4,7kΩ
MOX 2	IDC50 / 4	550°C	10s	4V (180°C)	100kΩ
MOX 3	IDC10 / 1	550°C	15min	6V (240°C)	100kΩ

*Tabelle 15 Für die Testfahrten eingesetzte Zinndioxidsensoren mit Heizspannungen und Gainwiderständen. Alle Sensoren waren mit 0,2%-Pd-dotiertem Zinndioxidmaterial beschichtet. Der Sensor MOX2 ist in Flip-Chip Technik montiert und wurde mit dem eingebauten Heizer annealed. Die Heizleistung liegt zwischen ca. 60 und 130mW.*



*Abbildung 42 Blick in die geöffnete Sensorkammer für drei Zinndioxidsensoren. Die verzinnte Platine bildet einen Adapter vom ursprünglich auf der Grundplatine und auf dem Sockel der Meßkammer vorgesehenen 6-kanaligen Sensor auf einem DIL-16 Gehäuse zu drei einzelnen Sensoren im TO-5-Gehäuse. Die Kontaktierung der Sockel erfolgt über einzelne IC-Steckerpins, die Dichtung besteht aus 1mm dickem Teflonmaterial.*

### 3.3.1.5. Quarzsensormodul

Für den Einsatz von vier Quarzen mit Polymerbeschichtung als massensensitive Sensoren wurde eine weitere Platine im Europaformat entworfen und hergestellt.

Abbildung 43 zeigt eine von 4 Einheiten mit dem Quarzoszillator, der Signalaufbereitung und der Zählereinheit. Über JP2 und JP1 wird der Quarz angeschlossen. Die Transistoren Q1 und Q2 */sie 90/* bilden als gekoppelte Kollektorschaltung den Verstärker, der in Pierce-Anordnung */tie 99/* über den kapazitiven Spannungsteiler bestehend aus C1 und C2 rückgekoppelt wird. R1 und R2 erzeugen an der Basis von Q1 einen Arbeitspunkt von etwa 3V. R3 und R4 bestimmen den Verlauf der Übertragungskennlinie und wurden rein experimentell optimiert. Dabei zeigte sich, daß über die Veränderung dieser Widerstände nicht nur die Stabilität und der Arbeitsbereich des Oszillators beeinflusst werden kann (insbesondere was die Kompensation der starken Dämpfung bei dickeren Beschichtungen des Quarzes betrifft), sondern auch der Signalhub bei Analytbeaufschlagung. Bei Messungen mit 1000ppm Isopropanol als Analyt und einem Quarz mit 20kHz Polyetherurethan als Polymerbeschichtung konnte der Signalhub durch Variation der Widerstände R3 und R4 im Bereich von 70% bis 100% des maximal erreichten Signalhubes geändert werden. Einflüsse der Oszillatorschaltung auf die Messung mit Schwingquarzsensoren werden in der Literatur in der Regel nicht diskutiert, da meist ausschließlich vom Ersatzschaltbild des Quarzes ausgegangen wird und der Oszillator als ideales Bauteil betrachtet wird. Ein Literaturüberblick dazu findet sich bei */hie 96/*. Die Spannungszuführung auf der Platine auf jeden der vier Oszillatoren ist jeweils über eine einzige Leitung realisiert, die mit einem 100nF Filterkondensator (hier C3) abgeblockt ist. Dabei befindet sich um die und zwischen den Oszillatoren eine Massefläche, auf der Rückseite der Platine befindet sich eine durchgehende Massefläche. Beide Masseflächen sind über Durchkontaktierungen miteinander verbunden. Diese Maßnahmen erwiesen sich als notwendig, um Übersprechen zwischen den Oszillatoren und auch unerwünschte temporäre Synchronisation der Oszillatoren untereinander zu vermeiden. Diese kann insbesondere dann auftreten, wenn nur sehr geringe Frequenzunterschiede zwischen den Oszillatoren bestehen. Eine Filterung der Versorgungsspannung über eine L-C-Kombination wurde ebenfalls getestet, eine geringe Restwelligkeit auf der Versorgungsspannung (etwa 2mV) und damit ein gewisses Maß an Kopplung der Oszillatoren über die Versorgungsspannung erwies sich aber als positiv für das Anschwingverhalten. Über C4 wird das AC-Signal ausgekoppelt, über R5 kann eine DC-Vorspannung addiert werden. Der Schmitt-Trigger IC1A */sgs 94/* ist (wie auch die

Zählerbausteine) als Ict-Baustein ausgeführt und benötigt bei einer Versorgungsspannung von 5V eine Eingangssignalamplitude von mindestens 1V. Pro Kanal ist jeweils ein Schmitt-Trigger-Baustein in SMD-Ausführung mit jeweils sechs einzelnen Kanälen vorgesehen, von denen aber nur einer genutzt wird. Das digitale Ausgangssignal wird an 4 hintereinandergeschaltete 8-Bit Zähler mit separatem Ausgangslatch und Tri-State-Ausgang (IC2,3,4,5) weitergeleitet; diese sind über den Datenbus D[0..7], Adress A[0..15] und den Steuerbus [CON] mit der Steuereinheit der Platine verbunden. Der so realisierte Zähler hat eine Breite von 32Bit bei einer Grenzfrequenz von über 60MHz. Selbst bei einer Gatezeit von 100s kann somit noch eine Frequenz von über 40MHz ohne Überlauf gezählt werden.

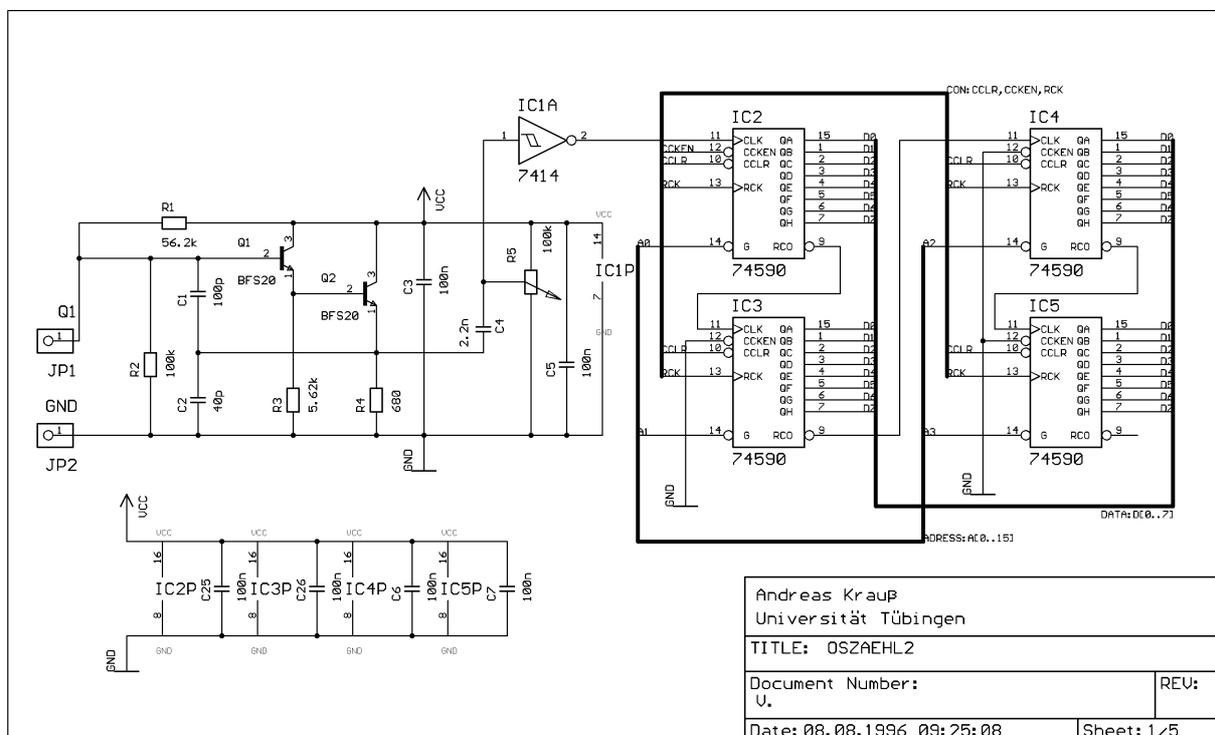


Abbildung 43 Schaltplan des Quarzoszillators und des Zählerblockes für einen Quarzsensord.

Abbildung 47 zeigt den Aufbau der Systemsteuerung. Über den Linearregler U1 /nat 00/ wird die 5V-Versorgungsspannung für alle Bauteile auf der Platine erzeugt. Über JP21 bis JP28 wird der Datenbus auf die Meßkarte durchgeschleift, JP11 bis JP15 steuern den Adreßdekoer IC21 /sgs 94/, der aus dem gemultiplexten Adreßsignal die Zähleradresse generiert und beim entsprechenden Zählerbaustein die Ausgangstreiber aktiviert. JP15 ist nur beim Betrieb mehrerer Platinen als Steuersignal notwendig und deshalb in dieser Konfiguration mit Masse verbunden. JP16 bis JP19 dienen der Kommunikation zwischen dem externen Laptop als Steuerrechner und dem auf der Platine vorgesehenen Microcontroller vom Typ PIC16F84

(IC22) */mic 99/*. Dieser Microcontroller in Harvard-Architektur mit 14-Bit RISC-Befehlssatz besitzt einen 1k großen Flash-programmierbaren Programmspeicher, 68 Byte Daten-RAM (vollstatisch) und 64 Byte Daten-EEPROM. Der Microcontroller läuft mit 4MHz Taktfrequenz. Für die Programmierung des Bausteines in Assembler wurde die integrierte Entwicklungsumgebung MPLab der Firma Microchip verwendet */mic 00/*, die den Assembler MPASM, einen Editor und einen Simulator integriert. Die Datenübertragung auf den Baustein erfolgte mit einem Programmiergerät der Firma Leap */lea 06/*. Der Microcontroller erzeugt eine über ein serielles Protokoll über JP17 und JP18 einstellbare Gatezeit für die Zähler, liefert ein Steuersignal für die Adreßdekodierung und für den Laptop nach Beendigung der Messung und erzeugt die über die Signale RCK, CCKEN und CCLR die Steuersequenzen zum Betrieb der Zählerbausteine.

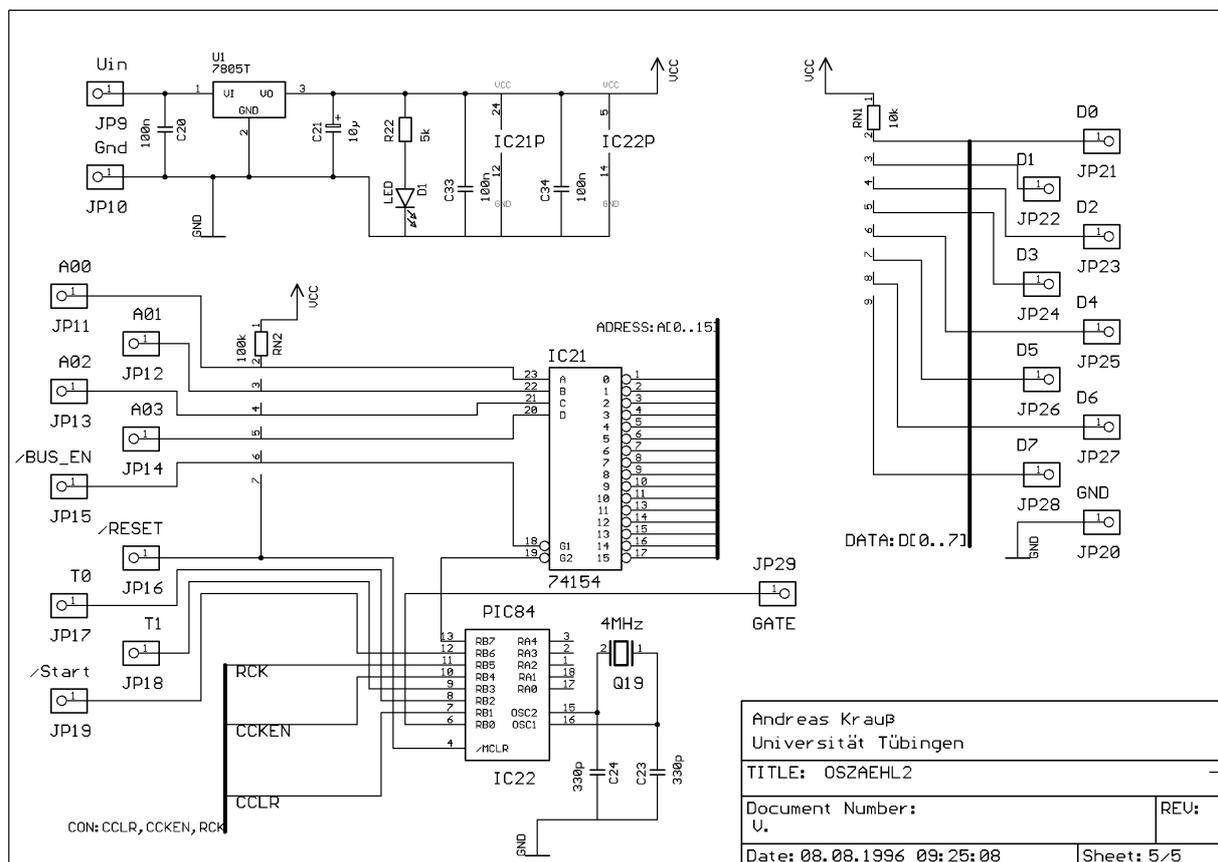
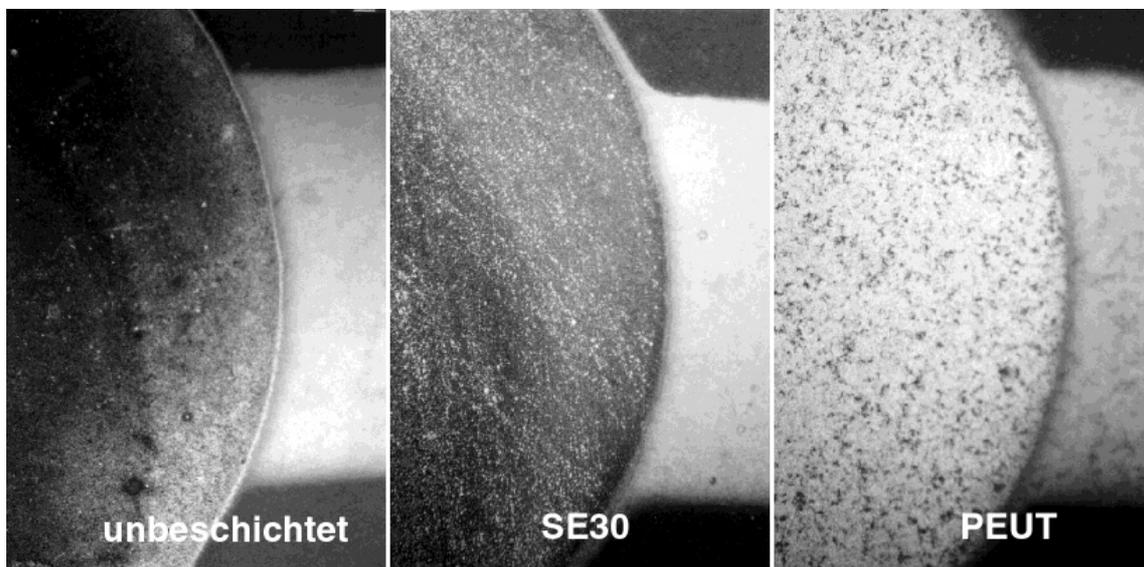


Abbildung 44 Schaltplan der Steuerungseinheit des Quarzmoduls.

Für die Messungen mit dem Quarzsensormodul kamen zunächst handelsübliche und kostengünstige 10MHz-Quarze mit Silberelektroden */bue 98/* zum Einsatz. Es wurden vier unterschiedliche Beschichtungen auf die Quarze aufgebracht: SE30 (Polydimethylsiloxan) */wac 95/*, PEUT (Polyetherurethan) */the 97/*, EC (Ethylcellulose) */sig 98/* und PCPMS

(Polycyanopropylmethylsiloxan) /huc 95/. Es wurden zu diesem Zweck Lösungen der Polymere in Dichlormethan /flu 99/ mit einer Konzentration von 10mg/20ml hergestellt. Das verwendete Dichlormethan wurde zuvor über eine Aluminiumhydroxid-Säule gereinigt, um so eventuelle Zersetzungsprodukte (insbesondere HCl) zu entfernen /fie 98/. Mittels eines Sprühverfahrens unter Verwendung einer Spritzpistole /bod 97/ wurde das Polymer auf die in Dichlormethan gereinigten Quarze aufgesprüht. Die Quarze sind dabei in einem Einzeloszillator /kra 96/, verbunden mit einem Frequenzzähler der Firma Hewlett-Packard, Typ HP5334b /hpe 53/ montiert, und erlauben so nach Abtrocknen des Lösungsmittels eine kontinuierliche Messung der Frequenzverstimmung. Für alle Polymere wurde eine Verstimmung in der Grundfrequenz durch das aufgebrauchte Polymer von 20kHz gewählt.



*Abbildung 45 Lichtmikroskopische Aufnahmen von gealterten 10MHz-Quarzen mit oxidierten Silberelektroden. Jeweils in der linken Bildhälfte ist die obere Elektrode unter dem Polymer zu sehen, rechts sieht man durch das durchsichtige Quarzplättchen die Rückseite der unteren Elektrode. Der Bildausschnitt beträgt jeweils etwa 2x3mm*

Die 10MHz-Quarze mit den Silberelektroden zeigten vor allem bei den polareren Beschichtungen deutliche Oxidationserscheinungen unter der Polymerschicht. Abbildung 45 und Abbildung 46 zeigen fünf Quarze mit unterschiedlichen Polymerbeschichtungen, die ein Jahr lang ungeschützt der Laborluft ausgesetzt waren. Die nicht vom Polymer abgedeckten Stellen zeigen deutliche Oxidationsspuren. Dieser Effekt beeinflusste zwar innerhalb des Meßzeitraumes die Empfindlichkeit der sensitiven Schichten nicht. Da aber eine hohe

Langzeitstabilität erwünscht war, und um gleichzeitig die Empfindlichkeit zu erhöhen, kamen 30MHz-Quarze mit Goldelektroden zum Einsatz.

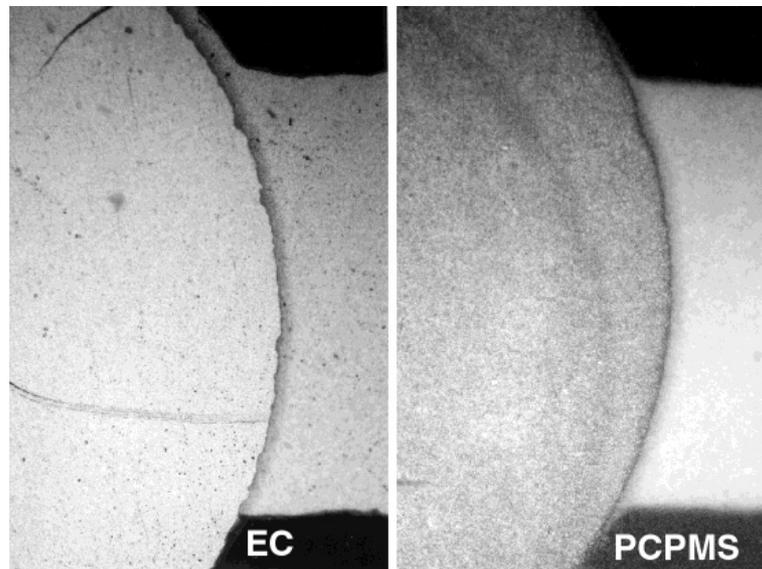


Abbildung 46 Lichtmikroskopische Aufnahmen von gealterten 10MHz-Quarzen mit oxidierten Silberelektroden. Beschreibung des Bildinhaltes siehe Text und Abbildung 45. Der Bildausschnitt beträgt jeweils etwa 2x3mm

Sensor	Beschichtung	Dicke
Quarz 1	PEUT	50kHz
Quarz 2	PCPMS	28kHz
Quarz 3	SE 30	39kHz
Quarz 4	EC	36kHz

Tabelle 16 Beschichtungsmaterialien und -dicken der 30MHz-Quarze mit Goldelektroden

Die 30MHz-Quarze wurden gemäß der Angaben in Tabelle 16 beschichtet. Da die Amplitude der Oszillatoren bei 30MHz bei großer Bedämpfung der Quarze entweder durch dicke Beschichtungen oder bereits bei hohen Analytkonzentrationen unter die für den Betrieb der Schmitt-Trigger notwendige Spannung fiel, wurde die Schaltung über eine Zusatzplatine modifiziert: Der Schmitt-Trigger und die Potentiometer zur Arbeitspunkteinstellung auf der Europlatine wurden entfernt, und über starre, auf die Europlatine gelötete Verbindungsleitungen wurde eine kleine Aufsatzplatine befestigt. Diese enthält für jeden Kanal einen Hochgeschwindigkeitskomparator mit Digitalausgang der Firma Analog Devices

/ade 98/. Über einen Spannungsteiler bestehend aus zwei  $3,9\text{k}\Omega$ -Widerständen wird aus der Versorgungsspannung ein  $2,5\text{V}$ -Signal generiert. Dieses dient als Referenz für die nicht-invertierenden Eingänge aller Komparatoren. Über jeweils ein Potentiometer kann auf die invertierenden Eingänge, die über einen Koppelkondensator mit den Oszillatorausgängen verbunden sind, eine Vorspannung angelegt werden. Auf diese Weise konnte ein sicherer Betrieb der Schaltung bis zu etwa  $30\text{mV}$  Signalamplitude realisiert werden.

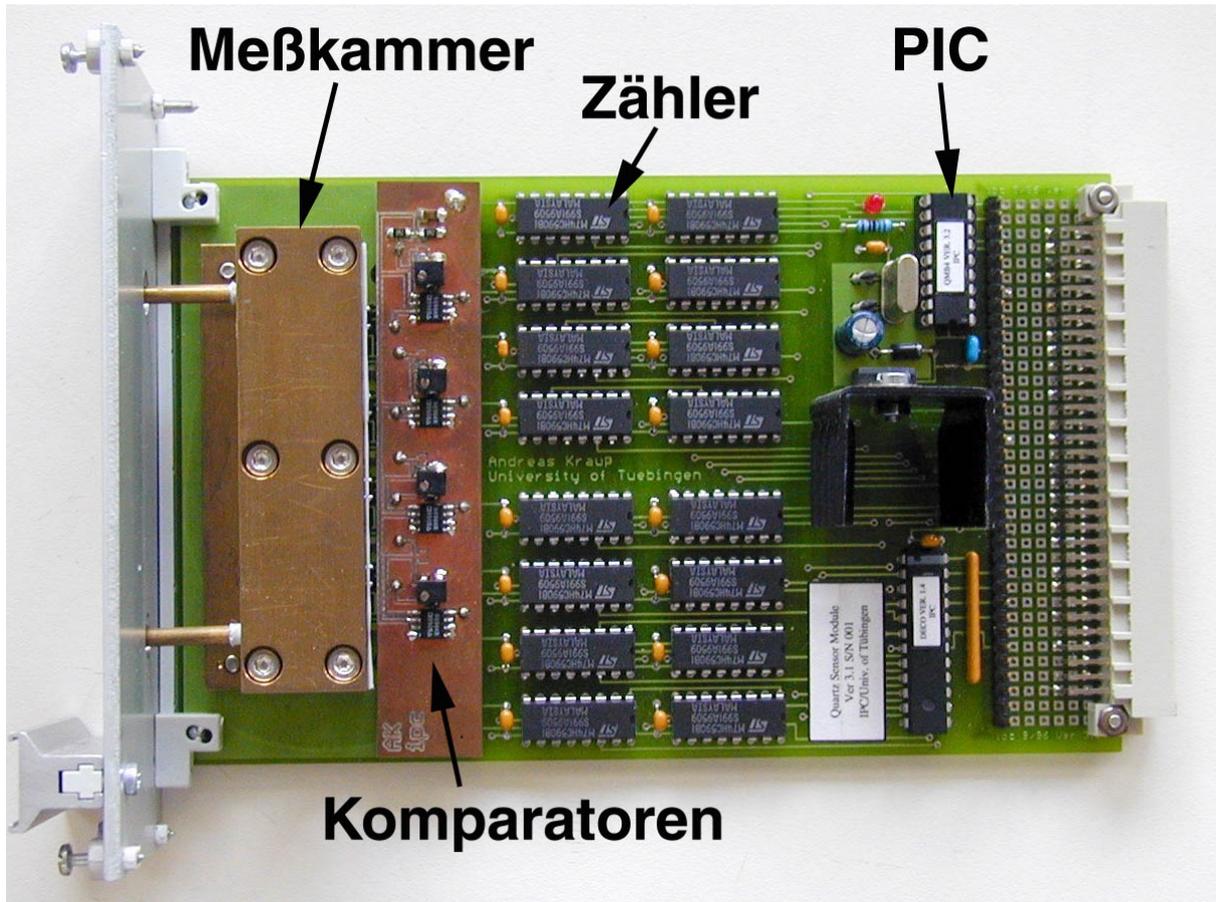


Abbildung 47 Abbildung des Moduls für vier Quarzsensoren. Links neben der Meßkammer ist die über Verbindungsleitungen nach unten verbundene, aufgesetzte Zusatzplatine mit den Komparatoren erkennbar (siehe Text). Unter der Meßkammer mit den Quarzen befinden sich die Oszillatorschaltungen (in SMD Technik), in der Mitte die Zähler, rechts die Systemsteuerung über den PIC-Microcontroller und der Busstecker.

### 3.3.1.6. Miniaturisiertes System

Als Demonstrator innerhalb des EU-Projektes */cec 95/* wurde für zwei Zinndioxidsensoren und zwei MOS-FET-Sensoren ein miniaturisiertes System aufgebaut. Abbildung 48 bis Abbildung 50 zeigen den zugehörigen Schaltplan. Abbildung 48 zeigt oben die Ansteuerung für die beiden MOS-FET-Sensoren (angeschlossen über das Bussignal S1 bzw. S2) mit einer Konstantstromquelle vom Typ *lm334* (U5 und U8) */nat 00/* und einem Instrumentenverstärker U6 bzw. U9 vom Typ *AD620* */ana 00/* mit einem über den Widerstand R16 bzw. R21 eingestellten Verstärkungsfaktor von 4. Das analoge Ausgangssignal CH0 bzw. CH1 wird der A/D-Wandlung zugeführt. Darunter die Heizungsansteuerung der MOS-FET-Sensoren über einen Leistungsoperationsverstärkers vom Typ *LM759CP* */nat 00/*. Dieser treibt einen Heizwiderstand, montiert unter dem DIL-16 Gehäuse der Sensoren (siehe Abbildung 51). Im Gehäuse ist eine Diode als Temperaturfühler befestigt. Mit R11 kann die gewünschte Betriebstemperatur (120°C) eingestellt werden. Die Ansteuersignale T1 bzw. T2 werden für die Unter- bzw. Übertemperaturanzeige benötigt. Darunter die Ansteuerung der beiden MOX-Sensoren mit konstanter Spannung -als Treiberbaustein dient der OP *IC10C-* und mit zwei Potentiostaten (realisiert über die Operationsverstärker *IC3A* und *IC3B*) mit dem Ausgangssignal CH2 bzw. CH3 für die A/D-Wandlung. Links daneben die Heizspannungserzeugung über zwei einstellbare Linearspannungsregler U12 bzw. U13 */nat 00/*.

Abbildung 49 zeigt den Aufbau der Spannungsversorgung: Für die Versorgung der Analog-Komponenten wird über eine Spannungspumpe vom Typ *ICL7660* */har 98/* mit nachgeschaltetem Spannungsregler U11 */nat 00/* eine Spannung von -9V erzeugt. Gleichzeitig wird C7 auf etwa +15V bezogen auf  $V_{SS}$  aufgeladen. Über den Linearspannungsregler U10 wird daraus eine Spannung von +9V (bezogen auf GND) generiert. Die Spannungspumpe wurde nachträglich durch einen externen, galvanisch getrennten Dual-Spannungswandler mit 12V-Ausgängen der Firma *Traco* */tra 98/* ersetzt, da die kapazitiv arbeitende Spannungspumpe über die Masseflächen Störimpulse einkoppelte. Darunter befindet sich die Erzeugung der Spannungen  $V_{CC}$  und  $V_{EE}$ : Über die beiden Low-Drop-Linearspannungsregler wird aus der Versorgungsspannung (+12V, bezogen auf GND) eine symmetrische Spannungsversorgung ( $V_{CC}$  (+5V) und  $V_{EE}$  (-5V), -bezogen auf das Potential  $V_{SS}$ -erzeugt.

Die Analog/Digital-Wandlung wird über einen vierkanaligen *switched-capacitor* 12-Bit-A/D-Wandler mit SPI-Interface der Firma *Linear Technology* */lin 00/* durchgeführt. Dieser Baustein besitzt einen getrennt ansteuerbaren Eingangsmultiplexer mit Sample-and-hold Schaltung und der Möglichkeit, zwischen Multiplexer und A/D-Wandler eine zusätzliche

Verstärkerstufe zu integrieren, was mit IC12 (ein Instrumentenverstärker mit digital programmierbarer Verstärkung (um die Faktoren 1, 2, 4 und 8) der Firma Burr-Brown, Typ PGA203 */bur 00/*) realisiert wurde. Als Referenzspannungsquelle wurde eine Präzisionsspannungsquelle (U4) der Firma Maxim, Typ MAX6241 */max 00/*, verwendet.

Abbildung 50 zeigt den Anschluß des Fensterkomparators vom Typ LTC1040 */lin 00/*. Ist die über R11 eingestellte Temperatur der MOS-FET-Sensoren erreicht, schaltet der Fensterkomparator die grüne LED D6 an und gibt über den Optokoppler OK1 ein Signal (T) an das Microcontrollersystem. Die Ansteuerung der Leuchtdioden der Temperaturanzeige für den Fehlerfall befindet sich darunter: LED D7 (gelb) leuchtet bei zu geringer Temperatur, bei zu hoher Temperatur leuchtet LED D8 (rot). Darunter befinden sich die Anschlüsse des als Systemsteuerung eingesetzten Microcontrollersystems „C-Control“ der Firma Conrad */cco 98/*. Über den Port AD[0..6] werden der A/D-Wandler und der Instrumentenverstärker angesteuert. Auf Basis des Microcontrollers 68hc05 der Firma Motorola */mot 00/* ist auf diesem Baustein ein Hochsprachen-Interpreter untergebracht, der eine einfache Programmierung in einem modifizierten Basic-Dialekt erlaubt. Der Baustein wurde in Basic und in Assembler */mot 05/ /sib 96/* programmiert. Etwa einmal pro Sekunde werden über den A/D-Wandler jeweils zehn Meßwerte pro Kanal (pro Sensor) aufgenommen, diese werden gemittelt, und die gemittelten Meßwerte werden über die serielle Schnittstelle (über den Schnittstellenbaustein MAX232 */max 00/* und den Stecker P2) ausgegeben. Der Datentransfer erfolgt als ASCII-*string* mit hexadezimal codierten Werten für jeden Kanal (<Tab>-getrennt, <Ret> als Zeilenabschluß). Danach wird für die nachfolgende Messung für jeden Kanal die optimale Verstärkung des Instrumentenverstärkers IC12 anhand einer Probemessung mit geringster Verstärkung bestimmt.

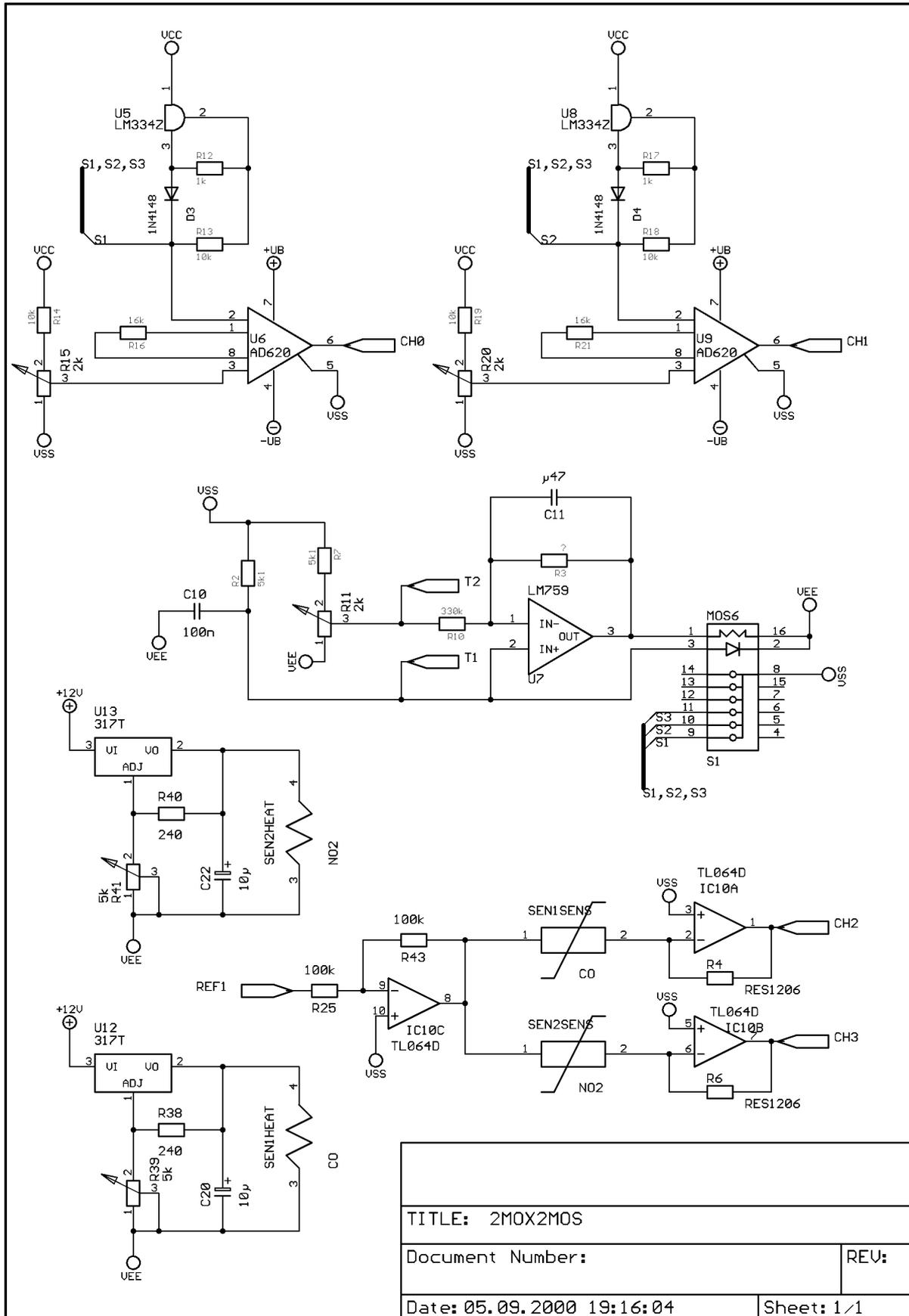


Abbildung 48 Schaltplan des Mini-Demonstrators, Teil 1 (von 3). Beschreibung siehe Text.

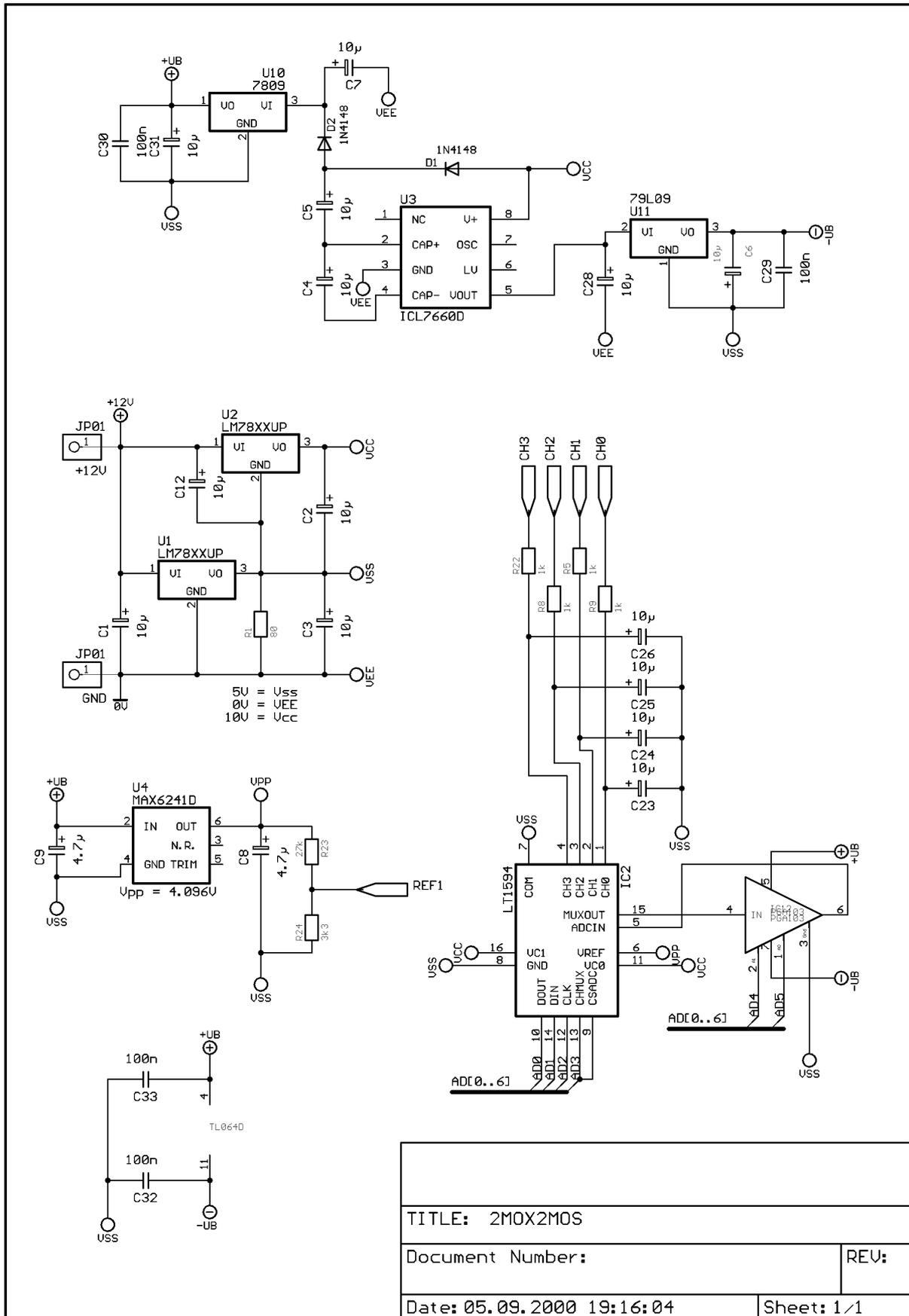


Abbildung 49 Schaltplan des Mini-Demonstrators, Teil 2 (von 3). Beschreibung siehe Text.

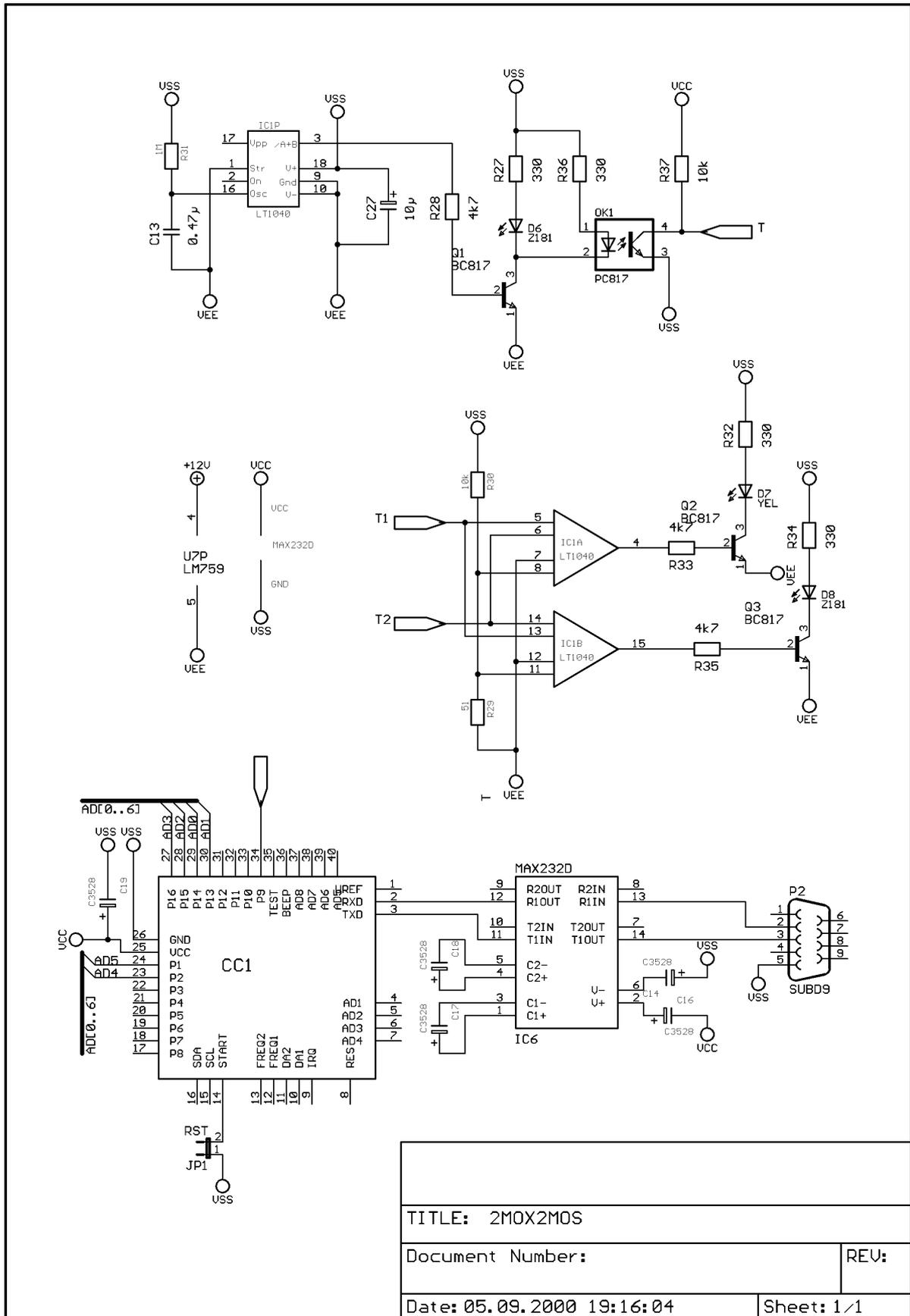


Abbildung 50 Schaltplan des Minidemonstrators, Teil 3 (von 3). Beschreibung siehe Text.

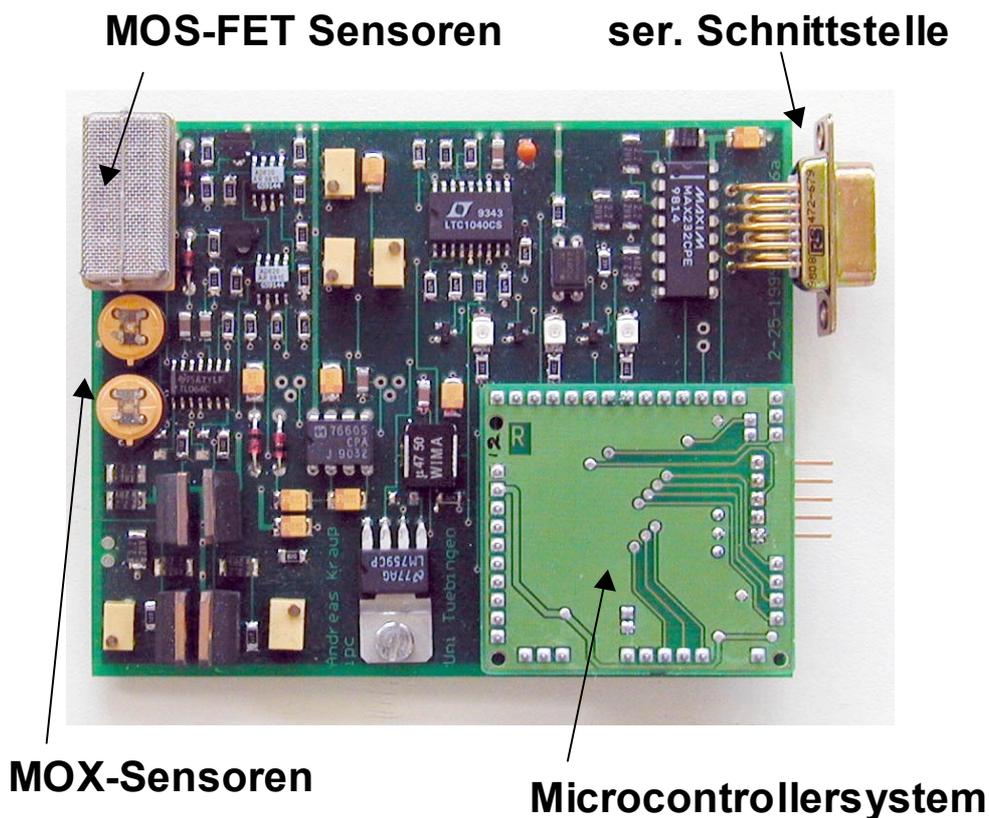


Abbildung 51 Abbildung des bestückten Minidemonstrators. Links oben das durch ein Metallgitter abgedeckte DIL16-Gehäuse mit zwei MOS-FET-Sensoren, darunter zwei MOX-Sensoren, jeweils mit rechts daneben befindlicher Ansteuerelektronik, links unten Linearregler für die Spannungsversorgung, rechts daneben die Heizungsansteuerung für die MOS-FET-Sensoren, die helle Aufsteckplatine rechts unten ist das Microcontrollersystem C-Control. Oben der Fensterkomparator für die Temperaturanzeige mit drei LEDs, rechts oben der Schnittstellenbaustein für die serielle Schnittstelle und der 9-polige SUB-D-Stecker.

### 3.3.2. Meßfahrten/Meßprotokoll

Für die insgesamt 26 durchgeführten Meßfahrten wurde immer die gleiche Strecke gewählt, die unterschiedliche typische Verkehrsbereiche einschloß. Abbildung 52 zeigt eine Karte der Fahrtstrecke mit einigen markierten und für die Auswertung herangezogenen Punkten: Wald und offene Landschaft auf fast unbefahrenen Nebenstrecken (3), Landstraßen mit höherer Geschwindigkeit (5), innerstädtische mehrspurige Straßen mit hoher Verkehrsdichte (6, 8,

10,11,13), enge Straßenschluchten mit hohem Verkehrsaufkommen (12) und Tunnel (7). Autobahnfahrten wurden nicht durchgeführt, weil sich keine passenden Strecken in der mit vertretbarem Aufwand erreichbaren Umgebung befinden. Für die Meßfahrten wurden zwei unterschiedliche Fahrzeuge verwendet: ein Mercedes-Benz Kombi, Typ C180, Baujahr 1999 und ein VW Passat Kombi mit 1,9l-Dieselmotor, Baujahr 1990 (Fahrt Nr. 21 bis Nr. 26).

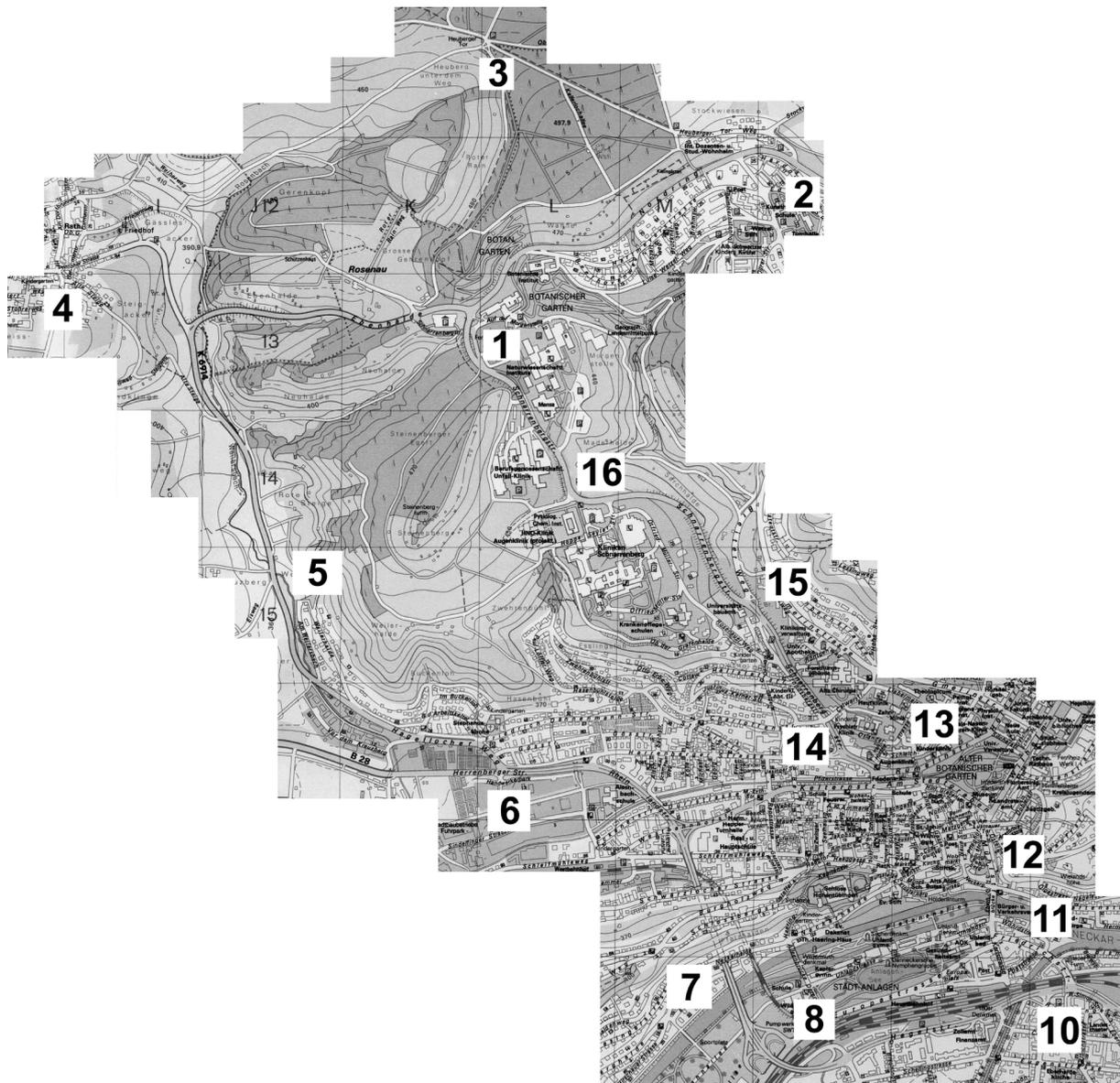


Abbildung 52 Übersicht über die Fahrtstrecke mit einigen ausgewählten Punkten der Fahrtstrecke. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von /sta 00/.

Bei beiden Fahrzeugen wurden Klimaanlage und Heizung ausgeschaltet, das Gebläse lief kontinuierlich auf Stufe 1, die vorhandenen Außenluftfilter wurden entfernt. Die Luftansaugung für das Sensorsystem über die Sensoreinheit des Temperatur- und

Feuchtemeßgerätes wurde vor die mittlere Innenraumluftdüse positioniert. Abbildung 53 gibt eine Übersicht über die Montage der Komponenten im Fahrzeug. Die Sensoreinheit wurde auf dem Beifahrersitz plaziert und über das Bordnetz mit Spannung versorgt. Die Videokamera vom Typ Panasonic S-VHS, Typ MS50, wurde anstelle der Kopfstütze des Beifahrersitzes mit einem Autostativ der Firma Hama montiert. Die maximal mögliche Zeit für die Videoaufzeichnung (30min) begrenzte die Länge der Testfahrten. Die Spannungsversorgung der Videokamera fand über einen Adapter aus dem Bordnetz statt. Der Laptop der Firma Toshiba /*tos 96*/ wurde mit dem Display im Sichtfeld der Kamera untergebracht, um über den auf Video aufgenommenen Zähler der Meßwerte eine Synchronisation zwischen Ort bzw. Verkehrssituation und Sensorsignal herstellen zu können. Der Laptop wurde nicht aus dem Bordnetz mit Spannung versorgt, weil die verwendete Meßkarte keine galvanische Trennung zwischen der Masse der Eingangssignale und der Masse der Spannungsversorgung des Laptops besitzt. Der Autoadapter für den Laptop bewirkt eine Potentialanhebung um etwa 1,5V am Masseanschluß des Ausganges (für den Laptop) bezogen auf den Masseanschluß des +12V-Eingangs. Eine Versorgung des Laptops aus der gleichen Spannungsquelle wie die Sensoreinheit hätte deshalb einen beträchtlichen Offsetfehler sowie Störeinstrahlungen aus dem Schaltnetzteil des Spannungsadapters des Laptops auf den Signalen der Analogeingänge zur Folge gehabt. Deshalb wurde der Laptop galvanisch vom Bordnetz getrennt und über zwei in Serie geschaltete handelsübliche 6Volt Blei-Gel-Akkumulatoren mit einer Kapazität von jeweils 12Ah versorgt. Eine Protokollierung der Meßfahrten insbesondere auch bezüglich auftretender Geruchsbelastungen erfolgte mündlich über die Tonspur der Videokamera. Alle Fahrten wurden vom Autor durchgeführt.

Die verwendete Meßkarte stammt von der Firma National Instruments, Typ DAQ1200 /*nat 96*/. Die Meßkarte stellt acht massebezogene 12-Bit-A/D-Eingänge über einen Sukzessiv-Approximations-Wandler zur Verfügung, weiterhin zwei 12-Bit-D/A-Ausgänge, 24 digitale Ein- oder Ausgänge (jeweils in Gruppen von acht konfigurierbar) und drei 16-Bit-Zähler. Die Karte ist vollständig über Software konfigurierbar („Ni-DAQ“ Treiber und Konfigurationsprogramm /*nat97*/). Die Analogeingänge wurden auf einen unipolaren Meßbereich von 0 bis +5V konfiguriert. Die Meßkarte bietet keine galvanische Trennung der Masse der Analogeingänge von der Masse des PCMCIA-Steckplatzes des Laptops.



Abbildung 53 Montage des Laptops, des Sensorsystems und der Videokamera im Kfz.

### 3.3.3. Aufbau der Datenerfassung

Für die Datenerfassung auf dem Laptop wurde in LabView /lab 95/ /kra 99/ ein Programm („Virtual Instrument“, „VI“) mit graphischer Bedienoberfläche für die Ansteuerung und Datenaufnahme der Sensoren und Datenspeicherung auf Festplatte entwickelt. Abbildung 54 zeigt die Bedienoberfläche („Panel“). Links oben der Zähler für den aktuell aufgenommenen Meßwert (für die Videoaufnahme), darunter Eingabefelder für den Dateinamen, für einen Kommentar und für die Werte der Sensoren. Rechts das Fenster für die graphische Anzeige der Signale der chemischen Gassensoren. Die Werte der MOX-Sensoren werden in der graphischen Anzeige nicht wie die Werte der Quarzsensoren linear skaliert, sondern logarithmisch zur Basis 1,2. Außerdem findet eine relative Skalierung bezüglich des ersten gemessenen Wertes nach Start des Programmes für jeden Sensor statt. Über den Drucktaster „Offset Adjust“ kann diese Skalierung wieder neu eingerichtet werden.

Abbildung 55 zeigt den in LabView in graphischer Form realisierten Programmcode („Diagramm“). Die Abfrage und Ansteuerung der Sensoren ist in verschiedene, hier nur als Icons angezeigte Unterprogramme und Routinen („sub-VIs“) ausgelagert. Das hier gezeigte Hauptprogramm übernimmt die zeitliche Steuerung, die Datenspeicherung und die Anzeige.

Abbildung 56 zeigt die gesamte Programmstruktur des „Logger“-VI. Dargestellt sind auch einige vom System zur Verfügung gestellte Routinen, z. B. die Ausgabe oder Abfrage von Signalen auf Anschlüssen der Meßkarte.

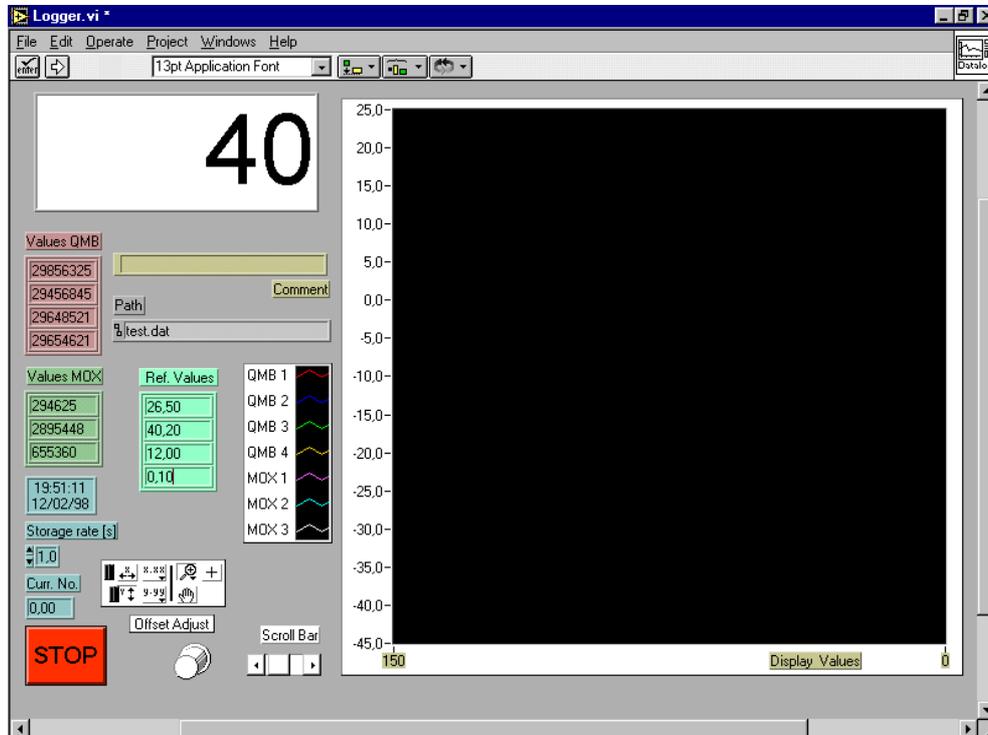


Abbildung 54 „Front-Panel“ des Lab-View Programmes „Logger“ für die Datenaufnahme des Sensorsystems. Beschreibung siehe Text.

Die Videoaufzeichnung der Meßfahrten wurde über eine Video-Grabber-Karte der Firma ASUS (ASUS Live) auf den PC übertragen. Dazu wurde das Video-Kompressions-Programm „Virtual Dub“ /vir 99/ verwendet. Als Datenrate wurden für die Kompression unter Verwendung eines MPEG-4-Codecs /bau 99/ /hhi 00/ 300kBit/s gewählt bei einer Bildfrequenz von 3,5Bildern/s. Die Tonspur wurde zunächst in einem PCM-Format /mar 94/ mit 16kHz Abtastfrequenz, 196kBit/s Datenrate und 12Bit-Auflösung (nur linke Tonspur) synchron zu den Bildinformationen aufgezeichnet. Die Aufzeichnung als \*.avi-File /mic 95/ /sch 95/ erfolgte direkt auf Festplatte. Einige Dateien wurden in einem zweiten Durchgang über einen „Smart-Interlace“-Filter optimiert, um Bildstörungen durch Kamerabewegungen sowie aus dem Zusammenfügen von unterschiedlichen Halbbildern aus der Videoaufzeichnung zu Vollbildern im \*.avi-Format zu entfernen. Dabei wurde auch die Tonspur auf eine Datenrate von 8kBit/s bei 12kHz Abtastfrequenz und 8Bit Auflösung unter Verwendung eines MPEG-1-Layer-3-Codecs reduziert.

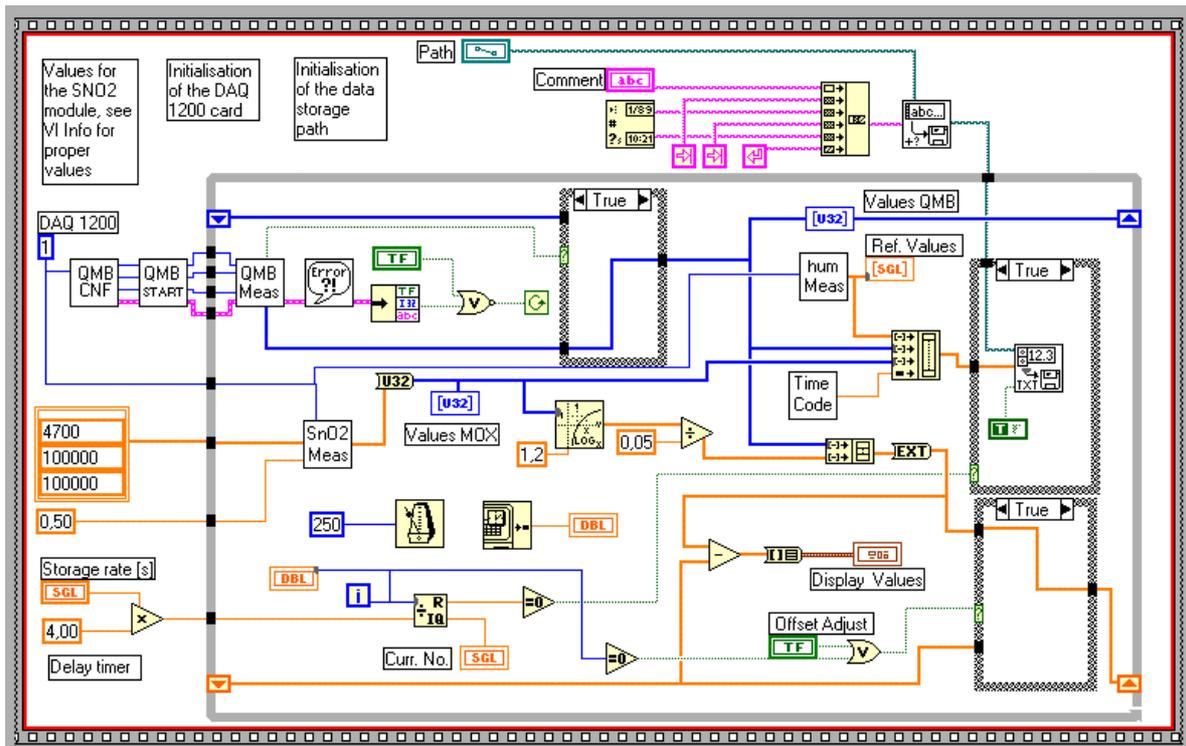


Abbildung 55 Programmcode des Programmes „Logger“. Beschreibung siehe Text.

Die Sensordaten liegen als Tab-getrennte ASCII-Datei vor. Datum und Zeit stehen in Klartext in der header-Zeile. Die nachfolgenden Zeilen folgen diesem Aufbau: Meßwert CO-Sensor (in ppm) <TAB> Meßwert NO<sub>2</sub>-Sensor (in ppm) <TAB> Temperatur (in °C) <TAB> Feuchtigkeit (in % rel. Feuchte) <TAB> Quarzsensoren 1 (in Hz) <TAB> Quarzsensoren 2 (in Hz) <TAB> Quarzsensoren 3 (in Hz) <TAB> Quarzsensoren 4 (in Hz) <TAB> MOX Sensor 1 (in Ω) <TAB> MOX Sensor 2 (in Ω) <TAB> MOX Sensor 3 (in Ω) <TAB> Zeitmarke (in s [vergangene Zeit seit 0.00Uhr am 01.01.1997]) <TAB> laufende Nummer der Messung <RET>

Die Aufzeichnung der Daten erfolgte in Zeitabständen von etwa 1,1s. Als Dezimaltrennzeichen wurde in den \*.dat Dateien ein Komma verwendet, eine Zifferngruppierung über Trennzeichen wurde nicht verwendet.

Die Meßwerte der elektrochemischen Zellen wurden nach jedem Meßzyklus (in der Regel vor und nach den Testfahrten) über eine Zwei-Punkt-Kalibrierung mit Kalibriergasen überprüft und gegebenenfalls auf der Elektronikplatine der Potentiostaten neu eingestellt. Die bei allen Messungen festgestellten maximalen Offsetfehler lagen bei synthetischer Luft unter 0,3ppm CO bzw. 0,1ppm NO<sub>2</sub>. Bei den Stützpunkten der Kalibrierung 5ppm NO<sub>2</sub> bzw. 20ppm CO lagen die maximalen Abweichungen jeweils unter 5%.

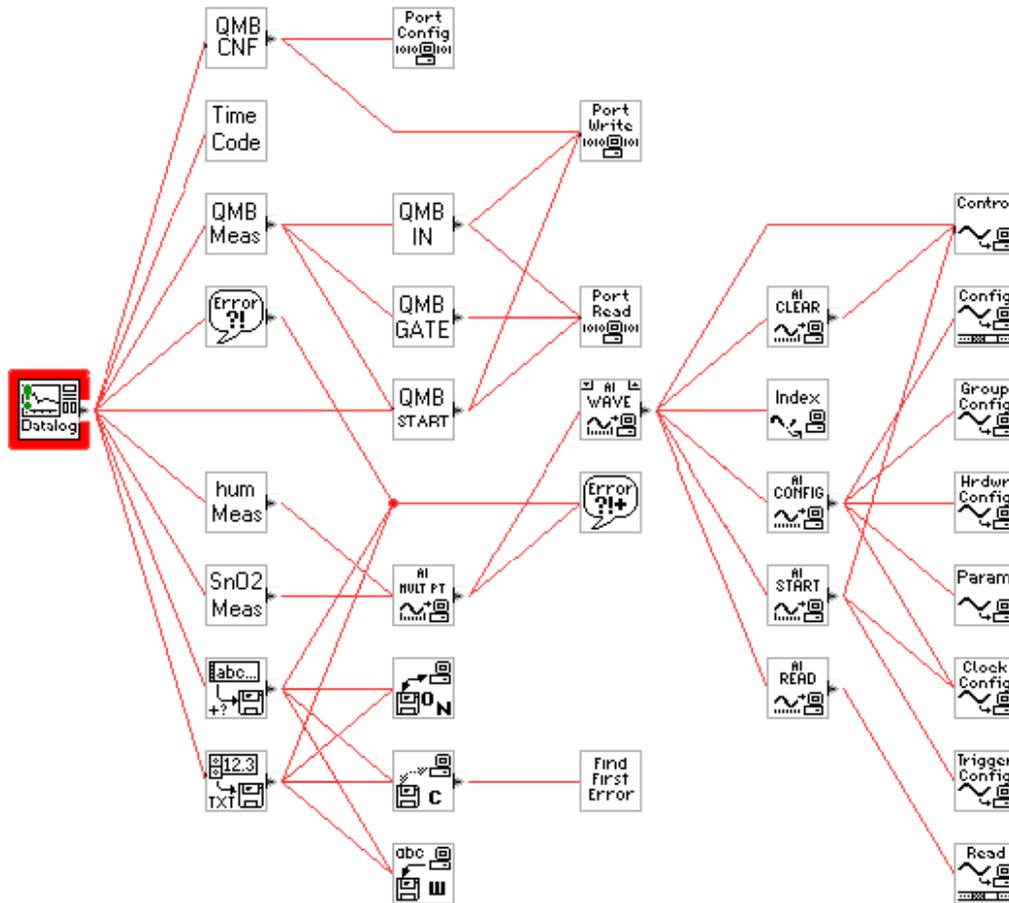


Abbildung 56 Übersicht über die Programmstruktur mit Sub-VIs.

Die Zuordnung zwischen Sensordaten und Ort bzw. Verkehrsereignis erfolgte über die Suche des entsprechenden Bildes über die auf dem Film angezeigte Nummer des Meßwertes auf der komprimierten avi-Datei. Bei unleserlichen Nummern (z. B. bei sonnenbeschienenem Display oder längeren starken Erschütterungen durch Straßenunebenheiten) wurden die Meßwertnummern anhand der Zeitinformation des avi-files unter Verwendung von zuvor und danach aufgenommenen erkennbaren Bildern interpoliert.

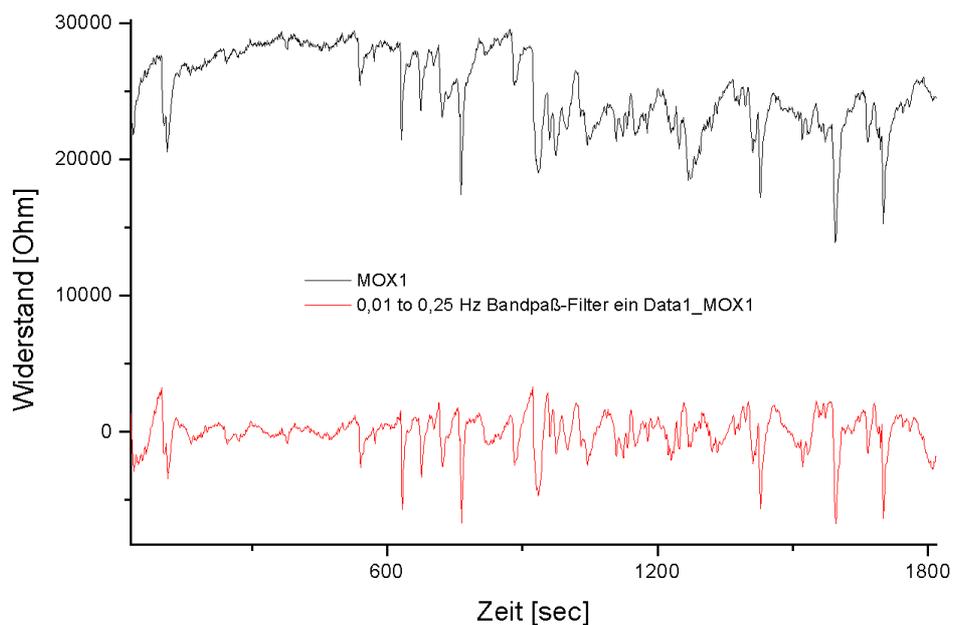
### 3.3.4. Datenvorverarbeitung

Um die Daten direkt auch in Programme wie z. B. MatLab */mat 99/* einlesen zu können, wurden aus den \*.dat-Dateien über Ersetzen aller Dezimaltrennzeichen \*.txt-Dateien generiert, der Header mit Datum und Zeit wurde ebenfalls entfernt.

Rauschen und Drift bei den Sensoren wurden entfernt durch die Transformation der Meßwerte in den Frequenzraum über ein Fouriertransformations-Verfahren, das Abschneiden der niedrigen Frequenzanteile (Drift) und der hohen Frequenzanteile (Rauschen) sowie eine nachfolgende Rücktransformation */cha 73/*. Dieses Verfahren ist in vielen Standarddaten-

auswerteprogrammen für den PC in Form eines FFT-Verfahrens /*coo 65*/ implementiert, z. B. in Origin /*ori 97*/. Vorteil der FFT ist dabei insbesondere die deutliche Verringerung der notwendigen Rechenschritte /*bri 95*/.

Diese Vorverarbeitung wurde für alle Datensätze durchgeführt, die für das Training oder für die Auswertung mit neuronalen Netzen verwendet wurden. Das verwendete Programm paßt die Daten einigen für die FFT notwendigen Randbedingungen an: Die Daten werden zunächst auf feste Samplingintervalle umgerechnet, da sich bei der Datenaufnahme über das LabView-Programm -allerdings nur minimale- Abweichungen der Zeitintervalle zwischen den Meßwerten ergaben. Über ein zero-padding-Verfahren werden der Abschneidefehler und side-lobe-Artefakte vermieden, dabei wird das Signal gespiegelt, es kommen diskrete Fensterfunktionen für die Amplitudenreduktion zum Einsatz, und es werden zusätzliche „0-Werte“ eingeführt (Details dazu bei /*but 98*/). Die eigentliche Filterung wird dann über ein rekursives Verfahren unter Verwendung eines Bandpaßalgorithmus durchgeführt /*mic 98*/.



*Abbildung 57 Beispiel für die Drift-Korrektur und Rauschfilterung mittels eines FFT-Bandpaßfilters. Beschreibung siehe Text.*

Abbildung 57 zeigt als Beispiel die Filterung eines Sensorsignals (MOX 1 aus Fahrtmessung Nr.4). Es wurde ein Bandpaßfilter mit der unteren Grenzfrequenz  $f_l$  von 0,01Hz und einer oberen Grenzfrequenz von 0,25Hz (bei einem Sampling-Interval von 0,89Hz) verwendet. Hier wurde zusätzlich eine Offset-Korrektur für das Sensorsignal vorgenommen, so daß der Mittelwert des gefilterten Signals auf der x-Achse liegt. Die Verringerung des Widerstandes

des Sensors deutete auf eine Erhöhung der Schadstoffkonzentration (insbesondere mit der CO-Konzentration als Leitkomponente) hin. Näheres dazu siehe Kapitel 4.

### 3.3.5. Datenauswerteverfahren

Das Ziel der automatischen Regelung der Umluftklappe ist die Verbesserung der Innenluftqualität im Kfz. Diese bildet die Regelgröße. Eine binäre Variable für die Umschaltung der Luftklappe von Außenluft- in den Umluftbetrieb bildet die Stellgröße, als Meßeinrichtung dienen die chemischen Gassensoren. Abbildung 58 zeigt ein Blockschema einer Regelung, die z. B. für die Regelung der Innenraumlufttemperatur oder –feuchte bereits zum Einsatz kommt. Ziel ist die völlige Vermeidung des Eintritts von Schadstoffen in den Innenraum (was bei einer Regelung zwangsläufig der Fall wäre). Deshalb erfolgt eine Anordnung der Sensoren bereits in der Außenluftansaugung. Ein geschlossener Wirkungskreislauf wie bei der klassischen Regelung läßt sich auf diese Weise jedoch nicht realisieren, sondern nur eine Steuerung ohne Rückführung bzw. eine offene Wirkungskette wie in Abbildung 59. Als Führungsgröße der Steuerung stehen die zeitabhängigen Sensorsignale als ein Maß für die Außenluftqualität zur Verfügung. Es besteht jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen Sensorsignalen und Außenluftqualität, da die Signale durch Drift, Querempfindlichkeit durch Feuchte, vorhergegangene Gasexposition der Sensoren und Rauschen in starkem Maße beeinträchtigt sind. Deshalb wird der Versuch einer direkten Funktionalisierung eines Operators  $S\{w\}$  für die Steuereinrichtung, der die Sensorsignale mit der Stellung der Luftklappe als Stellgröße miteinander verknüpft, große Probleme aufwerfen. Die Bestimmung des Zusammenhanges  $S\{y\}$  zwischen Stell- und Ausgangsgröße (Innenluftqualität) wird aufgrund zahlreicher, nicht erfaßter Einflüsse auf die Innenraumluft schwierig. Der Aspekt der Innenraumluftqualitätserfassung spielt im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle.

Die Anwendung von chemischen Gassensoren für die Umluftklappensteuerung kommt einigen Eigenschaften der Sensoren entgegen: So sind sowohl die absoluten genauen Konzentrationen von Schadstoffen von untergeordnetem Interesse wie auch ein möglicher „Untergrund“ einer annähernd konstanten Luftverschmutzung. Ziel ist vor allem eine Vermeidung von Schadstoffspitzen. Bei kontinuierlich hohen Schadstoffkonzentrationen und dauerhaftem Umluftbetrieb verschlechtert sich die Innenraumluft zum einen durch den stets vorhandenen Luftaustausch von außen nach innen allmählich, außerdem nimmt die Luftqualität durch Quellen innerhalb des Fahrzeuginnenraumes ab.

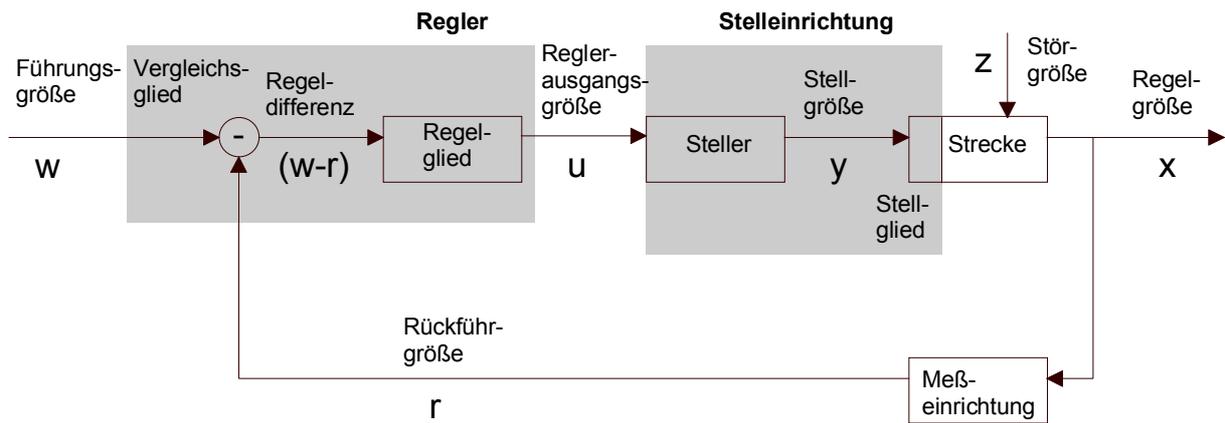


Abbildung 58 Blockschema einer Regelung, die Bezeichnungen entsprechen DIN 19226. Weitere Beschreibung siehe Text. (nach /foe 92/)

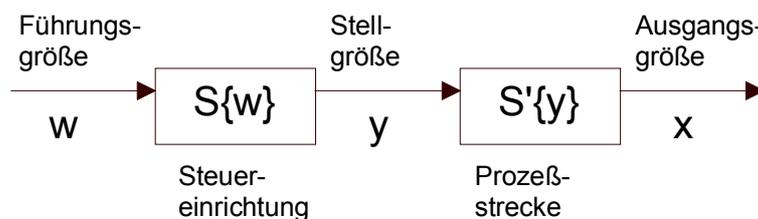
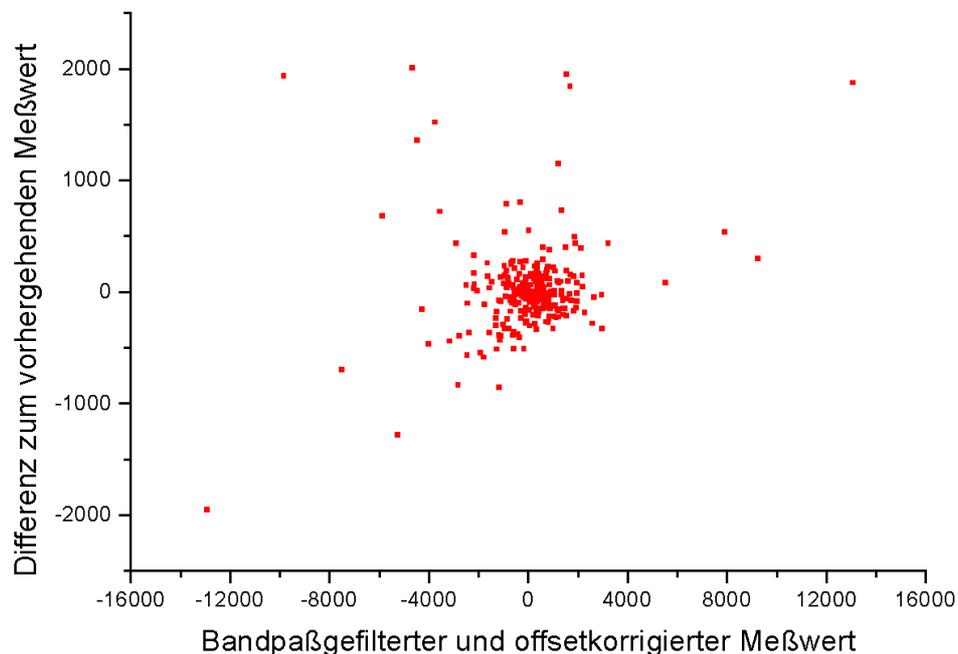


Abbildung 59 Blockschema einer Steuerung. Weitere Beschreibung siehe Text. (nach /foe 92/)

Umgekehrt ist zwar eine schnelle Ansprechzeit der Steuerung gewünscht, z. B. beim Durchfahren einer Abgaswolke, wiederholtes schnelles Umschalten der Umluftklappe bei stark veränderlicher Außenluftqualität sollte hingegen vermieden werden. Bei den eingesetzten Verfahren fließen neben den aktuellen Meßwerten stets die zeitlich vorhergehenden Sensordaten in die Auswertung mit ein.

Als eine einfache Methode der zeitabhängigen Auswertung unter Verwendung nur eines Sensors sei in Abbildung 60 eine phasendiagrammbasierte Methode vorgestellt. Aufgetragen ist auf der X-Achse der aktuelle, gemäß der oben erwähnten Methode gefilterte Meßwert, auf der Y-Achse die Differenz zum vorhergehenden Meßwert (als näherungsweise Ableitung). Durch einfache experimentelle Festlegung von Gebieten für das Schließen der Umluftklappe innerhalb des Diagramms und durch die Einführung einer Zeitverzögerung bis zum Öffnen kann bereits eine große Anzahl von Schadstoffaufkommen erkannt werden. Diese Methode eignet sich jedoch nur bedingt als on-line-Verfahren, da für die Drift- und Rauschkorrektur per FFT-Filterung der gesamte Datensatz zur Verfügung stehen muß. In dieser Arbeit wurden mit dieser Methode Datensätze für das Training der neuronalen Netze gewonnen.

Verwendet man jedoch einen geeigneten Algorithmus und die jeweils letzten Meßwerte, um für die aktuelle Messung einen Meßwert vorherzusagen, und definiert man anhand von zuvor durchgeführten off-line-Analysen ein Auslöseintervall, so kann bei zu großem Abstand zwischen vorhergesagtem und tatsächlichem Meßwert eine Auslösung der Umluftklappe erfolgen. Diese Methode erlaubt eine einfach auf einem Microcontrollersystem zu implementierende on-line-Steuerung, da keine aufwendigen Rechenverfahren für die Datenvorverarbeitung nötig sind und recht wenig Speicherplatz für Variablen verbraucht wird. Ein ähnliches Verfahren kann für die Erkennung des Abklingens der Schadstoffkonzentration und das Öffnen der Umluftklappe herangezogen werden.



*Abbildung 60 Dargestellt ist ein Phasendiagramm für die Meßwerte eines einzelnen Sensors (MOX 1 aus Testfahrt Nr. 4). Auf der x-Achse ist der offsetkorrigierte Meßwert aufgetragen, auf der Y-Achse die Differenz zum vorangegangenen Meßwert. Weitere Beschreibung siehe Text.*

Dabei findet das Abklingen zwar in der Regel langsamer als das Ansprechen auf Schadstoffereignisse statt, dafür stehen für eine Datenauswertung aber die Werte der Sensoren vor dem Schadstoffereignis als "baseline" zur Verfügung. Im Rahmen von digitalen Mustererkennungsmethoden [ksu 80] kann ein Algorithmus zur Erkennung eines Schadstoffaufkommens unter zusätzlicher Verwendung von abgespeicherten Mustern für die

Sensorantworten auch in einem digitalen Signalprozessor implementiert werden /tin 96/. Diese Aufgabe wurde aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

Für die Vorhersage des aktuellen Meßwertes wurde ein applikationsspezifischer Kalman-Filter implementiert. /chu 99/ /bal 84/ /wel 00/. Dazu wurden bereits in Matlab realisierte Routinen für die Berechnung von Kalman-Filtern /mur 00/ verwendet.

Der Kalmann-Filter-Algorithmus kann verwendet werden für alle zeitdiskreten Prozesse, für die sich eine Gleichung der Art

$$\bar{x}_{k+1} = A_k \bar{x}_k + B \bar{u}_k + \bar{w}_k \quad \text{Formel 74}$$

aufstellen läßt.  $\bar{x}_k$  beschreibt dabei den Zustandsvektor des Systems mit der Dimension n zum Zeitpunkt k. Die (n x n) Matrix  $A_k$  beschreibt den Übergang des Systems ohne äußere Einflüsse vom Zeitpunkt k zum Zeitpunkt k+1.  $B \bar{u}_k$  ist eine von außen auf das System einwirkende Größe, wobei  $\bar{u}_k$  die Dimension l und B die Dimension (n x l) hat.  $\bar{w}_k$  beschreibt das (weiße und normalverteilte) Prozeßrauschen mit dem Mittelwert 0 und der Kovarianz Q. Für einen fehlerbehafteten Meßwert  $\bar{z}_k$  gilt:

$$\bar{z}_k = H_k \bar{x}_k + \bar{v}_k \quad \text{Formel 75}$$

wobei  $\bar{z}_k$  die Dimension m hat,  $H_k$  die Dimension (m x n) und  $\bar{v}_k$  die statistischen Abweichungen der Messung (weißes Rauschen, unabhängig von  $\bar{w}_k$ , Mittelwert 0 und Kovarianz R) beschreibt.

Es sei  $\hat{x}_k^-$  der a-priori-Schätzwert (vor dem Schritt k) und  $\hat{x}_k$  der a-posteriori Schätzwert. (nach Eintreffen des aktuellen Meßwertes) Dann gilt für die Schätzfehler:

$$\bar{e}_k^- = \bar{x}_k - \hat{x}_k^- \quad \text{Formel 76}$$

$$\bar{e}_k = \bar{x}_k - \hat{x}_k \quad \text{Formel 77}$$

Beide Schätzfehler sind unter den obigen Bedingungen unabhängig von den Störgrößen. Die Kovarianz des a-posteriori-Schätzfehlers lautet:

$$P_k = E[\bar{e}_k \bar{e}_k^T] \quad \text{Formel 78}$$

Gesucht ist nun ein Zusammenhang zwischen a-posteriori-Schätzwert und a-priori-Schätzwert mittels der Information aus Differenz der Vorhersage der Messung und der aktuellen Messung R („Residuum“):

$$\bar{x}_k = \hat{x}_k^- + KR \quad \text{mit } R = \bar{z}_k - H_k \hat{x}_k^- \quad \text{Formel 79}$$

Die (n x m) Matrix K ist der sogenannte „Gain-factor“. Ziel ist nun die Bestimmung von K so, daß die Kovarianz gemäß Formel 78 minimal wird. Nach /bro 92/ ergibt sich die Lösung aus Einsetzen von Formel 79 in Formel 77, Einsetzen des Ergebnisses in Formel 78, Ableiten des Ergebnisses und Bestimmung des Extremums:

$$K_k = P_k^- H_k^T (H_k P_k^- H_k^T + R_k)^{-1} \quad \text{Formel 80}$$

Der Kalman-Filter-Algorithmus läuft als mehrstufiger Prozeß wie folgt ab:

Mit dem a-priori-Schätzwert  $\hat{x}_k^-$  und der Kovarianz des a-priori Schätzfehlers  $P_k^-$  (Bestimmung analog zu Formel 78) wird der „Gain-factor“ bestimmt. Im ersten Schritt (ohne vorhergehende Meßwerte) sind dazu sinnvoll initialisierte Schätzwerte notwendig. Dann wird mit dem aktuellen Meßwert der aktuelle Schätzwert  $\hat{x}_k$  bestimmt und die Kovarianz des a-posteriori-Schätzfehlers. Nach diesem Anpassen der Schätzwerte an die aktuelle Messung wird die Vorhersage aktualisiert:

$$P_{k+1}^- = A_k P_k A_k^- + Q_k \quad \text{Formel 81}$$

$$\hat{x}_{k+1}^- = A_k \hat{x}_k + B \bar{u}_k \quad \text{Formel 82}$$

Über eine Erweiterung des Kalman-Algorithmus können auch nichtlineare Prozesse betrachtet werden. Dabei wird der obige Formalismus für die Schätzung des nächsten Zustandwertes über die Entwicklung in einer Taylor-Reihe linearisiert. Die stochastische Herleitung und der mathematische Formalismus finden sich z. B. in /jul 95/ und /ruy 85/.

Neben der quantitativen überwachten Datenauswertung über ein Kalman-Filter als modellbasiertes Auswerteverfahren wurden auch neuronale Netze als modellfreies Auswerteverfahren herangezogen. Für die Auswertung der Meßfahrten über neuronale Netze wurden vier unterschiedliche Editoren und Simulatoren für neuronale Netze verwendet: WANND /tit 97/, PYTHIA /run 00/ FAST /fas 96/ und Back Propagation Neural Network /mys 00/. Alle Programme verwenden als Topologie ein Feed-Forward-Netz und einen Backpropagation-Algorithmus. Es wurden -soweit nicht anders angegeben- stets zwei verborgene Schichten von Perceptrons verwendet, wobei die erste Schicht die gleiche Dimension wie der Eingabevektor hatte. Als Transferfunktion wurde die Funktion  $\tanh(x)$  verwendet. Als Startwerte wurden für die Gewichte zufällige Werte aus dem Intervall [-1..1] eingesetzt. Für das back-propagation-Verfahren wurden (soweit im Programm wählbar) geringe Lernraten (0,01) und mittlere Momente (0,5) verwendet. Der Abbruch des Lernens erfolgte entweder über eine festgelegte Zyklenanzahl oder über einen Schwellenwert für die

Differenz zwischen Soll- und Istwert. Um eine eventuelle Abhängigkeit des Lernergebnisses von den zufällig gewählten Gewichten zu vermeiden, wurde jedes Netz mehrfach (in der Regel 10-fach) mit unterschiedlichen zufälligen Startgewichten trainiert.

Eine Auswertung unter Zuhilfenahme von in der Zeitvariable rekursiven neuronalen Netzen fand im Rahmen dieser Arbeit nicht statt. Näheres dazu findet sich bei */her 00/*.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Hall-Effekt-Messungen

#### 4.1.1. Thermische Charakterisierung der Substrate

Abbildung 61 zeigt die Messung eines Substrates mit einem IR-Thermometer. Der in dieser Abbildung angegebene Fehler in der Temperaturkurve wurde ausgehend von der Standardabweichung des Widerstandes bei Raumtemperatur errechnet. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen bei unterschiedlichen Hall-Strukturen zu erhöhen, wurde für jedes verwendete Substrat und jede gewünschte Temperatur eine Messung mit dem IR-Thermometer durchgeführt und die Heizspannung entsprechend eingestellt. Abbildung 62 zeigt die mit dem Infrarotthermometer an einer Hall-Struktur aufgenommene Temperaturverteilung.

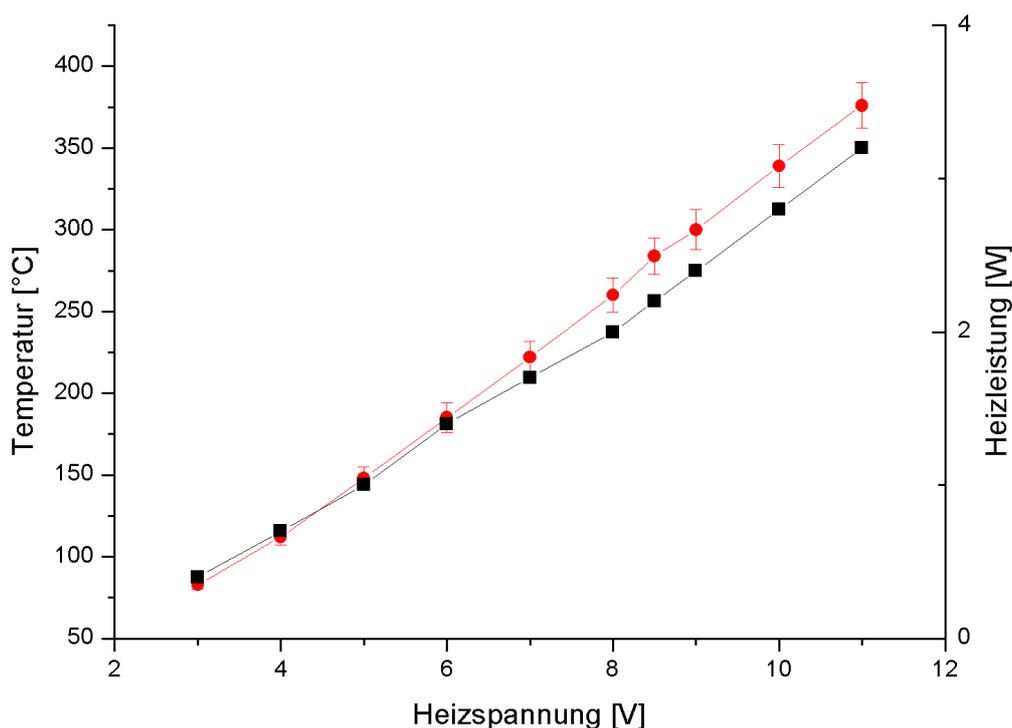
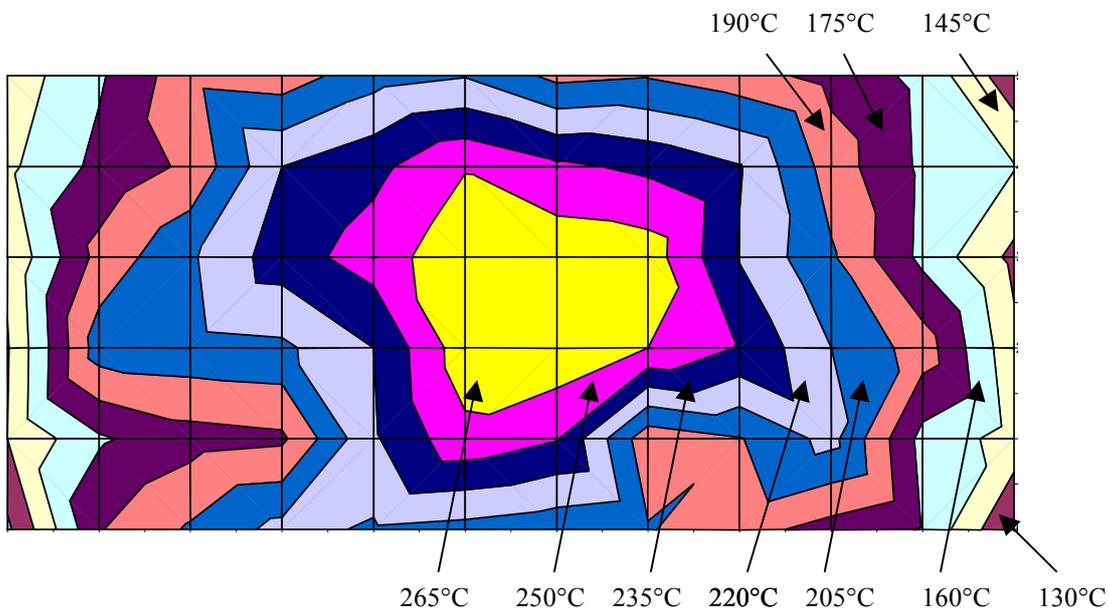


Abbildung 61 Kalibrationskurve für die Temperatur der verwendeten Substrate (siehe Abbildung 10). Die Temperatur wurde mit einem IR-Thermometer zentral über dem Hall-Kreuz gemessen. Die Kreise bezeichnen die Temperatur [gemittelt über 4 Substrate], die Quadrate die Heizleistung [gemessen an einem Substrat].

Das Substrat war dabei in der Halterung der Elektronikplatine befestigt. Das gesamte Hall-Kreuz liegt im heißesten Bereich des Substrates und zeigt bei einer eingestellten Temperatur von 260°C einen Temperaturgradienten von 250°C bis 265°C. Insgesamt tritt ein Gradient von etwa 150°C auf. Im Auflagebereich der Kontakte liegt die Temperatur bei etwa 120°C. Die Temperatur der Platine, die einen Luftspalt von etwa 2mm um die Struktur besitzt, liegt bei dieser Betriebstemperatur zwischen 50°C und 70°C. Die kühleren Bereiche liegen dabei an den Kontaktseiten. Zum einen dürfte dies -an der im Vergleich z. B. zu den ursprünglich vorgesehenen Bronzefederdrähten- schlechten Wärmeleitfähigkeit der Edelstahlkontakte liegen, zum anderen wird über die freien Kontaktdrahtenden Wärme in die Umgebung abgeführt.



*Abbildung 62 Temperaturverteilung auf dem Hall-Substrat. Die Temperaturmessung erfolgte mit dem Infrarotthermometer. Jede Farbe bzw. Graustufe repräsentiert einen Temperaturbereich von 15°C. In der Mitte der Struktur liegt der Temperaturbereich bei 265 bis 250°C. In der Zone rechts und links entlang der Kante liegt die Temperatur zwischen 130 bis 115°C.*

#### 4.1.2. Ergebnisse der Hall-Effekt-Messungen

In dieser Arbeit konnten mit dem realisierten Aufbau nur die Messungen am nanokristallinem Material mit 0,2% Pd-Dotierung durchgeführt und ausgewertet werden. Bei den Strukturen, die mit dem undotierten Zinndioxidmaterial beschichtet wurden, lag der Widerstand der Hall-

Struktur etwa um einen Faktor  $10^5$  höher. Somit konnte nur ein sehr geringer Hall-Strom aufgeprägt werden. Die Rauschspannung lag im Bereich von mehreren mV und damit deutlich über der zu erwartenden Hall-Spannung.

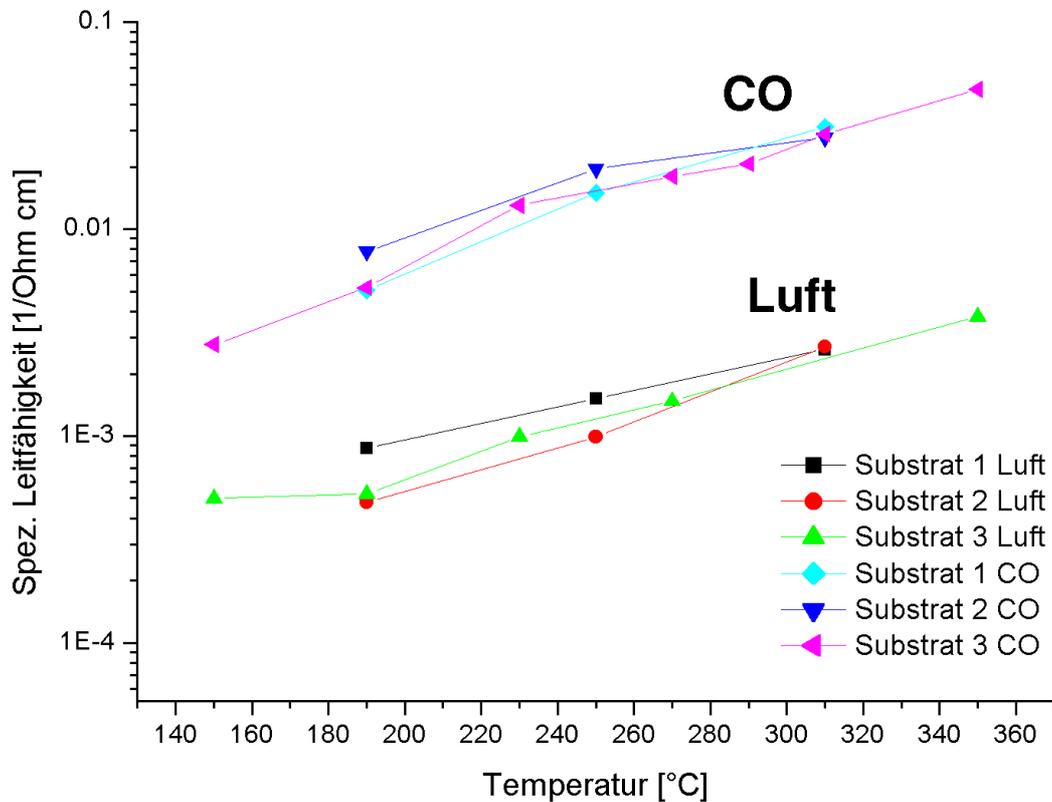


Abbildung 63 Ergebnisse der Messung der temperaturabhängigen spezifischen Leitfähigkeit der Substrate. Alle Messungen fanden bei 50% rel. Luftfeuchtigkeit statt. "CO" in der Legende bezeichnet die Messungen bei 20ppm CO. Details siehe Text.

Abbildung 63 zeigt das Ergebnis der Messungen der spezifischen Leitfähigkeit unter konstanter Strombeaufschlagung an drei individuellen, aber innerhalb eines Beschichtungsvorgangs beschichteten Substraten. Es wurde dafür der Aufbau mit langsam umlaufenden Feld verwendet. Der meßbare Temperaturbereich ist insbesondere durch Drifteffekte nach unten begrenzt. Unterhalb von etwa 130°C konnte bei konstanter Stromaufprägung selbst nach mehrstündigem Einlaufen in Gasatmosphäre keine für die Auswertung der Hall-Spannung ausreichend stabile Basislinie gefunden werden. Es war außerdem zu beobachten, daß der Widerstand nach Strombeaufschlagung um bis zu zwei Größenordnungen variierte. Deshalb wurden die Sensoren vor der Aufnahme von Meßwerten für etwa 5min bei etwa 380°C in der entsprechenden Gasatmosphäre ausgeheizt. Danach folgte eine stets mehrere Stunden lange Ausgleichsphase, in der die Sensoren bei der späteren

Probentemperatur und in der entsprechenden Gasatmosphäre betrieben wurden. Driftprobleme führten auch zu einer Einschränkung der Messungen auf 50% rel. Luftfeuchtigkeit.

Messung Substrat 1 [°C], Gas (50%r.F.)	Strom [μA]	Messung Substrat 2 [°C], Gas (50%r.F.)	Strom [μA]	Messung Substrat 3 [°C], Gas (50%r.F.)	Strom [μA]	Messung Lock-in (Substrat3) [°C], Gas (50%r.F.)	Strom [μA]
310 Luft	10	190 Luft	4.5	150 Luft	4.5		
190 Luft	10	250 Luft	10	190 Luft	4.5		
250 Luft	10	310 Luft	10	150 20ppm CO	10		
190 20ppm CO	50	190 20ppm CO	50	190 20ppm CO	10		
310 20ppm CO	100	250 20ppm CO	100	230 Luft	10		
250 20ppm CO	100	310 20ppm CO	100	270 Luft	10	270 Luft	100
				310 Luft	10		
				350 Luft	50	350 Luft	120
				230 20ppm CO	100		
				270 20ppm CO	100	270 20ppm CO	600
				290 20ppm CO	400		
				310 20ppm CO	400		
				350 20ppm CO	400	350 20ppm CO	800

Tabelle 17 Übersicht über die bei den Hall-Messungen aufgeprägten Ströme.

Vergleicht man die so erhaltenen spezifischen Leitfähigkeiten mit Leitfähigkeiten, die an Gassensoren im Nichtgleichgewichtsbetrieb aufgenommen wurden (scannende Widerstandsmessung mit einem Digitalmultimeter), so ergeben sich erhebliche Unterschiede, siehe Abbildung 64. Bei diesen Messungen /kap 00/ ist aber zu berücksichtigen, daß weder Geometriefaktor (etwa 150 im Vergleich zu 0,4 beim Hall-Substrat) noch Stromdichten übereinstimmen. Die Stromdichte beim DMM ist bei konstanter Meßspannung bestimmt durch den Widerstand der Probe, bei einem Widerstand von  $1\text{k}\Omega$  fließt etwa (siehe /kra 96/)  $0.5\text{mA}$ , was einem Strom von etwa  $12\text{nA}$  beim Hall-Sensor entspräche. In Tabelle 17 finden sich für die Messungen an den Hall-Sensoren verwendete Ströme, die bis zu einem Faktor 10000 höher liegen. Das Widerstandsverhältnis bei  $310^\circ\text{C}$  zwischen 60ppm CO und synthetischer Luft (jeweils bei 50%r.F.) liegt bei den Gassensoren bei bis zu 150. Eine vergleichbar hohe Dynamik wäre mit dem Hall-Aufbau kaum zu messen gewesen. Bei der Hall-Struktur lag das größte Widerstandsverhältnis zwischen 20ppm CO und synth. Luft (jeweils bei 50% r.F.) bei  $250^\circ\text{C}$  bei etwa 15.

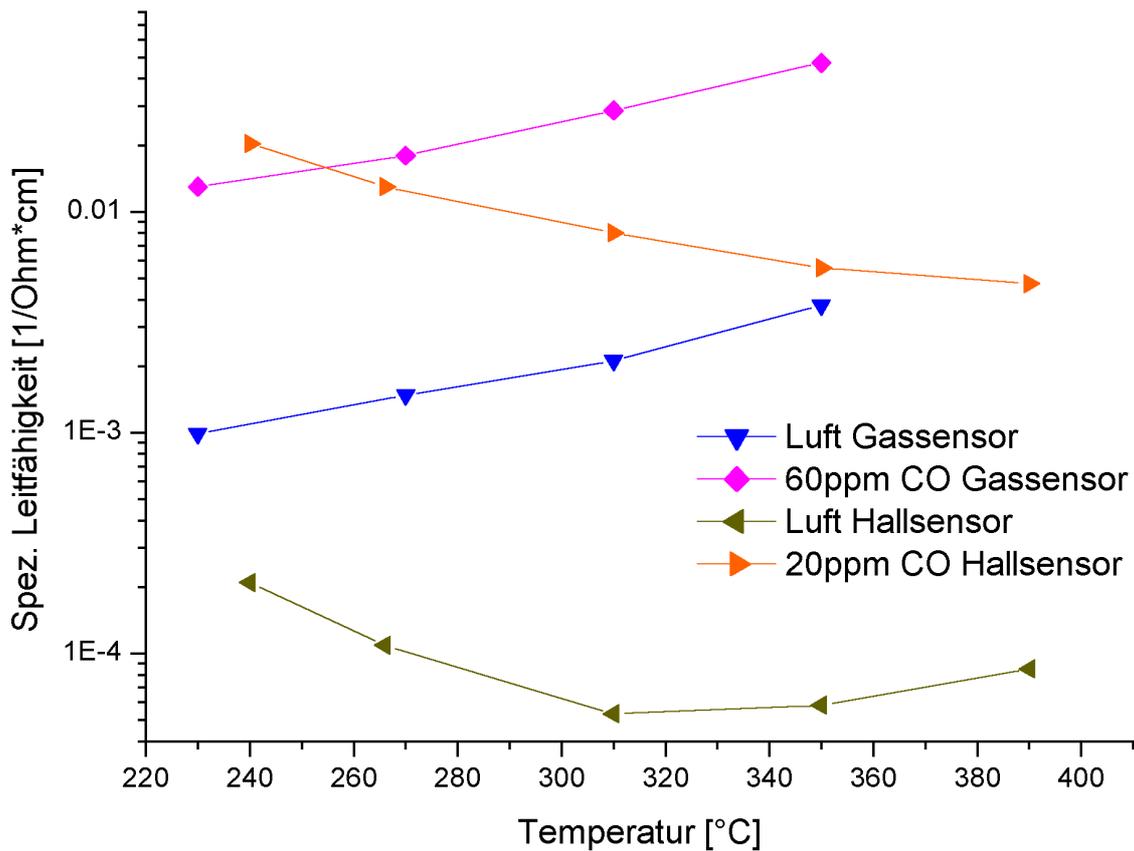


Abbildung 64 Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit unterschiedlicher, mit dem gleichen Material beschichteter Strukturen bei verschiedener Gasbeaufschlagung, Meßmethoden und Temperaturen. Alle Messungen fanden bei 50% rel. Luftfeuchtigkeit statt. Details siehe Text.

Die Temperaturbeständigkeit der Elektronikplatine von etwa 120°C begrenzte die maximal mögliche Temperatur des Hall-Substrates auf etwa 350°C. Es wurde davon ausgegangen, daß die Platine bei Temperaturen unter etwa 100°C nur in vernachlässigbarem Umfang Emissionen zeigt. Kontrollmessungen mit Platinenabschnitten wurden in einem GC-MS System mit Headspace-Sampler und 100°C Proben temperatur durchgeführt.

Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration wurden aus der Leitfähigkeit und der gemäß Abbildung 19 angefitteten Hall-Spannung bestimmt (siehe Formel 11 und Formel 12). Gemäß /oga 82/ wurde ein Streufaktor von 1,77 angenommen.

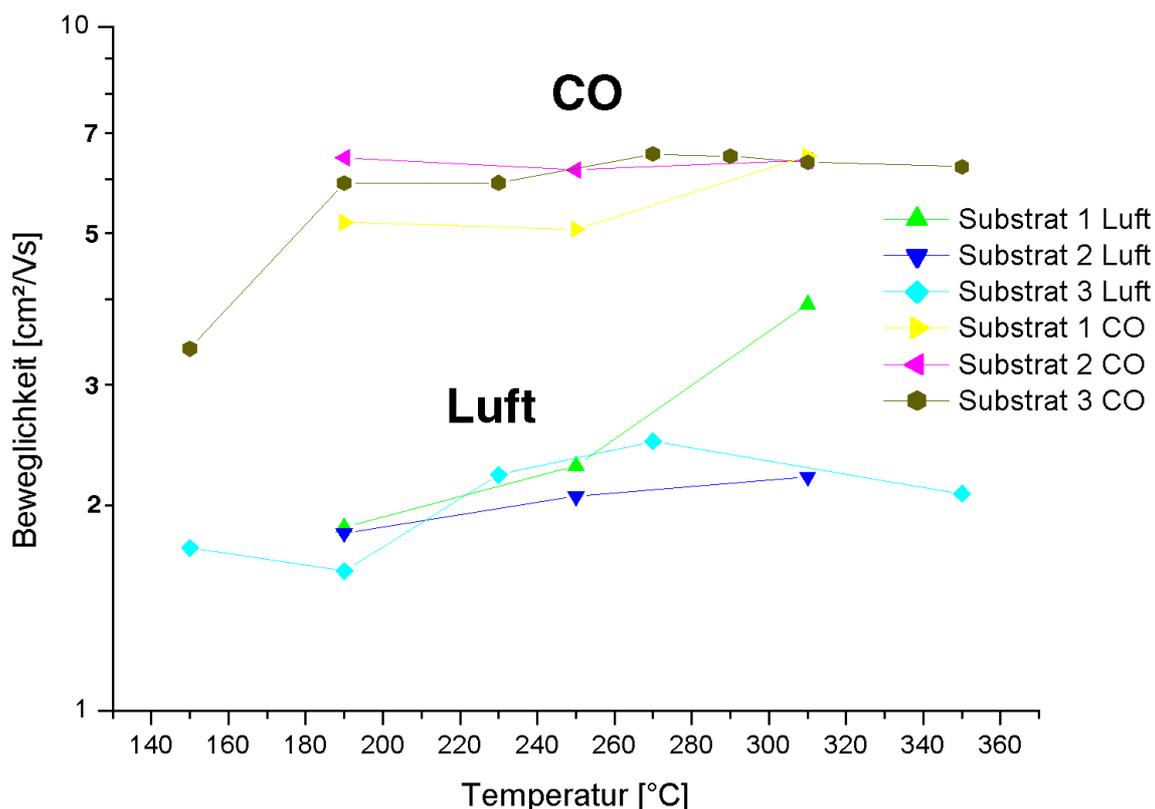


Abbildung 65 Ergebnisse der temperaturabhängigen Messung der Hall-Beweglichkeit mit verschiedener Gasbeaufschlagung. Alle Messungen fanden bei 50% rel. Luftfeuchtigkeit statt. "CO" in der Legende bezeichnet die Messungen bei 20ppm CO. Details siehe Text.

Temperatur	mittlere Beweglichkeit Luft [cm²/Vs]	mittlere Beweglichkeit 20ppm CO [cm²/Vs]	Verhältnis der gemittelten Beweglichkeit
190°C	1,76	5,85	3,33
230°C/250°C	2,19	5,72	2,62
310°C	3,07 (5,28)	6,40	2,09 (1,21)

Tabelle 18 Werte der Beweglichkeit mit und ohne Beaufschlagung mit 20ppm CO, gemittelt über die drei vermessenen Strukturen bei drei verschiedenen Temperaturen. Alle Messungen fanden bei 50% rel. Feuchte statt. In Klammern: Werte mit der Messung des Substrats Nr. 1 bei 310°C in Luft.

Abbildung 65 zeigt die Ergebnisse für die Hall-Beweglichkeit der Ladungsträger. Innerhalb des vermessenen Temperaturbereiches bleibt die Beweglichkeit annähernd konstant. Die Änderung der Beweglichkeit durch Beaufschlagung mit etwa 20ppm CO ist recht klein und liegt bei einem Faktor von etwa 2,5. Tabelle 19 zeigt die Temperaturabhängigkeit der über

alle Strukturen gemittelten Verhältnisse der Beweglichkeit mit und ohne Gasbeaufschlagung im Temperaturbereich von 190 bis 310°C.

Abbildung 66 zeigt die Ergebnisse für die Ladungsträgerkonzentration. Man erkennt eine exponentielle Zunahme der Ladungsträgerkonzentration über die Temperatur. Das Verhältnis der Ladungsträgerkonzentrationen mit und ohne CO-Beaufschlagung über die Temperatur ist angegeben in Tabelle 19.

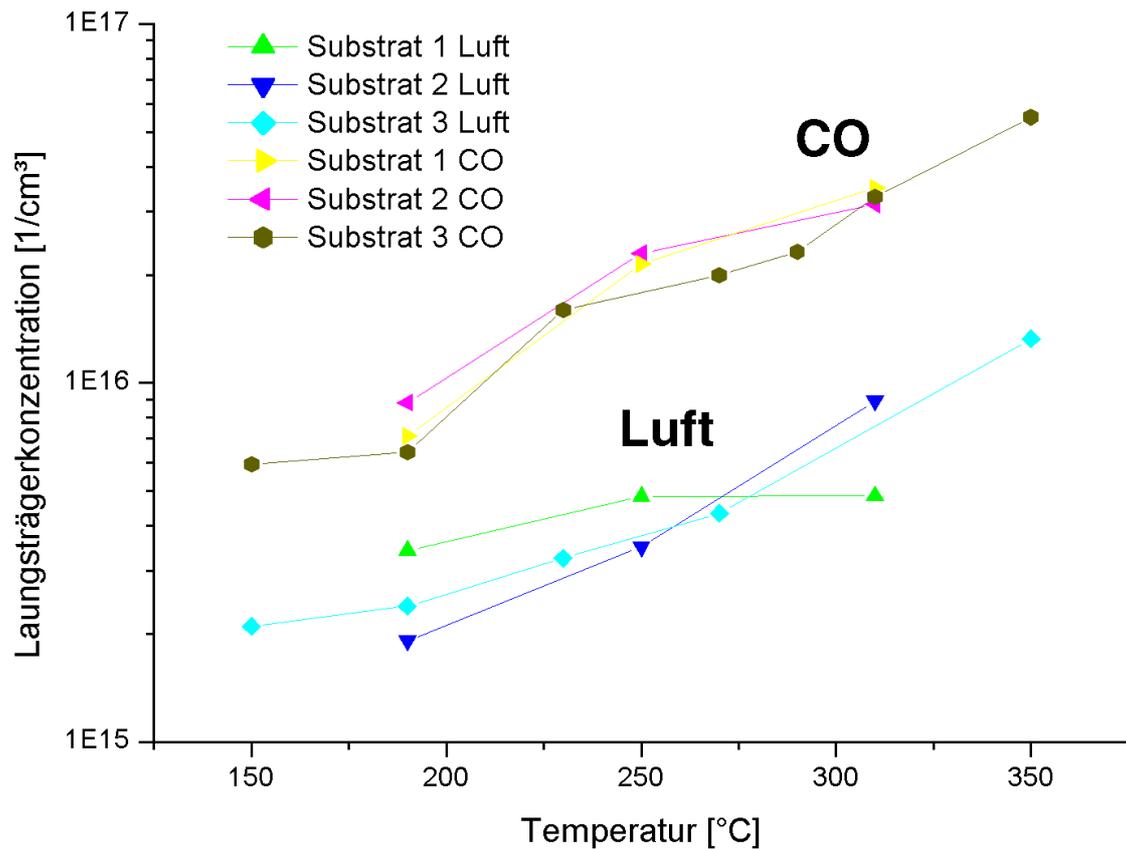


Abbildung 66 Ergebnisse der temperaturabhängigen Messung der Ladungsträgerkonzentration mit verschiedener Gasbeaufschlagung. Alle Messungen fanden bei 50% relativer Feuchte statt. Details siehe Text.

Mit dem Aufbau für große Winkelgeschwindigkeiten wurden bei einer Frequenz etwa 0,6Hz weitere Messungen durchgeführt. Es wurde dazu das Substrat 3 verwendet. Tabelle 20 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse für langsame und schnelle Winkelgeschwindigkeit für zwei Temperaturen. Es fällt die etwa dreifach höhere Ladungsträgerkonzentration bei Verwendung des Lock-in-Aufbaus und der höheren Frequenz auf. Dies dürfte insbesondere darauf zurückzuführen sein, daß an der Oberfläche der sensitiven Beschichtung auch eine Wanderung absorbiertes geladener Oberflächenspezies stattfinden kann. Diese folgen auch

dem durch den Hall-Effekt hervorgerufenen elektrischen Feld und können damit die Hall-Spannung bei langsamem Feld zumindest teilweise kompensieren. Dieser Einfluß erschwert eine Aussage über die Ladungsträgerkonzentration im sensitiven Material ohne Einflüsse der Oberflächenspezies. Ziel dieser Arbeit war aber eine Untersuchung des Materials unter Bedingungen wie im Sensor.

Temperatur	mittlere Ladungsträgerkonz. Luft [1/cm <sup>3</sup> ]	mittlere Ladungsträgerkonz. 20ppm CO [1/cm <sup>3</sup> ]	Verhältnis der gemittelten Ladungsträgerkonzentration
190°C	2,56E15	7,44E15	2,90
230°C/250°C	3,86E15	2,02E16	5,23
310°C	5,12E15	3,32E16	6,48

*Tabelle 19 Werte der Ladungsträgerkonzentration mit und ohne Beaufschlagung mit 20ppm CO, gemittelt über die drei vermessenen Strukturen bei drei verschiedenen Temperaturen. Alle Messungen fanden bei 50% rel. Feuchte statt.*

Frequenz [Hz]	Temperatur [°C]	Gasbeaufschlagung	Ladungsträgerkonzentration [1/cm <sup>3</sup> ]	Beweglichkeit [cm <sup>2</sup> /Vs]
0,014	270	20ppm CO	2,00E+16	6,53
0,014	270		4,33E+15	2,48
0,6	270	20ppm CO	6,98E+16	2,27
0,6	270		1,94E+16	0,75
0,014	350	20ppm CO	5,50E+16	6,25
0,014	350		1,33E+16	2,08
0,6	350	20ppm CO	1,66E+17	2,63
0,6	350		4,36E+16	0,81

*Tabelle 20 Gegenüberstellung der Ergebnisse der Messungen mit unterschiedlicher Magnetfeldrotationsfrequenz. Alle Messungen fanden bei 50% rel. Feuchte statt.*

Eine ursprünglich geplante systematische Variation der Größe der Kristallite des sensitiven Materials erwies sich als nicht realisierbar. Die Größenverteilung der nanokristallinen Partikel des hier untersuchten Materials liegt bei etwa 15nm mit einem Halbwertsbreite von etwa 3nm. Die Ergebnisse der Beweglichkeits- und Ladungsträgerkonzentrationsmessungen lassen -wie auch aus den morphologischen Untersuchungen erwartet- auf ein quasihomogenes Material schließen. Dabei erfolgt -wie in Kapitel 2.1.2 ausgeführt- eine konstante Absenkung des Fermi-niveaus. Verarmungsrandschichten spielen bei dieser Situation kaum eine Rolle. Die

Ladungsträgerkonzentration des untersuchten Materials stieg bei einer Temperaturerhöhung von 190° auf 310°C in Luft um den Faktor 2 und um den Faktor 4,5 in 20ppm CO. Die Beweglichkeit steigt unter den gleichen Bedingungen in Luft um den Faktor 1,7 und in 20ppm CO um den Faktor 1,1. Die Einflüsse der Kohlenmonoxidkonzentration beschränken sich im Wesentlichen auf die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Materials.

Die Durchführung weiterer Messungen war insbesondere durch zwei Parameter limitiert: Zum einen konnten Materialien mit einer geringeren Leitfähigkeit aufgrund der hohen Rauschspannungen nicht mit dem gewählten Aufbau gemessen werden. Es wäre dafür -wie in Kapitel 3.1 diskutiert- ein Aufbau mit einem doppelten Lock-in-Verfahren für Strom und Magnetfeld nötig gewesen, um eine bessere Unterdrückung des Rauschens zu erhalten. Dies entspräche aber nicht der Problemstellung. Zum anderen störten Drifteffekte die Messung erheblich und erschwerten die Auswertung. Diese Effekte traten individuell für jeden Spannungsabgriff des Sensors auf. Bei der Auswertung mußte das Driftverhalten jedes Spannungsabgriffpunktes individuell berücksichtigt werden. Nur wenige Messungen konnten ausgewertet werden; bei den meisten Messungen lag die Drift einzelner Spannungsabgriffpunkte für eine sinnvolle Anpassung zu hoch. Das Driftverhalten konnte durch ein mehrminütiges Ausheizen des Substrates bei höherer Temperatur vor der entsprechenden Messung zwar minimiert werden, jedoch hat dieses Vorgehen auch Auswirkungen auf die sensitive Schicht.

Insbesondere scheinen geladene Oberflächenspezies eine deutliche Auswirkung auf den Sensoreffekt zu haben. So ergaben sich deutliche Unterschiede in der Sensitivität des gleichen Materials zwischen der Messung mit nur kurzfristig angelegter Spannung (mit scannendem Multimeter) und den Messungen mit konstanter Strombeaufschlagung. Als Ergebnis der Hall-Effekt-Messungen ist zu erwähnen, daß die Werte der Ladungsträgerkonzentration deutlich von der Geschwindigkeit des rotierenden Magnetfeldes abhängen. So vergrößerte sich die Ladungsträgerkonzentration bei 270°C in Luft bei einer Variation der Umlaufgeschwindigkeit von 0,014Hz auf 0,6Hz um den Faktor 4,5. Bei 20ppm CO fand sich bei den gleichen Bedingungen ein Anstieg um den Faktor 3,5. Auch dieser Effekt läßt auf einen deutlichen Einfluß adsorbierter, ionischer Oberflächenspezies bei den Hall-Messungen schließen. Die verwendeten Aufbauten ließen jedoch keine weitergehende systematische Variation dieses Parameters zu. Damit könnten dynamische Messungen etwa des Driftverhaltens von geladenen Oberflächenspezies als ergänzende Messung zur Impedanzspektroskopie

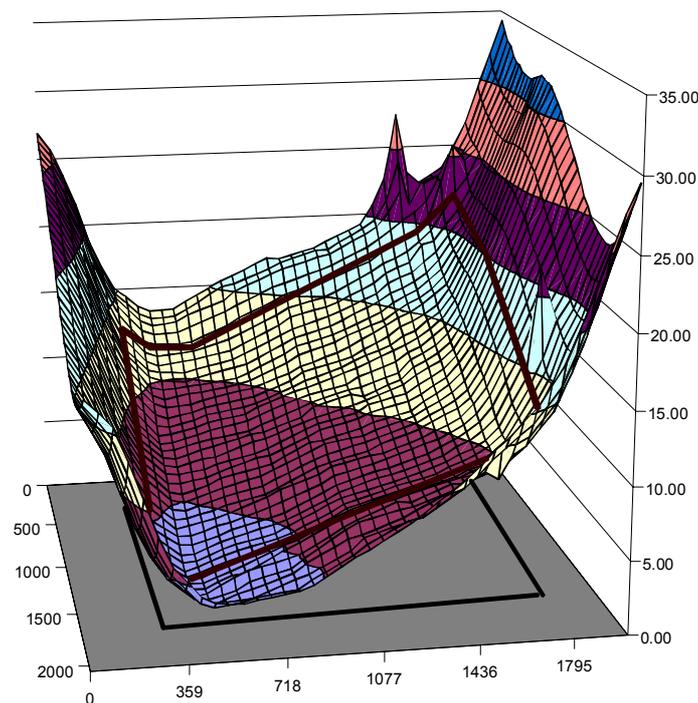
durchgeführt werden, die wiederum für eine weitere Aufklärung des Sensorprinzips und einer Optimierung der Betriebsbedingungen von Interesse ist.

## 4.2. Messung der mikrostrukturierten Gassensoren

### 4.2.1. Mechanische Charakterisierung der Substrate

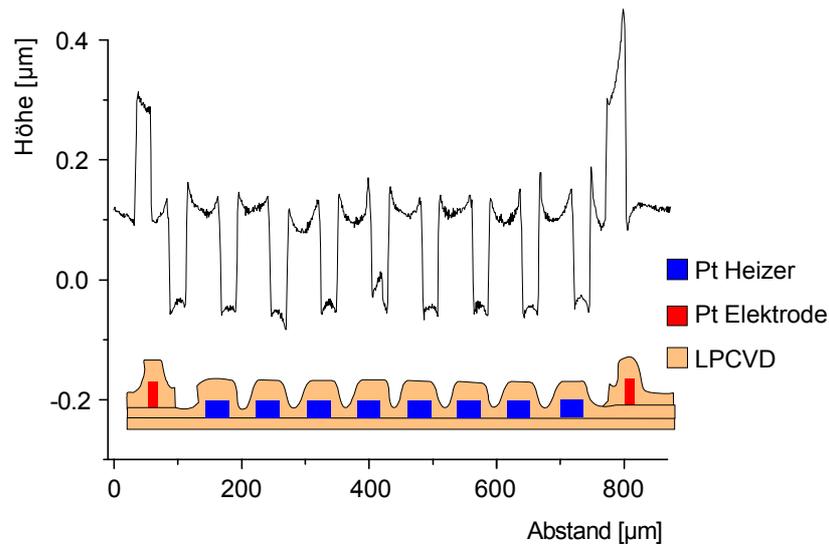
Die Substrate mit einer Größe von  $5 \times 3 \text{ mm}^2$  überstanden ohne Membranbruch Falltests aus 1m Höhe auf polierten Granit. Die Membranverbiegung bei Raumtemperatur wurde über ein Mikrofokus-Gerät bestimmt.

Abbildung 67 zeigt das Ergebnis einer Messung über eine Fläche von  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  eines Substrates bei Raumtemperatur. Der Membranbereich erstreckt sich auf beiden Achsen von etwa 300 bis 1700  $\mu\text{m}$ . Die Abweichungen in z-Richtung betragen über die gesamte Fläche etwa 30  $\mu\text{m}$ . Davon entfällt ein Großteil aber auf Unebenheiten bzw. Verbiegung des Substrates.



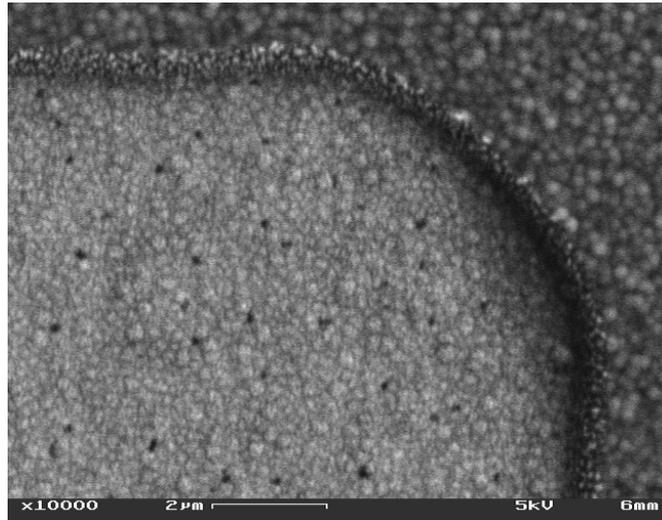
*Abbildung 67 Microfocus-Messung eines unbeschichteten Substrates (vierte Generation) mit zentriert liegender Membran. Die Konturen der Membran sind eingezeichnet. Alle Maße sind in  $\mu\text{m}$  angegeben. Darstellung in etwa 50-facher Überhöhung. Weitere Beschreibung siehe Text.*

Fittet man auf den eingezeichneten Bereich der Membran eine Ausgleichsfläche, so ergibt sich für die Membran eine Verbiegung von kleiner als  $6\mu\text{m}$ , gemessen von Spitze zu Spitze. Die mechanische Belastbarkeit der Membran wurde mit Metallstiften unterschiedlichen Gewichts überprüft. Diese wurden in einer Führungshülse aus Teflon in horizontaler Richtung frei beweglich gelagert und haben einen Durchmesser der plangeschliffenen und polierten Kontaktfläche von 1mm.

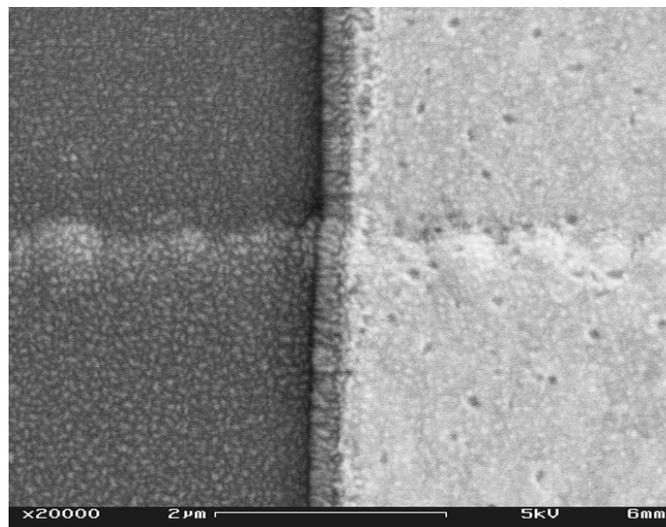


*Abbildung 68 Oberflächenprofil eines Substrates der vierten Generation. Oben erkennt man die Meßkurve des Stylus-Meßgerätes ( $\alpha$ -stepper), darunter ist schematisch der entsprechende Membranaufbau gezeigt. Weitere Beschreibung siehe Text. Für diese Darstellung wurde eine Offsetkorrektur durchgeführt, um die Membranverbiegung (etwa  $3\mu\text{m}$  von Baseline zu Spitze) zu kompensieren.*

Die Belastbarkeit von zehn untersuchten Substraten der vierten Generation lag bei 350mg. Membranschäden traten erst bei einer Gewichtsbelastung von 400mg oder mehr auf. Dieses Ergebnis ist insbesondere für den Beschichtungsvorgang, bei dem durch das Absetzen eines Tropfens auf die Membran eine Kraft auftritt, relevant. Abbildung 68 zeigt das Ergebnis einer Höhenprofilmessung mit einer Stylus-Methode. Gezeigt ist ein Oberflächenprofil der Membran eines Substrates der vierten Generation mit Heizer und Zuleitungen für die Sensorelektroden in etwa 2200-facher Überhöhung. Man erkennt, wie der unterschiedliche Schichtaufbau das Oberflächenprofil bestimmt.



*Abbildung 69 REM-Aufnahme eines Substrates der vierten Generation. Oben und rechts erkennt man die (aus zwei Lagen bestehende) LPCVD-Isolierschicht. Links unten ein darunterliegendes und per nachträglichem RIE-Ätzverfahren freigelegtes Kontaktpad für die Heizung. Die Flanke der Ätzung ist sehr gleichmäßig, man erkennt keine nennenswerte Gratbildung.*



*Abbildung 70 REM-Aufnahme eines Substrates der vierten Generation. Rechts eine Platin-Elektrode, links die Siliziumnitrid-Isolationsschicht. In der unteren Bildhälfte läuft von links nach rechts eine von Isolierschicht und Platinelektrode bedeckte Bahn des Heizers. Die Isolationsschicht verläuft sehr gleichmäßig und ohne Gratbildung über die Kante des Heizers.*

Dabei sind die Flanken und Kanten der Isolationsschicht sehr gleichmäßig, es sind nur vernachlässigbare Grate vorhanden. Dies korrespondiert auch mit entsprechenden REM-

Aufnahmen von Substraten der vierten Generation-siehe z. B. Abbildung 69 und Abbildung 70.

Die vereinzelt gelieferten Substrate wurden vor Verwendung von ihrem Schutzlack befreit. Die Ausbeute der nach dem Reinigen vorliegenden mechanisch unbeschädigten Substrate lag in der vierten Substratgeneration bei etwa 70%.

#### 4.2.2. Thermische Charakterisierung der Substrate

Die Substrate der unterschiedlichen Generationen unterscheiden sich deutlich in der Leistungsaufnahme zum Erreichen einer bestimmten Temperatur. Abbildung 71 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse von Leistungs-Temperatur-Messungen von jeweils fünf Substraten des gleichen Wafers. Der Widerstand der Heizung der Substrate wurde in einem Laborofen im Temperaturbereich bis etwa 240°C vermessen. Für die Platinschicht des Heizers wurde jeweils der Temperaturkoeffizient zu  $A=3,25 \cdot 10^{-3} \text{ [}^\circ\text{C]}^{-1}$  bestimmt. Bei Temperaturen unter 400°C wurde dabei stets nur eine lineare Beziehung zwischen Widerstand und Temperatur angenommen.

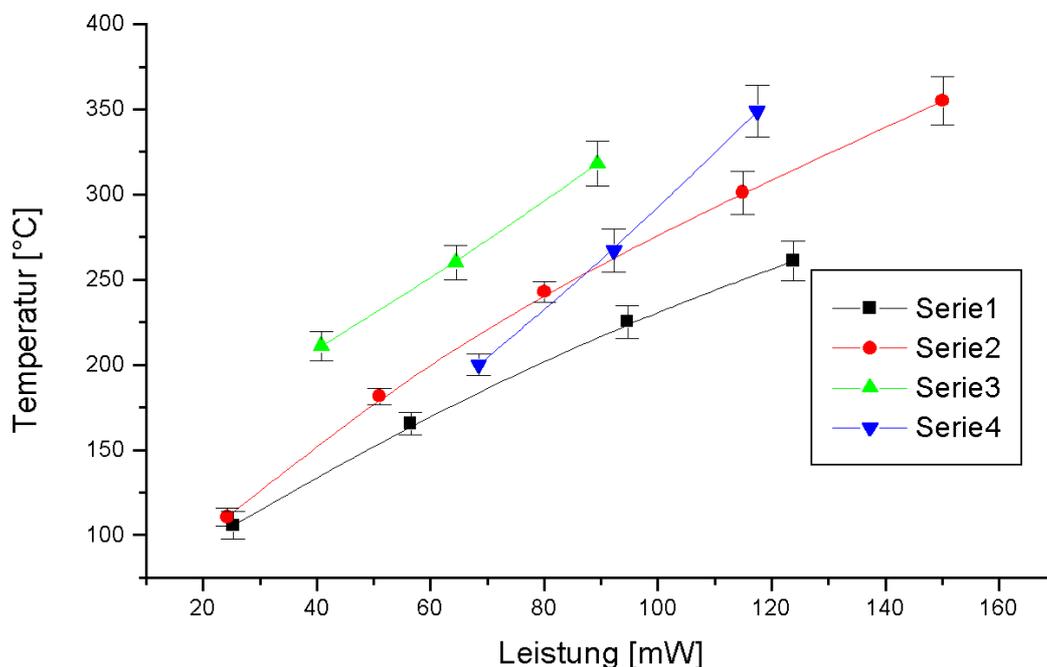


Abbildung 71 Übersicht über Kalibrationskurven Heizleistung-Temperatur in Luft für jeweils fünf Exemplare von Substraten der unterschiedlichen Generationen. Weiteres siehe Text.

Bei höheren Temperaturen wurde für den Koeffizienten des quadratischen Terms der Literaturwert für Platin angenommen (siehe Kapitel 3.2.2.5). Anschließend wurden die Substrate in Luft über den eingebauten Heizer geheizt und aus Strom und Spannung der Widerstand des Heizers bestimmt. Aus dem Widerstand wurde die Temperatur errechnet. Die gemäß Abbildung 71 auftretenden Unterschiede zwischen den einzelnen Generationen von Substraten lassen sich aus der unterschiedlichen Dicke und Materialzusammensetzung der Membran erklären. Die hier vermessenen Substrate aus der dritten Generation zeigen eine um etwa 20% größere Membranfläche (etwa  $1650 \times 1650 \text{ mm}^2$ ) und dürften insbesondere deshalb einen geringeren Leistungsverbrauch aufweisen.

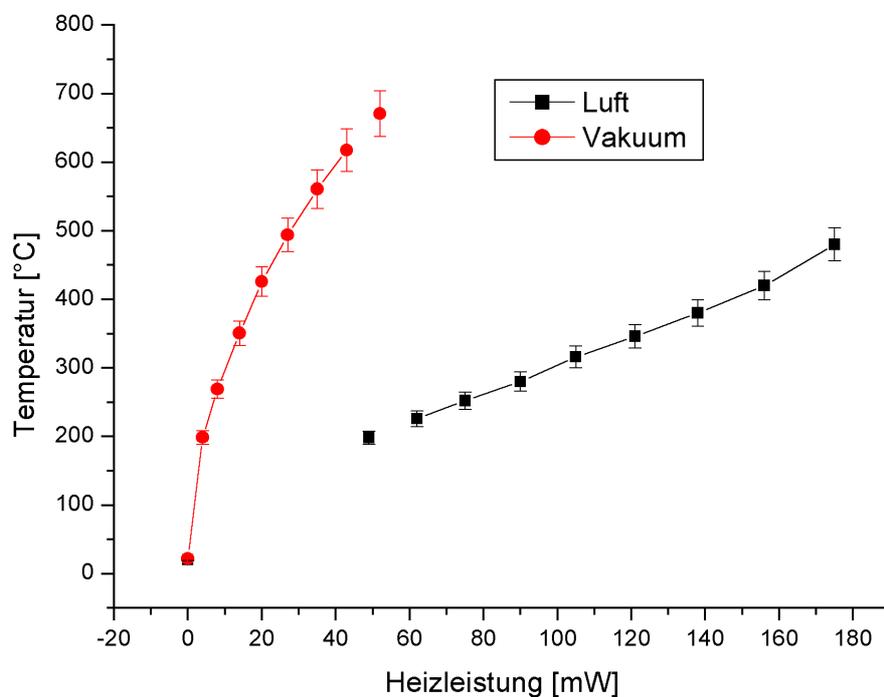
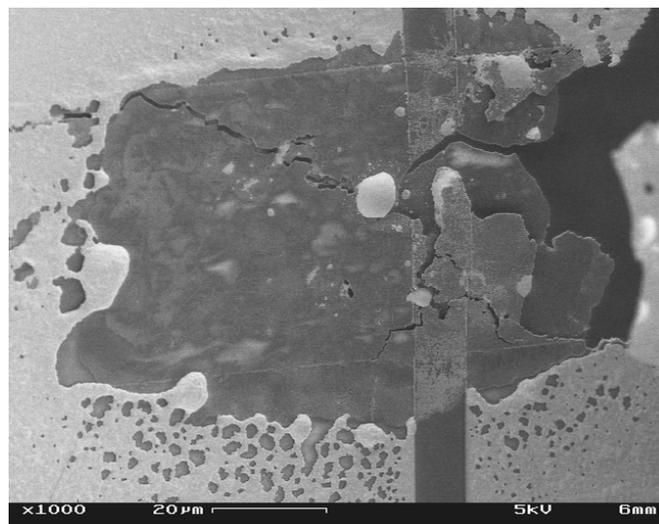


Abbildung 72 Kalibrationskurven Heizleistung-Temperatur (in W und °C) in Luft und in  $1 \times 10^5$  hPa von 4 (während der Messung parallelgeschalteten) Substraten der vierten Generation gemessen über den Innenwiderstand.

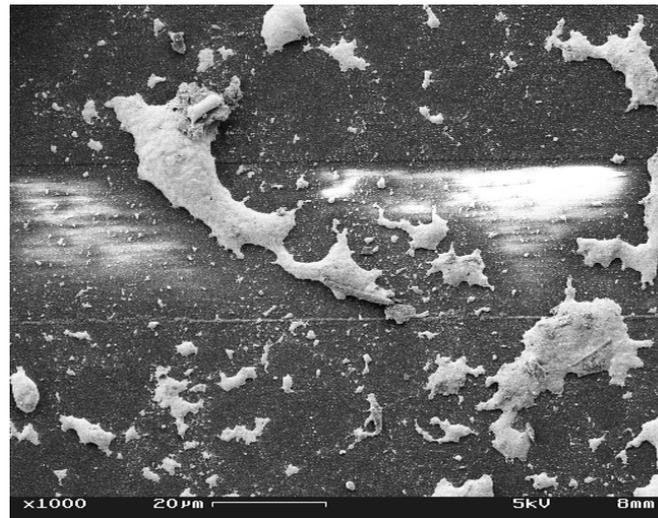
Innerhalb der einzelnen Wafer der unterschiedlichen Generationen fanden sich ebenfalls Unterschiede bei der Temperaturkalibration. Dies ist insbesondere auf die Variation unterschiedlicher Parameter (etwa der Temperatur beim LPCVD-Prozess) bei der Produktion der Membranen zurückzuführen. Bei den Wafern der vierten Generation ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran) wurden bei  $300^\circ\text{C}$  Unterschiede im Leistungsverbrauch von etwa 15% festgestellt. Innerhalb eines Wafers traten Unterschiede von etwa 5% (als Fehlerbalken in Abbildung 72

aufgetragen) auf, die aber bereits wieder im Rahmen der Meßungenauigkeit (etwa 3%) liegen. Daraus erklärt sich auch der Unterschied der Messungen in Abbildung 71 und Abbildung 72. Für die mit dem Substrat verklebten TO-5-Sockel der montierten Sensoren ergab sich während des Betriebs der Sensoren bei Temperaturen von 300°C nur eine Temperaturerhöhung von etwa 15°C über der Raumtemperatur. Somit könnten diese Substrate auch problemlos auf nur mäßig temperaturstabilen Materialien wie z. B. Leiterplatten (mit Grenztemperaturen für den oberflächlichen Lötstoplack von etwa 120°C) direkt verklebt und betrieben werden.

Zur Untersuchung der Temperaturbeständigkeit der Substrate wurden einige Substrate im REM geheizt. Dabei zeigten sich bei den unbeschichteten Substraten ab etwa 120mW Heizleistung im Vakuum schwere Schäden an der Membran. Abbildung 73 zeigt ein typisches Beispiel: Links und rechts sieht man Platinelektroden. Darunter läuft leicht schräg von links nach rechts der Heizer. Man erkennt, wie infolge einer lokalen Überhitzung sowohl das Platin der Elektroden als auch des Heizers geschmolzen (Schmelzpunkt von Pt: etwa 1770°C) und verdampft sind. Die beiden Schichten des Siliziumnitrids unter- und oberhalb des Heizers sind sichtbar. Dieser nur lokal auftretende Schaden bewirkt ein Einreißen oder vollständiges Platzen der Membran. Auf dem Bild ist rechts oben ein etwa 10µm breiter Riß erkennbar, der sich über die gesamte Membran erstreckt.



*Abbildung 73 Typischer Schaden an einer Siliziumnitrid-Membran bei Überhitzung. Weitere Beschreibung siehe Text.*



*Abbildung 74 Geschmolzenes Silberpulver als Temperaturindikator in der Mitte der beheizten Membranfläche.*

Zur genaueren Bestimmung der Temperatur der Membran wurde feines Silberpulver als Suspension auf die Membran aufgebracht, und die Membran wurde im REM geheizt. Abbildung 74 zeigt geschmolzene Silberreste nach Abkühlen der Membran. Die Temperatur lag zumindest an dieser zentralen Stelle der Membran über dem Schmelzpunkt von Ag (etwa  $960^{\circ}\text{C}$ ). Die gleichzeitig über den Innenwiderstand des Heizers von 4 parallelgeschalteten Substraten gemessene Temperatur betrug allerdings nur etwa  $650^{\circ}\text{C}$ . Dies dürfte vor allem daran liegen, dass sich im UHV durch den Wegfall der Konvektion eine sehr inhomogene Temperaturverteilung über die beheizte Membran einstellt.

Dieses Ergebnis deckt sich auch mit den Ergebnissen der an der Universität Neuchâtel /bri 99/ durchgeführten Temperatursimulationen für die Sensoren in Raumluft:

Bei einer Temperatur von etwa  $300^{\circ}\text{C}$  findet die Wärmeableitung in die Umgebung zu über 70% über Konvektion statt /bri 01/. Der Wärmeübertrag innerhalb der beheizten Fläche der Membran findet zum einen über die Platinschichten statt (die Wärmeleitfähigkeit von Pt liegt etwa Faktor 23 über der des Membranmaterials), aber aufgrund der geringen Dicke der Platinschichten ebenfalls zu etwa 30% über Konvektion. Dies erklärt auch den großen Unterschied zwischen den in Luft und im Vakuum betriebenen Substratheizern bezüglich der absoluten Temperatur bei einer bestimmten Heizleistung (siehe Abbildung 72), da im Vakuum die Konvektion als dominanter Wärmeleitungsmechanismus praktisch entfällt.

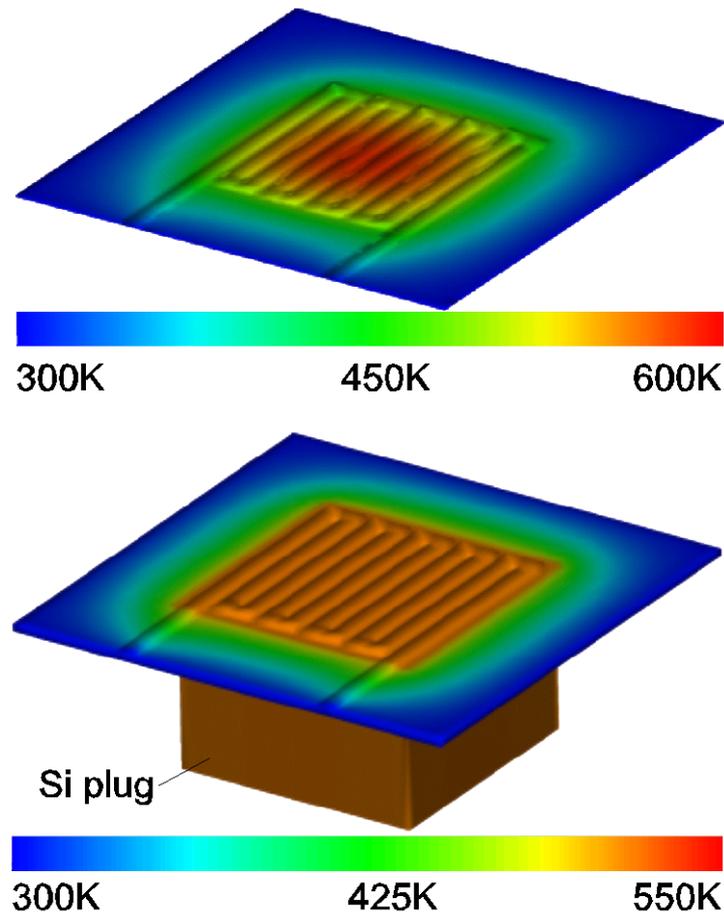


Abbildung 75 Dargestellt sind die simulierten Temperaturverläufe in Kelvin auf der Membran in Raumluft bei etwa 70mW Heizleistung. Die für die Simulation verwendeten Parameter sind in Kapitel 3.2.1.2 angegeben. Die Temperaturinhomogenität der Membran beträgt etwa 70-80°C. Dieser Gradient läßt sich durch Verwendung einer zusätzlichen Si-Wärmeverteilungsplatte auf weniger als 10 Kelvin reduzieren.

Der unterschiedliche Temperaturverlauf von näherungsweise linearem Verhalten in Luft zu nichtlinearem Verhalten im Vakuum ergibt sich aus dem größeren Einfluß der gemäß dem Stefan-Boltzmann-Gesetz mit  $T^4$  ansteigenden Wärmeabstrahlung. Die im Vakuum auftretende lokale Temperaturinhomogenität lag bei einigen Messungen im REM bei mehr als 700°C. So zeigte bei einem Substrat die an der Oberfläche sichtbare Platinelektrode im Zentrum der Membran bereits Schmelzerscheinungen (über 1700°C), während das nur etwa 150µm entfernt aufgetragene Silberpulver unverändert blieb, also Temperaturen von unter 1000°C herrschten. Eine systematische Untersuchung des Temperaturgradienten der Membran im Vakuum mit Metallpulver als Temperaturindikator konnte aufgrund des hohen Verbrauchs an Substraten durch Platzen der Membran nicht durchgeführt werden.

Die Haltbarkeit der Membran gegenüber periodischer Temperaturänderungen wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurden zehn Substrate der vierten Generation in Luft mit einer sinusförmigen Heizspannung bei einer Frequenz von 0,1Hz zwischen Raumtemperatur und etwa 550°C (gesamte Heizleistung 1,6W) moduliert. Nach 25000 Zyklen war kein Ausfall einer Membran festzustellen. Damit zeigten die Membranen aus reinem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> eine höhere Temperaturstabilität als die Substrate der dritten Generation. Bei 14 untersuchten Substraten fielen drei Substrate im Rahmen von schnellem Hochheizen auf Temperaturen von etwa 700° aus. Die Temperaturstabilität der Substrate der ersten Generation lag (bei Verwendung der integrierten Heizung) bei etwa 350°C, die maximal erreichte Temperatur ohne Membranausfälle lag bei diesen Strukturen in einem Durchlaufofen bei etwa 550°C. Die Substrate der vierten Generation zeigten bei 700°C und 10min Exposition im Durchlaufofen keinerlei Defekt.

### 4.2.3. Elektrische Charakterisierung der Substrate

Über Messungen des Widerstandes des Heizers wurde innerhalb der einzelnen Wafer und Generationen die Reproduzierbarkeit der aufgebrachtten Platinschichten untersucht. Die Abweichungen des Widerstandes bei Raumtemperatur lagen innerhalb eines Wafers unter 5% mit einem Mittelwert von typischerweise  $190\Omega$  für die Substrate der vierten Generation. Traten größere Abweichungen auf (bei etwa 10% der untersuchten Substrate), wurden diese Substrate nicht mehr verwendet. Bei den Substraten der zweiten Generation lag der mittlere Widerstand bei etwa  $130\Omega$ , die Abweichungen betragen etwa 10%.

Der Isolationswiderstand der Substrate lag bei der vierten Generation bei über  $100M\Omega$  bei Temperaturen von bis zu  $350^{\circ}C$  (entsprechend einer Heizleistung von  $120mW$ ). Allerdings lagen bei fast 20% der Substrate (insbesondere bei den Substraten mit einer hohen Abdeckung der Fläche des Heizers durch die Elektroden) Defekte vor, die bereits bei Raumtemperatur zu Isolationswiderständen von weniger als  $10M\Omega$  führten. Diese Substrate wurden nicht weiter verwendet. Insgesamt lag die Ausbeute an im Heizerwiderstand und Isolationswiderstand voll funktionsfähigen Substraten bei etwa 50% der gelieferten Substrate.

Bei oben beschriebener sinusförmiger Temperaturmodulation wurde bei zehn unbeschichteten Substraten nach mehr als 25000 Zyklen keine systematische Verschlechterung im Isolationswiderstand festgestellt.

### 4.2.4. Charakterisierung der beschichteten Sensoren

Die Sensoren wurden mit einem Tropf-Verfahren mit dem sensitiven Zinndioxidmaterial beschichtet. Um auch die rauhe und nur wenig reflektierende Oberfläche des Zinndioxidmaterials mittels des Mikrofokus-Verfahrens messen zu können, wurde die Oberfläche durch Polymerauftrag geglättet. Testmessungen (siehe unten) ergaben eine Dicke des Auftrages zwischen 3 und  $5\mu m$ . Nach Bedampfen der Oberfläche mit Gold ergab sich eine ausreichende Reflektivität. An den Flanken des Beschichtungstropfens ergaben sich bedingt durch die große Neigung der reflektierenden Fläche Störeffekte, die aber durch Mittelung über mehrere Messungen gelöst werden konnten.

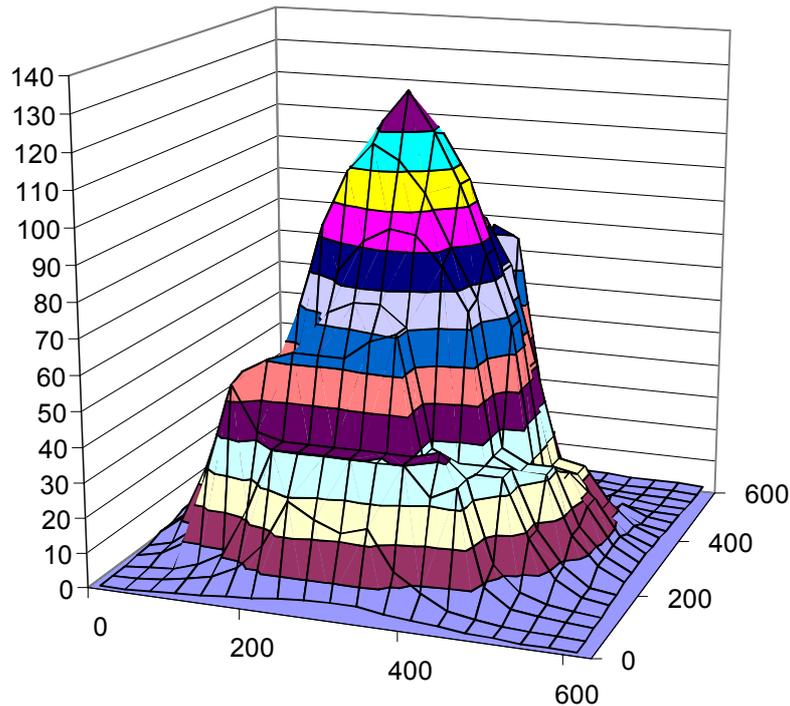


Abbildung 76 Dargestellt ist ein Mikrofokus-Profil der Membranfläche eines mit Pd-dotierten Zinndioxidmaterial beschichteten Substrats in etwa 5-facher Überhöhung. Alle Maße sind in  $\mu\text{m}$  angegeben.

Abbildung 76 zeigt das Ergebnis einer über die gesamte Membranfläche durchgeführten Höhenprofilmessung. Mit einer Stylus-Methode ( $\alpha$ -stepper) wurden weitere Tropfen, die durch eine Polymerbeschichtung mechanisch stabilisiert wurden, vermessen. Zu Testzwecken wurde an einigen Substraten die Lackdicke bestimmt (s. o.). Dabei wurde aus Zeitgründen nur eine lineare Abtastung über die Spitze des Beschichtungstropfens durchgeführt. Der Mittelwert für die Höhe bei zwölf vermessenen Tropfen lag bei  $110\mu\text{m}$ , die Standardabweichung lag bei  $6,3\mu\text{m}$ .

Auch die Querschnittsfläche der Tropfen als Maß für die aufgetragene Materialmenge unterschied sich dabei um weniger als 4%. Durch Messung mit um  $90^\circ$  gedrehter Probe wurde die sehr gute Symmetrie der Beschichtungstropfen überprüft (siehe Abbildung 77).

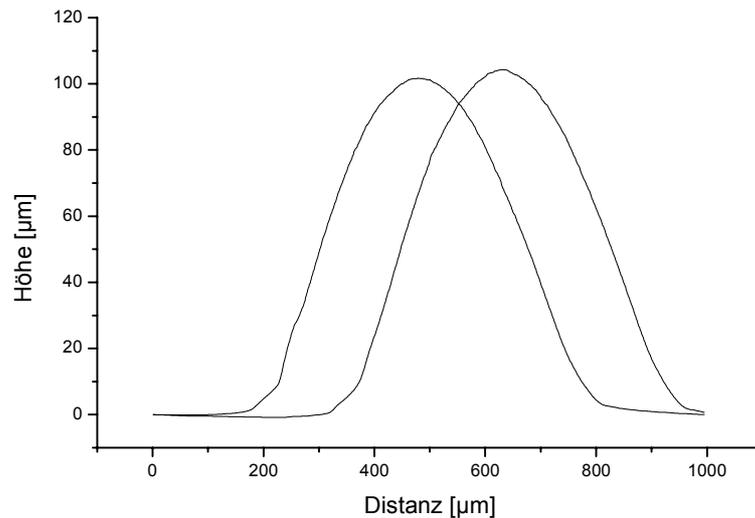


Abbildung 77 Ergebnisse von zwei Messungen mit der Stylus-Methode an einem Beschichtungstropfen (mit Au-Dotierung), der zwischen den Messungen um  $90^\circ$  gedreht wurde. Es wurde eine halbautomatische Offset-Wert-Korrektur durchgeführt. Die Darstellung ist 10-fach überhöht.

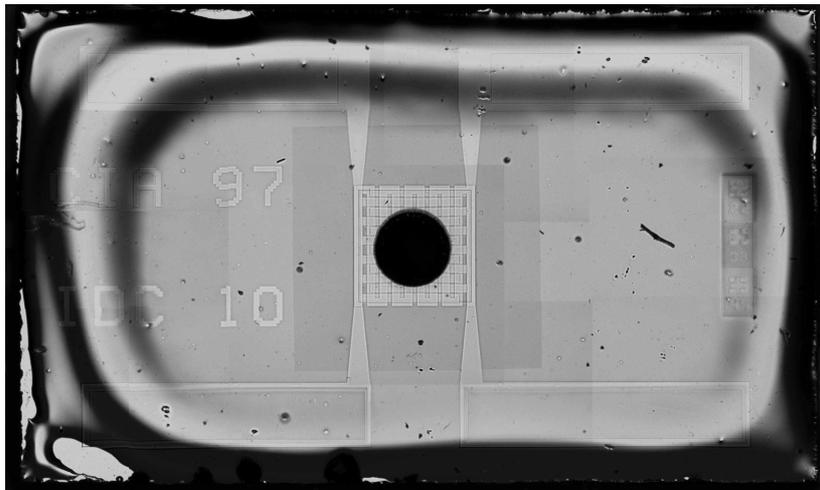


Abbildung 78 Lichtmikroskopische Abbildung eines mit sensitivem Material und -für die mechanische Stabilisierung- zusätzlich polymerbeschichteten Sensors. Im Randbereich des Substrates nimmt die Polymerdicke, bedingt durch den Trockenprozeß deutlich zu (bis etwa  $50\mu\text{m}$ ) und bewirkt einen Lupeneffekt. Das Bild wurde aus 13 Teilaufnahmen zusammengesetzt.

Die laterale Ausdehnung der Tropfen wurde in einem lichtmikroskopischen Meßsystem (siehe auch Abbildung 78) untersucht. Dabei wurden zehn Beschichtungen in zwei Richtungen

gemessen. Der durchschnittliche Durchmesser betrug  $640\mu\text{m}$ , die Standardabweichung betrug weniger als 5%.

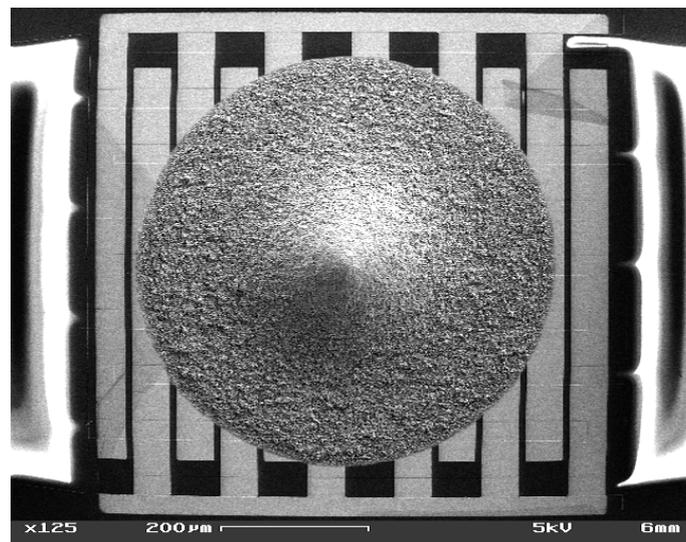
Im REM wurden auch beschichtete Strukturen überprüft. Dabei sollten insbesondere die temperaturabhängige Verbiegung der Membran beim Heizen und die Haftung der Beschichtungen bei höheren Temperaturen untersucht werden. Eine eventuelle Erhöhung der Temperatur der Membran durch den Energieeintrag über den Primärelektronenstrahl wurde vernachlässigt. Bei der Temperaturbestimmung über die Messung des Innenwiderstandes der Sensoren wurde auf die Kalibrierkurve des unbeschichteten Substrates zurückgegriffen. Die durch die Wärmeleitfähigkeit der Beschichtung verbesserte Temperaturhomogenität wurde dabei ebenso vernachlässigt wie die durch die Beschichtung hervorgerufene höhere Wärmeabstrahlung. Es wurden stets mehrere über den Heizerwiderstand parallelgeschaltete Strukturen auf einem Objektträger befestigt und untersucht, so daß in begrenztem Rahmen statistische Informationen gewonnen werden konnten.

Abbildung 79 zeigt einen mit Pd-dotiertem Zinndioxidmaterial beschichteten Sensor. Die hellen Bereiche rechts und links der Elektrodenfläche sind Artefakte durch Aufladungseffekte. Beim Hochheizen vergrößert sich die Sekundärelektronenemission; dieser in Helligkeitserhöhung resultierende Effekt wurde bei den nachfolgenden Abbildungen kompensiert. Abbildung 81 zeigt den auf etwa  $600^\circ\text{C}$  geheizten Sensor. Die dunkleren Flächen links und oben rechts von der Beschichtung sind dünne Reste der Siliziumnitridschicht, die beim Freilegen des Elektrodenbereiches verblieben sind und an diesen Stellen bei höheren Temperaturen eine geringere Sekundärelektronenemission bewirken. Bei der Temperatur von etwa  $600^\circ\text{C}$  entstanden bereits beim ersten Heizen in der Beschichtung deutlich erkennbare Risse.

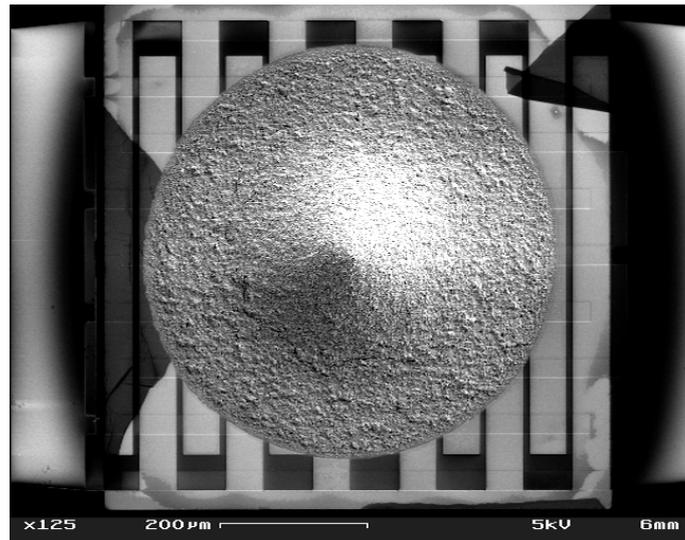
Abbildung 80 zeigt den gleichen Sensor bei etwa  $500^\circ\text{C}$ . Die bei  $600^\circ\text{C}$  entstandenen Risse bleiben dauerhaft (und auch auf dem Bild erkennbar) erhalten, die Rißbreite verändert sich aber reversibel mit der Temperatur, so daß für die Rißbildung eine Verbiegung der Membran und eine geringe Haftung des Zinndioxidmaterials auf der Membran angenommen werden. Eine Verbiegung der Membran ist auf den REM-Aufnahmen allerdings selbst beim Kippen des Probenhalters nicht erkennbar. Damit kann eine obere Grenze von etwa  $50\mu\text{m}$  für die Verbiegung angenommen werden.

Abbildung 82 zeigt einen kleinen Beschichtungstropfen mit dem gleichen Beschichtungsmaterial wie Abbildung 79. Die Rißbildung trat bei diesem Material unabhängig von der Tropfengröße bei gleicher Temperatur (etwa  $600^\circ\text{C}$ ) auf. Abbildung 83

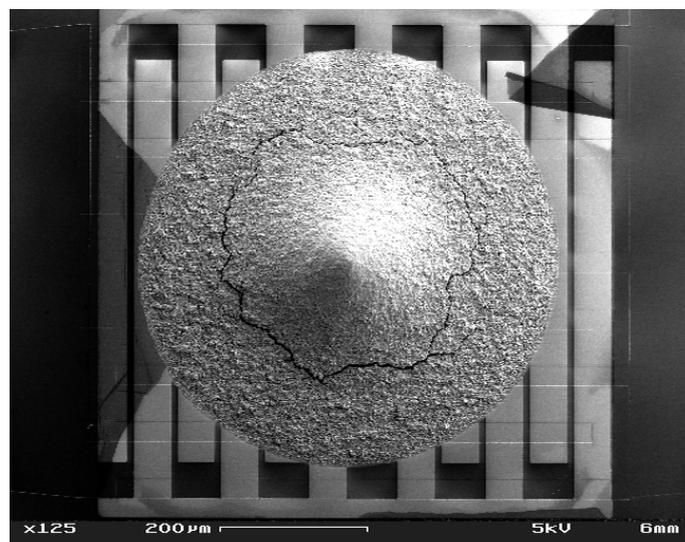
zeigt wiederum den Sensor aus Abbildung 79 nach Heizen auf etwa 700°C. Der Anteil des Beschichtungsmaterials mit einer Dicke von mehr als etwa 20µm hat sich hier vollständig gelöst. Der verbleibende Teil des Beschichtungsmaterials haftete auch nach Ausschleusen der Probe gut. Bei Haftungstests mit Hilfe eines Nadelprobers wurde die Membran zerstört, ohne daß sich die Beschichtung gelöst hätte. Auf der Oberfläche des Substrates verblieb unter der abgeplatzten Schicht eine gut haftende dünne Schicht (etwa 5µm) aus Beschichtungsmaterial. Abbildung 84 zeigt einen Ausschnitt aus diesem Beschichtungsmaterial. Man erkennt fast ausschließlich Körner in einem Bereich von 200nm bis etwa 2µm Durchmesser. Aus der Herstellung sollte aber bei einem mittleren Kristallitdurchmesser von etwa 15nm ein wesentlich geringerer Korndurchmesser resultieren /kap 97/. Das Material wurde vor der Beschichtung einige Monate gelagert, so daß die Korngröße auf Agglomeratbildung zurückgeführt werden kann. Insbesondere die Elastizität des Materials und damit auch die Haltbarkeit auf der flexiblen Membran ist damit deutlich verringert. Aus der hier untersuchten Serie von beschichteten Substraten konnten, wie sich im Nachhinein feststellte, auch keine geeigneten Sensoren für die Gasmessungen gewonnen werden, weil nur eine geringe Sensitivität und auch nur kurze Lebensdauern erzielt wurden. Die sensitive Schicht zeigte bereits nach kurzer Betriebszeit Widerstandsrauschen zum Teil über mehrere Größenordnungen, ein deutlicher Hinweis für Kontaktprobleme.



*Abbildung 79 REM Aufnahme eines mit Pd dotiertem Zinndioxidmaterial beschichteten Substrates der vierten Generation ohne angelegte Heizspannung.*



*Abbildung 80 REM-Aufnahme des Sensors aus Abbildung 79 bei 3V Heizspannung und etwa 500°C Temperatur. Das Beschichtungsmaterial folgt nicht den bei dieser Temperatur auftretenden Membranverbiegungen. Man erkennt Rißbildungen an der Oberfläche des Zinndioxids.*



*Abbildung 81 REM-Aufnahme des Sensors aus Abbildung 79 bei 40mW Heizleistung und etwa 600°C Temperatur. Die bereits in Abbildung 80 erkennbare Rißbildung setzt sich hier entlang des Überganges des Tropfens von geringer zu höherer Schichtdicke fort.*

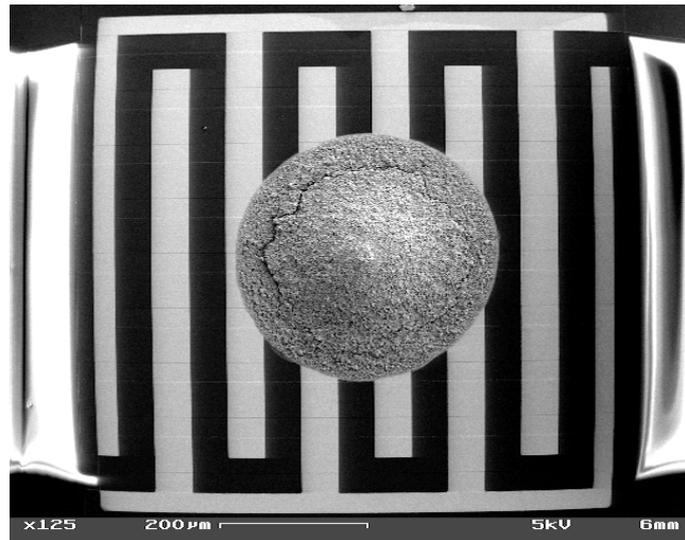


Abbildung 82 REM-Aufnahme eines Sensors mit kleinem Beschichtungstropfen (Pd-dotiertes Zinndioxid) bei 40mW Heizleistung und etwa 600°C Temperatur. Auch hier platzen die dickeren Teile der Beschichtung ab.

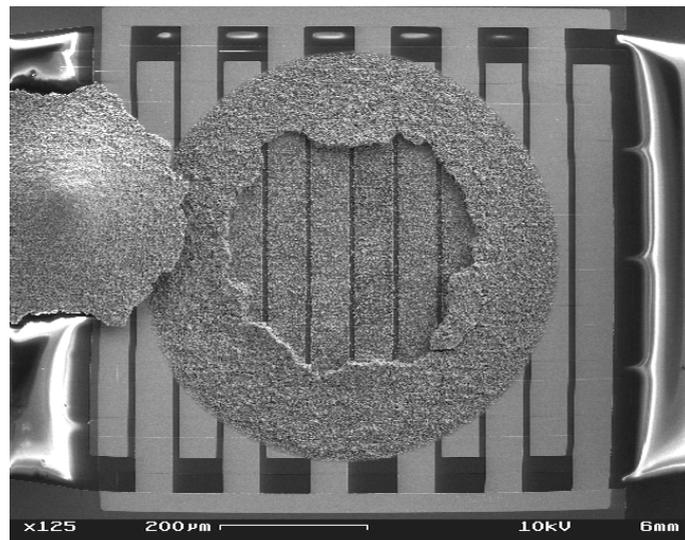
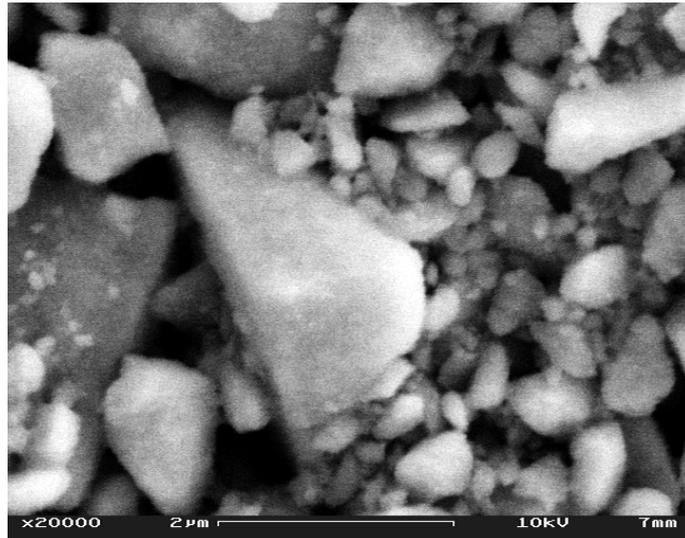
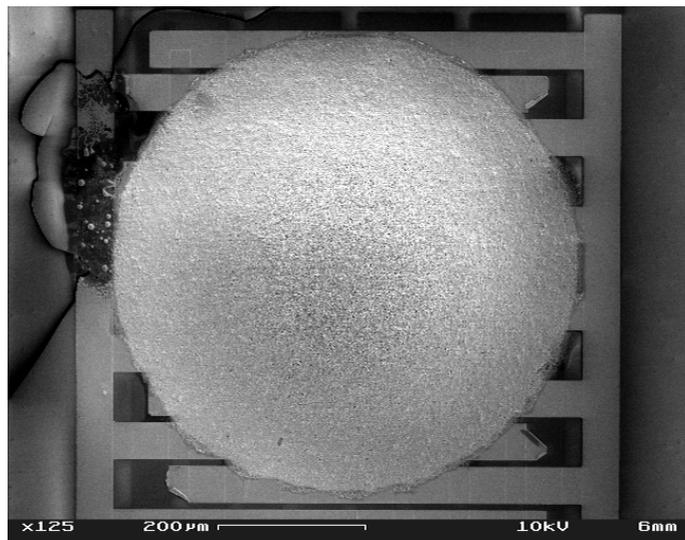


Abbildung 83 REM-Aufnahme des Sensors aus Abbildung 79 bei etwa 63mW Heizleistung und etwa 700°C Temperatur. Man erkennt, daß das Beschichtungsmaterial nicht an der Grenzfläche zur Elektrode bzw. zum Membranmaterial abplatzt, sondern innerhalb des Tropfens. Es bleibt eine dünne Schicht des Materials auf der Elektrode haften.



*Abbildung 84 Detailaufnahme des Beschichtungsmaterials der Sensors aus Abbildung 79 bis Abbildung 83. Man erkennt die sehr große Streuung der Korngrößen, die mehrere Mikrometer erreicht.*

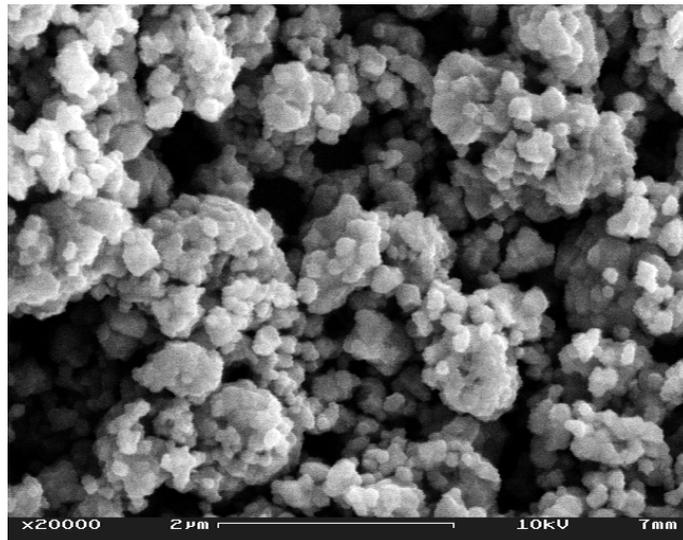


*Abbildung 85 REM Aufnahme eines mit Au-dotierten Materials hergestellten Sensors nach zehnmaligem gepulsten Hochheizen auf etwa 700°C (ohne erkennbare Beschädigung der Membran) und nach einmaligem Hochheizen auf etwa 800°C.*

Abbildung 85 zeigt einen Sensor mit Au-dotiertem Beschichtungsmaterial nach 10-maligem gepulsten Hochheizen auf etwa 700°C. Es ergaben sich dabei keine im REM sichtbaren Veränderungen. Bei weiterem Hochheizen auf etwa 800°C kam es weder zu einer Rißbildung

noch zu einem Ablösen des Beschichtungsmaterials. Bei diesen Temperaturen trat aber ein links oben in der Abbildung erkennbarer Defekt in der Membran auf.

Abbildung 86 zeigt eine Detailaufnahme der sensitiven Beschichtung aus Abbildung 85. Das Material ist wesentlich feinkörniger und homogener als das Pd-dotierte Material aus Abbildung 84, die mittlere Korngröße liegt bei etwa 150nm. Man erkennt außerdem die sehr große Porosität des Materials, die nicht zuletzt für die gute Elastizität verantwortlich sein dürfte.



*Abbildung 86 Detailaufnahme des Materials aus Abbildung 85. Man erkennt die sehr homogene Korngrößenverteilung mit einer mittleren Größe von unter 100nm, die für eine hohe Elastizität verantwortlich ist.*

#### **4.2.5. Messungen unter Gasbeaufschlagung**

Nach der Beschichtung der Sensoren mit unterschiedlichen Materialien wurden Kalibriermessungen im Labor an der Gasmischanlage unter Verwendung typischer im Verkehr auftretender Schadstoffe durchgeführt. Abbildung 87 bis Abbildung 89 zeigen Kalibriermessungen der für die Fahrtmessungen verwendeten Metalloxidsensoren an der Gasmischanlage bei 40% relativer Feuchte. Die Betriebsparameter der Sensoren sind in Kapitel 3.3.1.4 angegeben. Als Analyten wurden in unterschiedlichen Konzentrationen zu erwartende Verkehrsschadstoffe verwendet.

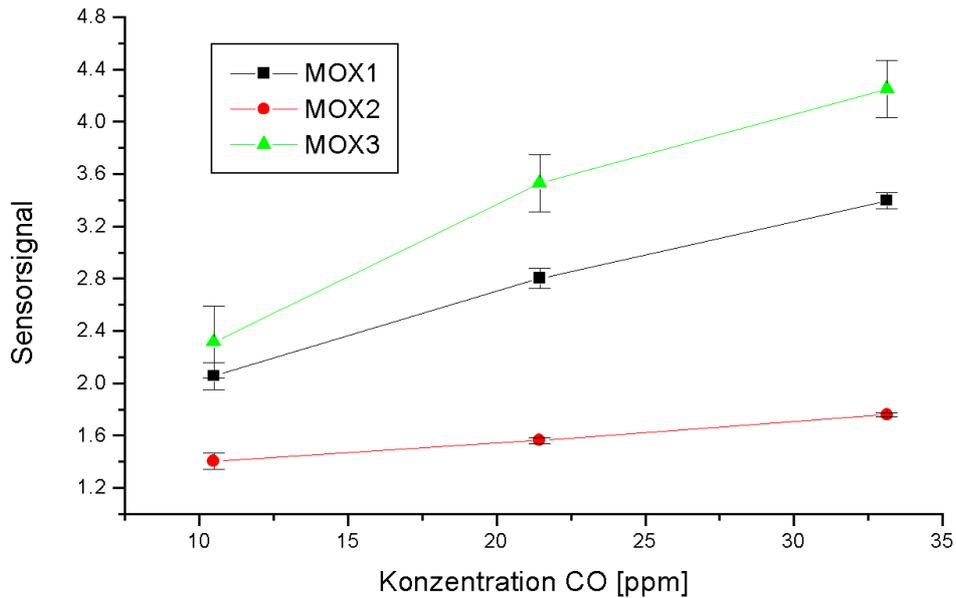


Abbildung 87 Kalibriermessung mit Kohlenmonoxid an der Gasmischanlage der im MOX-Sensormodul verwendeten Sensoren. Die eingestellte relative Luftfeuchte betrug je 30, 50 und 70%. Sensorsignal bezeichnet das Verhältnis zwischen Sensorwiderstand in synth. Luft und in Analyt.

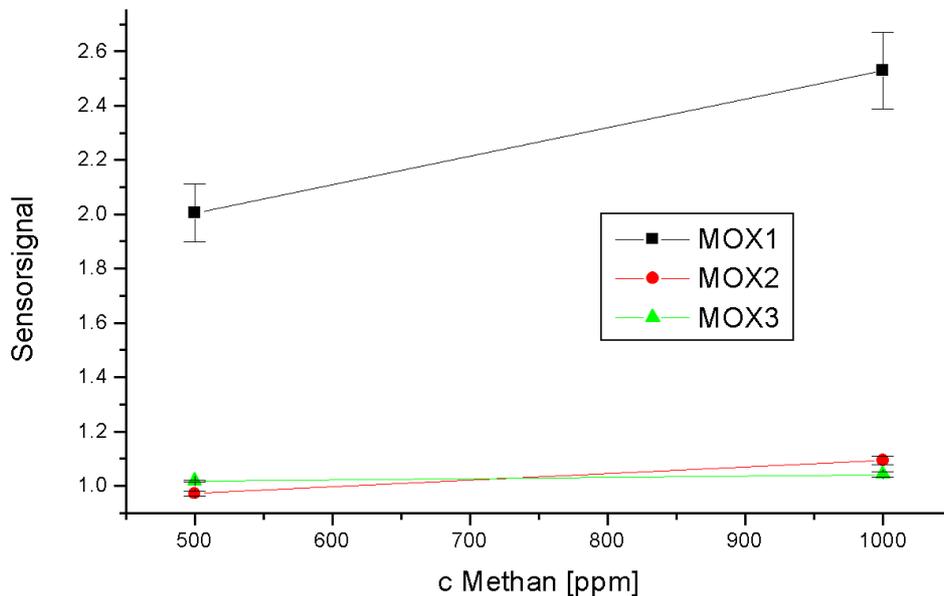


Abbildung 88 Kalibriermessung an der Gasmischanlage der im MOX-Sensormodul verwendeten Sensoren mit Methan. Die eingestellte relative Luftfeuchte betrug je 30, 50 und 70%. Sensorsignal bezeichnet das Verhältnis zwischen Sensorwiderstand in synth. Luft und in Analyt.

Die Konzentration von Methan wurde angelehnt an FID-Summenparametermessungen gewählt. Bei diesen wird die Konzentration aller Kohlenwasserstoffe als Konzentration von Methan angegeben. Der Fehler, der durch das unterschiedliche Sensorsignal der Metalloxidsensoren auf die unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe entsteht, wird dabei vernachlässigt. Die jeweils angegebenen Fehlerbalken beziehen sich auf unterschiedliche Messungen unter Verwendung der gleichen Sensoren. Der Gasfluß betrug bei allen Messungen 200ml/min.

Man erkennt, daß das Sensorsignal auf CH<sub>4</sub> und CO sich nur im Rahmen von etwa 10% mit der Feuchteänderung von 30 auf 70% relativer Feuchte ändert.

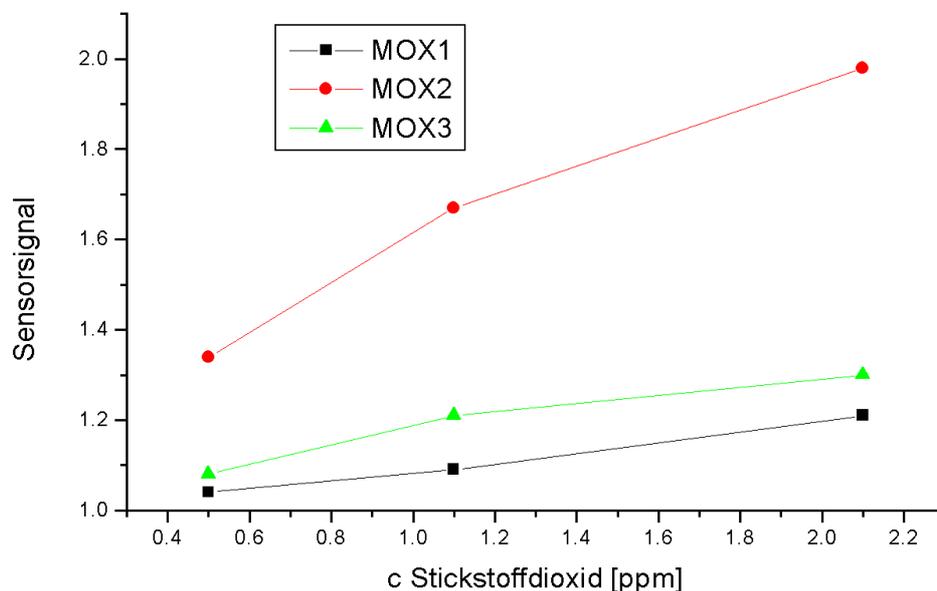


Abbildung 89 Kalibriermessung an der Gasmischanlage der im MOX-Sensormodul verwendeten Sensoren unter Verwendung von Stickstoffdioxid. Die relative Luftfeuchte betrug 50%. Sensorsignal bezeichnet das Verhältnis zwischen Sensorwiderstand in Analyt und in synth. Luft.

Abbildung 90 und Abbildung 91 zeigen Messungen, die an unterschiedlich lange getemperten Sensoren durchgeführt wurden. Sensor 3 und Sensor 8 sind Interdigitalstrukturen mit 50µm Elektrodenabstand, beschichtet mit 0,2% Pd-dotiertem Material. Die Strukturen wurden auf dem Chip in Raumluft bei etwa 550°C (etwa 200mW) getempert. Die Zeit betrug dabei 10s für Sensor 8 und 10min für Sensor 3.

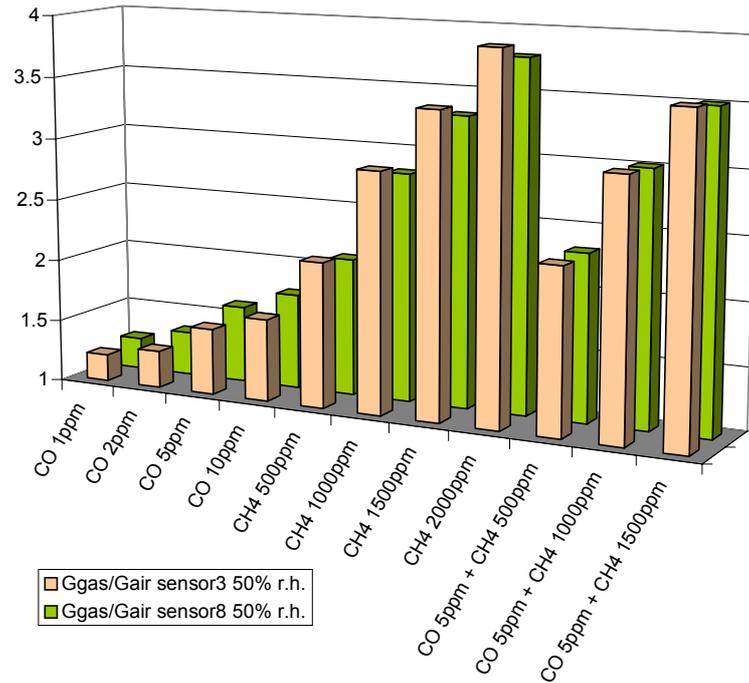


Abbildung 90 Verhältnis der Leitfähigkeiten in Testgas und synth. Luft bei 50% rel. Feuchte für zwei unterschiedliche Zeit getemperte Sensoren. Details siehe Text

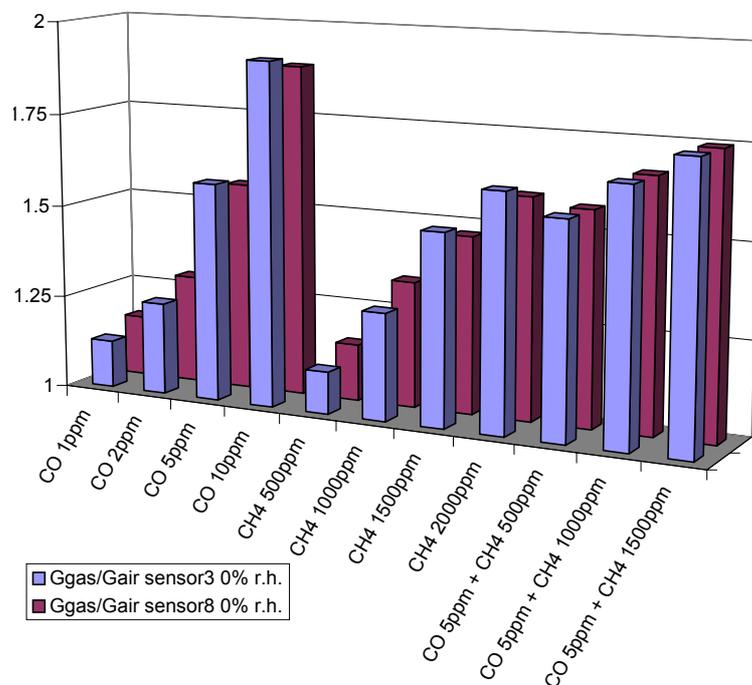


Abbildung 91 Verhältnis der Leitfähigkeiten in Testgas und synth. Luft bei 0% rel. Feuchte für zwei unterschiedliche Zeit getemperte Sensoren. Details siehe Text

Aufgetragen ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten in Luft und unter Gasexposition bei 250°C Heizertemperatur und einem konstanten Gasfluß von 200ml/min. Auffällig ist der deutliche Einfluß der Feuchte auf das Sensorsignal, das sich für die unterschiedlich lange getemperten Sensoren nur unwesentlich unterscheidet. Die Reproduzierbarkeit des Sensorsignals lag für sechs gleichzeitig getestete und im Durchlaufofen für 15min bei 700°C getemperte Sensoren bei etwa 10%. Die Abweichung des Widerstandes der sensitiven Schicht in Luft lag bei etwa 15%.

Allerdings konnten diese Werte nur bei individuellem Abgleich der Heizertemperatur über den Innenwiderstand erzielt werden. Ansonsten haben die Abweichungen des Heizerwiderstandes unterschiedliche Temperaturen bei gleichen Betriebsspannungen im Bereich von etwa 30°C bei 250°C Solltemperatur zur Folge.

### **4.3. Fahrtmessungen**

Die im vorangehenden Kapitel und im Kapitel 3.2 im Aufbau beschriebenen Zinndioxidsensoren wurden mit dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Meßaufbau für Fahrtmessungen eingesetzt.

In diesem Aufbau wurden als weitere Sensoren mit Polymeren beschichtete Quarzsensoren, elektrochemische Zellen für Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid eingesetzt. Bei den durchgeführten Fahrtmessungen lieferten die QMB-Sensoren keine verwertbare Meßgröße, die sich mit der per Videoaufzeichnung dokumentierten Verkehrssituation korrelieren ließ. Ebenso wenig konnte das Sensorsignal der Quarzsensoren mit der über die elektrochemische Zelle gemessenen CO-Konzentration oder mit humansensorischen Eindrücken in Verbindung gebracht werden. Vermutlich läßt sich zumindest ein Teil der Signale auf geringe und schnelle Feuchteschwankungen zurückführen, die aufgrund der größeren Trägheit nicht vom Temperatur- und Feuchtefühler erfaßt wurden. Von einer weiteren Auswertung der Sensorsignale wurde daher abgesehen. Die maximal aufgetretenen Konzentrationen von NO<sub>2</sub> lagen etwa im Rahmen der Nachweisgrenze der elektrochemischen Zelle (etwa 0,1ppm), von deren Auswertung wurde ebenfalls abgesehen.

Insgesamt ergaben sich bei den insgesamt 26 Fahrtmessungen mit einer Länge von jeweils etwa 25 Minuten 31 dokumentierte humansensorische Eindrücke. Diese wurden unterteilt in unspezifischen Abgasgeruch, Abgas eines 2-Takt-Motors und Dieselabgase. Alle Ereignisse ließen sich mit einem Anstieg der CO-Konzentration korrelieren. Es wurde im Rahmen dieser

Arbeit keine getrennte Auswertung für diese Ereignisse durchgeführt. Tabelle 21 gibt eine Übersicht über alle Fahrtmessungen:

Nr.	Datum	Uhrzeit Beginn	KFZ	Anzahl Meßpunkte
1	19.04.	14:24	MB	388
2	19.04.	15:02	MB	260
3	26.04.	10:30	MB	1499
4	26.04.	13:02	MB	1650
5	28.04.	13:27	MB	1344
6	28.04.	13:59	MB	1382
7	28.04.	14:26	MB	1393
8	28.04.	14:53	MB	1471
9	28.04.	15:27	MB	1451
10	03.05.	15:54	MB	1463
11	03.05.	14:23	MB	1690
12	03.05.	14:56	MB	1499
13	03.05.	15:26	MB	1467
14	03.05.	15:54	MB	1480
15	08.05.	14:56	MB	1596
16	08.05.	15:29	MB	1490
17	08.05.	16:19	MB	1398
18	08.05.	16:47	MB	1602
19	08.05.	17:21	MB	1471
20	08.05.	17:50	MB	1489
21	09.05.	10:35	VW	1608
22	09.05.	11:07	VW	1559
23	09.05.	12:22	VW	1777
24	09.05.	13:44	VW	1489
25	09.05.	14:13	VW	1474
26	09.05.	14:42	VW	1461

*Tabelle 21 Übersicht über die Fahrtmessungen. Die ersten beiden Messungen haben eine zeitliche Auflösung der Erfassung der Sensormeßwerte von etwa 4s. Bei allen nachfolgenden Messungen sind alle Sensoren in Abständen von etwa 1,1s gemessen.*

Abbildung 92 zeigt Meßdaten eines Ausschnitt der Fahrtmessung Nr. 4 mit typischen Sensorsignalen auf Schadstoffereignisse. Dargestellt sind der invertierte logarithmierte Widerstand des Metalloxid Sensors Nr. 3 und das Meßsignal der elektrochemischen Zelle, kalibriert in ppm CO. Es fällt die gute Korrelation zwischen den Signalen auf. Die elektrochemischen Zelle zeigt ein langsames Ansprechen und Abklingen. Bei den MOX-Sensoren ist das Sensorsignal von Drifteffekten überlagert.

Während der gesamten Meßfahrten trat nur ein einziges Ansprechen der MOX-Sensoren auf, das nicht bzw. nicht überwiegend auf erhöhte CO-Konzentration aus Abgasemissionen zurückgeführt werden konnte: Ethanol aus der Scheibenwaschflüssigkeit führte zu einem deutlichen Absinken des Sensorwiderstandes auf etwa ein Drittel, wobei sich der ursprüngliche Widerstandswert nach etwa 2h Betrieb wieder einstellte.

Eine Korrelation zwischen MOX-Signalen und Temperatur bzw. Feuchte konnte nicht festgestellt werden. Die gemessene relative Luftfeuchtigkeit variierte innerhalb einer Testfahrt im Bereich von 5 bis 10%, wobei die absoluten Werte zwischen etwa 30 und 85% lagen.

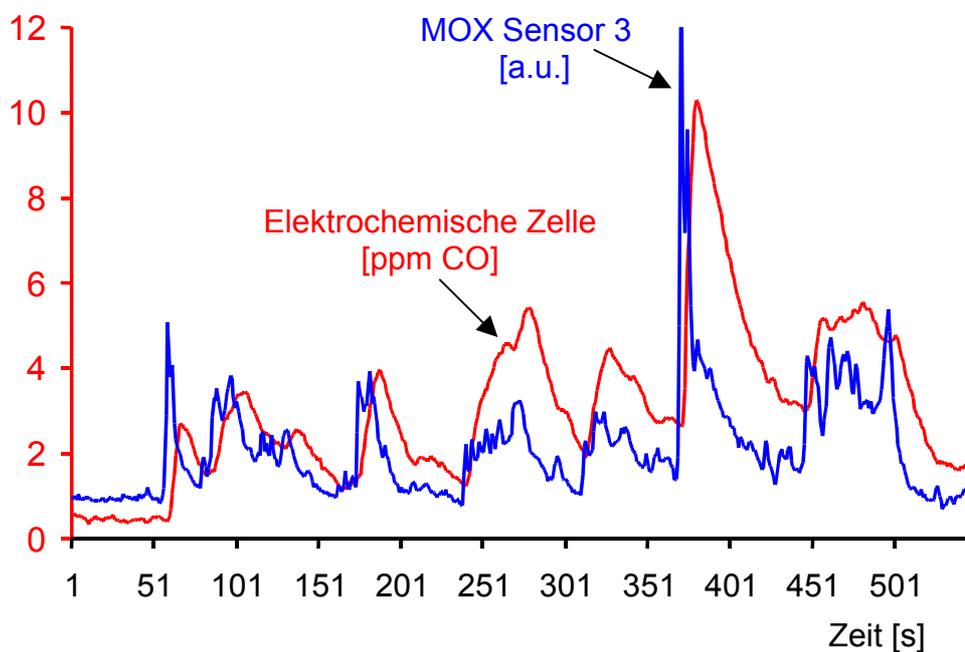


Abbildung 92 Ausschnitt aus der Testfahrt Nr. 4. Dargestellt ist das Signal der elektrochemischen Zelle (in ppm) und (invertiert) der zur Basis 1,2 logarithmierte Widerstand des MOX-Sensors Nr. 3. Im Signal der elektrochemischen Zelle drückt sich die langsame Reaktionszeit ( $t^{90}$  etwa 10s) aus. Die Reaktionszeit des MOX-Sensors entspricht etwa der zeitlichen Auflösung der Messung (etwa 1,1s). Weiteres siehe Text.

Abbildung 93 zeigt die Meßwerte der Metalloxidsensoren (Widerstände) und des CO-Sensors (CO-Konzentration) einer gesamten Fahrtmessung (Nr. 16), wobei hier die Sensorsignale standardisiert wurden. Dabei wird bei allen Meßwerten einer Meßreihe eines Sensors der Mittelwert abgezogen und anschließend durch die Standardabweichung dividiert. Zur graphischen Darstellung wurden zu den Meßreihen der einzelnen Sensoren danach

unterschiedliche Offset-Werte addiert und die Widerstände der MOX-Sensoren invertiert. In der graphischen Darstellung werden damit insbesondere das Signal-Rauschverhältnis und Drifteffekte der einzelnen Sensoren einfacher ersichtlich.

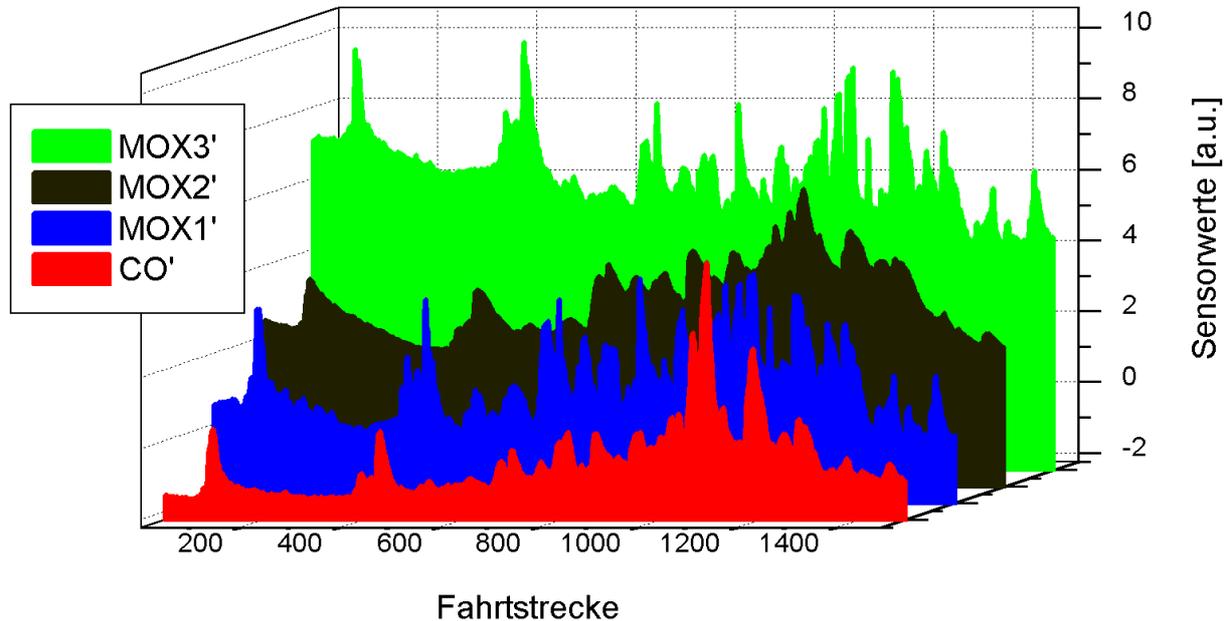


Abbildung 93 Darstellung der Sensorsignale einer ganzen Meßfahrt. Alle Sensorwerte sind standardisiert. Die Fahrtstrecke ist angegeben in den Zeiteinheiten der Sensordatenerfassung [ticks], etwa 1,1s. Details siehe Text

Der CO-Sensor spiegelt die typische bei den Meßfahrten im Verkehr auftretende Schadstoffsituation wider. Einem Untergrund von –je nach Verkehrsaufkommen- 0 bis etwa 5ppm CO sind unterschiedlich hohe Konzentrationsspitzen überlagert. Die höchsten Konzentrationen ergaben sich hinter Fahrzeugen mit Zweitaktmotor oder ohne Katalysator im Vollastbetrieb, etwa beim Anfahren an Kreuzungen oder am Berg. Dabei wurden Werte bis über 30ppm CO gemessen. Die zeitliche Ausdehnung dieser Ereignisse ist in der Regel bestimmt durch äußere Parameter wie etwa Windgeschwindigkeit oder Fahrzeuggeschwindigkeit. Bei fast allen Ereignissen im Stadtverkehr lag die Zeit aber zwischen etwa 10 und 30s. Die Signale der Metalloxidsensoren korrelieren bis auf die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit und die unterschiedliche Drift recht gut mit den Signalen der elektrochemischen Zelle. Sensor 2 zeigt eine  $t_{90}$  Zeit von etwa 20s und ist damit für eine Gradientendetektion der Schadstoffkonzentration ungeeignet.

Abbildung 94 zeigt die Mittelwerte und Standardabweichungen der mit der elektrochemischen Zelle gemessenen Kohlenmonoxidkonzentration an 16 ausgewählten Orten (siehe dazu auch

Abbildung 52). Erwartungsgemäß korrespondiert die mittlere CO-Konzentration mit der Verkehrsdichte. Die höchsten mittleren Schadstoffkonzentrationen (über alle 26 Testfahrten gemittelt) ergaben sich wie erwartet in Bereichen mit hohem Schadstoffaufkommen und geringem natürlichem Luftaustausch: Im Tunnel unter dem Schloßberg (Ort 8) und in der Straßenschlucht der Mühlestraße (Ort 12). Es ergibt sich für die Orte 1-6 und 16 eine Standardabweichung in der Größe des Mittelwertes oder darüber.

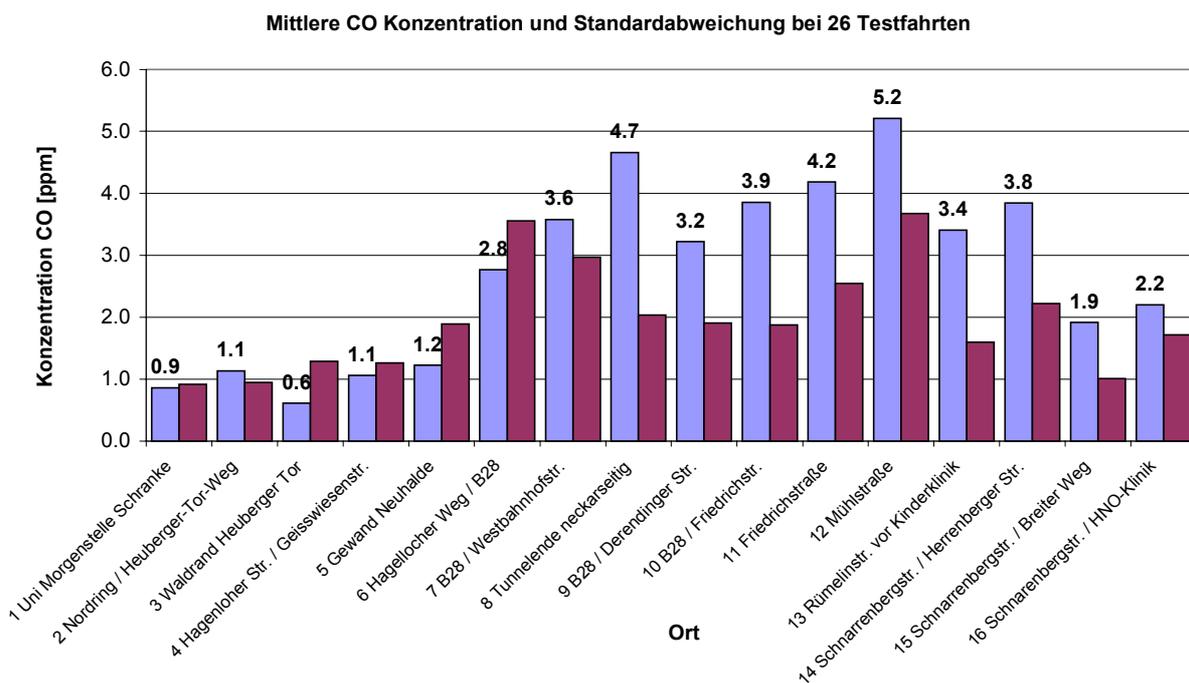
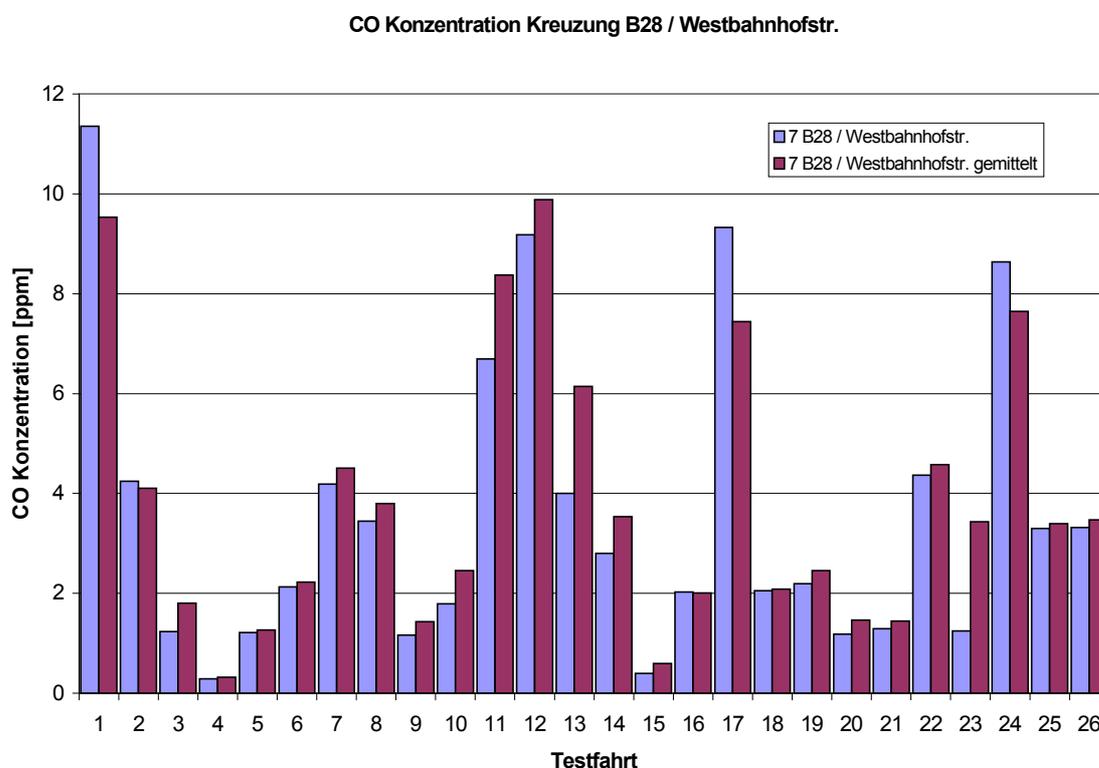


Abbildung 94 Mittelwert (mit Zahlenangabe, heller Balken) und Standardabweichung (dunkle Balken) der Kohlenmonoxidkonzentration an 16 ausgewählten Orten (korrespondierend zu den Zahlenangaben in Abbildung 52) während der Meßfahrten. Es wurde für die Mittelung pro Ort und Meßfahrt jeweils nur ein Meßwert verwendet. Weitere Details siehe Text

Dies rührt daher, daß an diesen Orten vorwiegend momentan auftretende Konzentrationsspitzen zur mittleren Konzentration beitragen. An den Orten 7 bis 14 erkennt man am Verhältnis Mittelwert zu Standardabweichung die Auswirkung der an diesen Orten ständig als "Untergrund" vorhandenen Schadstoffkonzentration. Hier ist die Standardabweichung im Vergleich zum Mittelwert etwa um den Wert des "Untergrundes" kleiner.

Abbildung 95 zeigt exemplarisch die gemessenen Konzentrationen bei der Einfahrt in die Kreuzung B28 / Westbahnhofstraße (7). Neben dem momentanen Wert, der jeweils beim Überfahren der Haltelinie aufgenommen wurde, ist ebenfalls eine Mittelung über jeweils zehn Meßwerte vor und nach der Einfahrt in die Kreuzung für die unterschiedlichen Meßfahrten angegeben. Sowohl der Mittelwert als auch die Standardabweichung der CO-Konzentration über alle Meßfahrten bei dieser zusätzlichen zeitlichen Mittelung über einen Zeitraum von etwa 22s verändert sich nur unwesentlich: 3,8ppm anstatt 3,6ppm und eine geringere Standardabweichung von 2,5ppm anstelle von 3ppm.



*Abbildung 95 Dargestellt ist die CO-Konzentration an der Kreuzung B28 / Westbahnhofstr. (7) für alle 26 Fahrtmessungen. Gegenübergestellt sind für jede Fahrtmessung Meßwerte bei Überfahren der Haltelinie der Kreuzung (helle Balken) gegen Mittelwerte aus den jeweils 20 nachfolgenden Messungen (dunkle Balken). Weitere Details siehe Text*

Ziel der automatischen Umluftklappensteuerung ist nun insbesondere die Vermeidung der momentan auftretenden hohen Schadstoffkonzentrationen ("Schadstoffereignis"). Dazu sollte die Reaktionszeit eines Systems deutlich unter 2s betragen, weil nach dieser Zeit in der Regel bereits die höchste Konzentration erreicht wird.

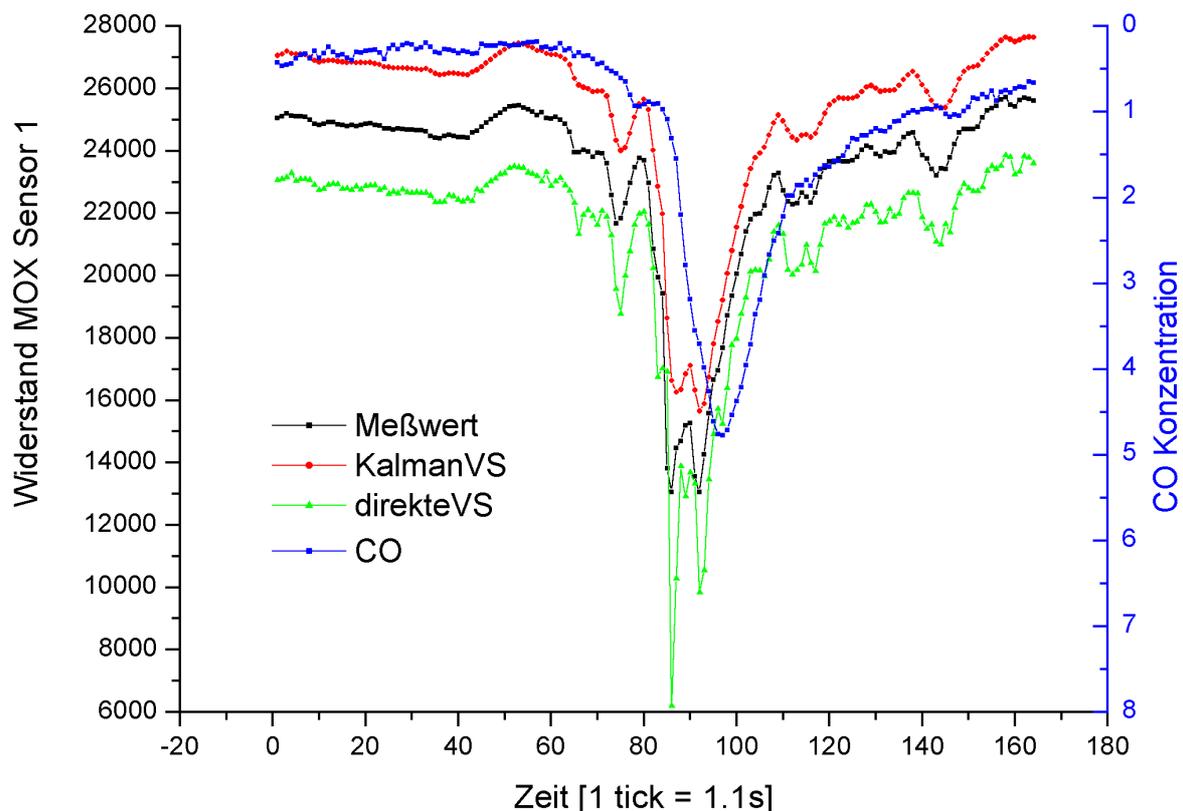


Abbildung 96 Dargestellt ist ein Ausschnitt aus Meßfahrt 16 mit einem Schadstoffereignis. Gezeigt sind die Meßwerte der elektrochemischen Zelle (CO Konzentration in ppm) und des MOX Sensors 1 (Widerstand in  $\Omega$ ). Die Meßwertvorhersage des Kalman-Filters und die direkte Vorhersage (VS) sind ebenfalls angegeben. Diese sind für eine bessere Darstellung um einen Offsetwert versetzt angegeben. Weitere Details siehe Text

Abbildung 97 zeigt das Ergebnis einer einfachen, *off-line* durchgeführten Erkennung von Schadstoffereignissen. Dazu wurden die Widerstandswerte des MOX-Sensors Nr. 1 verwendet. Abbildung 96 zeigt einen Ausschnitt aus den Widerstandsmeßwerten der Fahrtmessung 16 bei einem Schadstoffereignis. "Direkte Vorhersage" bezeichnet die Berechnung des zukünftigen Meßwertes. Dabei wird die Differenz zwischen vorhergehendem und aktuellem Meßwert zum aktuellen Meßwert addiert. Mittels eines Kalman-Filters wurden ebenfalls Meßwerte vorhergesagt. Der aktuelle Meßwert wird nun mit dem vorhergesagten Meßwert verglichen. Bei Überschreitung eines Grenzwertes ( $1100\Omega$ ) für die Differenz aus vorhergesagtem und tatsächlichem Meßwert –in Abbildung 97 als Quadrat dargestellt– wird die Umluftklappe für einen festen Zeitraum von 30s geschlossen. Fällt ein Ereignis in einen

Zeitraum mit bereits geschlossener Umluftklappe, wird diese für weitere 30s geschlossen. Bei geschlossener Umluftklappe wurde für die Berechnung der Wirksamkeit eine konstante CO-Konzentration im Innenraum angenommen. Aus der Differenz der Fläche der Kurve der CO-Konzentration ohne Klappensteuerung (Kurve CO) und der Fläche der Kurve mit Umluftklappe (Kurve CO') kann die Wirksamkeit der Klappensteuerung ermittelt werden.

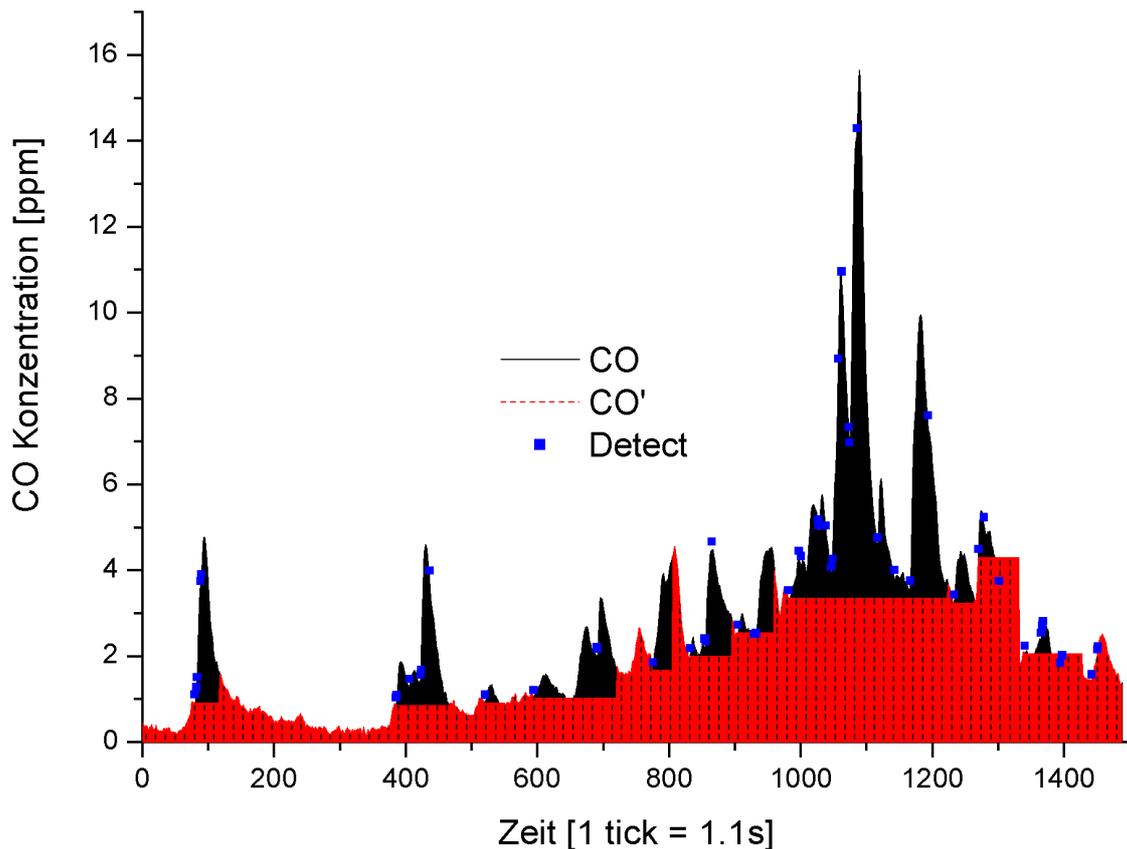


Abbildung 97 Verlauf der CO-Konzentration, gemessen mit der elektrochemischen Zelle mit (Kurve CO') und ohne Umluftklappensteuerung (Kurve CO). Die Quadrate indizieren die Meßwerte, an denen mit Hilfe des Signals des MOX-Sensors Nr. 1 (Meßwerte nicht dargestellt) ein Schadstoffereignis detektiert wurde. Weitere Details siehe Text

Tabelle 22 zeigt den Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Verfahren, die für die off-line durchgeführte Steuerung der Umluftklappe verwendet wurden. Es wurde jeweils die Meßfahrt Nr. 16 als Testdatensatz verwendet, als Sensor wurde der erste MOX-Sensor herangezogen. Als Maßzahl dient die Verminderung der CO-Konzentration durch die Umluftklappensteuerung. 1 bedeutet keine Verminderung der CO-Konzentration, 0 bedeutet eine vollständige Vermeidung von CO-Aufkommen. Bei der direkten Vorhersage wurden

Daten ohne jede Filterung und ein Abstand zwischen vorhergesagtem und tatsächlichem Meßwert von  $1,1\text{k}\Omega$  verwendet. Dieser Wert ist unabhängig vom Datensatz und auch vom Grundwiderstand des Sensors. Dieser variierte im Laufe aller Messungen innerhalb eines Bereiches von etwa 16 bis  $39\text{k}\Omega$ . Über eine Einbeziehung des Widerstandes vor dem Schadstoffereignis konnte daher die Erkennung nicht verbessert werden. Definiert man das Signal-Rauschverhältnis als das Verhältnis zwischen Standardabweichung von 20 Widerstandsmeßwerten des MOX-Sensors in Luft mit unter  $0,2\text{ppm}$  CO zur Widerstandsänderung bei einem Schadstoffereignis mit etwa  $3\text{ppm}$  CO, ergibt sich ein Wert von 98. Damit ist keine zusätzliche Filterung, etwa eine Mittelung notwendig. Das Signal-Rauschverhältnis ist damit besser als bei der elektrochemischen Zelle. Hier liegt dieser Wert bei etwa 20.

eingesetztes Verfahren	Datensatz für Training	Verhältnis der CO-Konzentrationen
direkte Vorhersage	16	0,71
direkte Vorhersage	24	0,69
Kalman-Filter	16	0,66
Neuronales Netz	16	0,95
Neuronales Netz	3; 5; 6; 24	0,89

*Tabelle 22 Vergleich der Ergebnisse der Umluftklappensteuerung gemessen als Verhältnis der über die Zeit integrierten CO-Konzentrationen im Innenraum ohne und mit Umluftklappensteuerung. Je kleiner der Wert in Spalte 3, desto größer die Schadstoffverminderung im Innenraum. Details siehe Text.*

Für die Vorhersage mittels Kalman-Filterung wurde die Meßfahrt 16 mit den Meßwerten des MOX-Sensors 1 verwendet. Der vorhergesagte Wert wurde wiederum mit dem tatsächlichen Meßwert verglichen und bei Überschreitung eines Grenzwertes für die Differenz ( $1,4\text{k}\Omega$ ) die Umluftklappe für einen festen Zeitraum (30s) geschlossen. Treten viele Schadstoffereignisse (mehr als etwa 2 pro Minute) auf, resultierte ein schlechteres Ergebnis als für die direkte Vorhersage.

Für die Erkennung mittels neuronalem Netz wurde ein Trainingsdatensatz zusammengestellt bestehend aus Datensätzen mit jeweils fünf zeitlich nacheinanderfolgenden Meßwerten eines Sensors für die Eingabeneuronen und einem symbolischen Zielwert ("Ereigniserkennung"/"Kein Ereignis") für das Ausgabeneuron. Jeder Meßwert ist damit in insgesamt fünf Datensätzen vorhanden. Bei den Datensätzen, die am Beginn eines Schadstoffereignisse

liegen, wurde der Zielwert manuell auf Ereigniserkennung gesetzt. In Abbildung 98 ist ein Ausschnitt aus einer Fahrtmessung gezeigt. Nur bei den hervorgehobenen fünf Datensätzen ist der Zielwert "Ereigniserkennung".

Alle Datenreihen wurden vor Verwendung für Training bzw. Erkennung gemäß den Angaben in Kapitel 3.3.4 offset-korrigiert und bandpaßgefiltert. Mit diesen Daten wurde ein neuronales Netz der Topologie 5-5-3-1 trainiert. Als Testdaten wurden anschließend die Daten der Meßfahrt 16 untersucht. Wurde ein Schadstoffereignis erkannt, wurde wiederum wie bei einer realen Umluftklappensteuerung eine konstante CO-Konzentration für 30s angenommen.

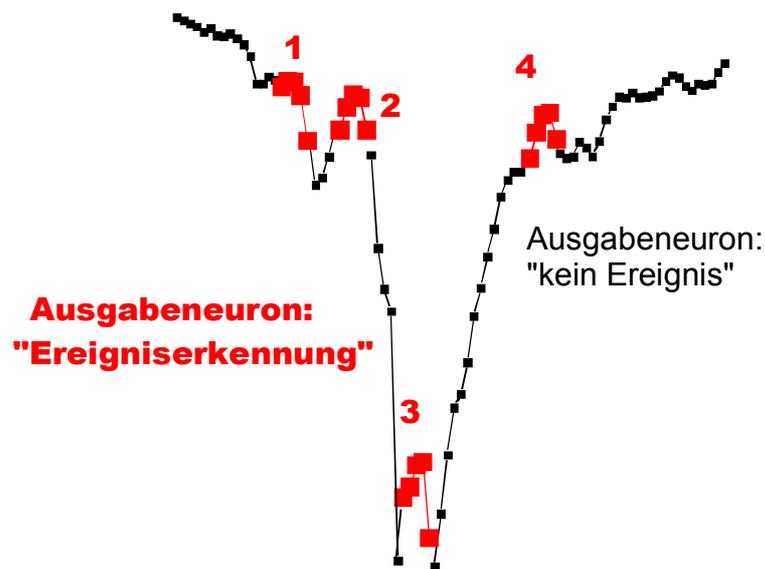


Abbildung 98 Ausschnitt aus dem Datensatz zum Training des neuronalen Netzes. Bei den aus jeweils fünf Meßwerten bestehenden und in der Abbildung hervorgehobenen Datensätzen "1", "2", "3" und "4" wurde beim Training das Ausgabeneuron auf "Ereigniserkennung" gesetzt. Details siehe Text.

Das Programm FAST lieferte mit Abstand die zuverlässigsten Ergebnisse. Es wurden stets mehrere Netze mit zufällig ausgewählten Startgewichten trainiert. Bei FAST ergab sich eine bessere Erkennung von Schadstoffereignissen und auch eine höhere Übereinstimmung der Schadstoffereigniserkennung bei den trainierten Netzen. Das Ergebnis der Schadstoffunterdrückung mit diesem modellfreien überwachten Verfahren reicht bei weitem nicht an die Ergebnisse der direkten Vorhersage heran. Ein Grund dürfte dabei insbesondere der nicht ausreichend große Trainingsdatensatz sein. So ist das Ergebnis der Erkennung bei Verwendung von vier Meßfahrten für den Trainingsdatensatz, die nicht identisch sind mit dem Testdatensatz, besser als bei Verwendung von nur einer Meßfahrt für Trainings- und

Testdatensatz. Bedingt durch die manuelle Erstellung war aber die Größe der Datensätze limitiert.

Über die vorgestellten Datenauswerteverfahren konnte bei den durchgeführten Fahrtmessungen eine Reduktion der aufintegrierten CO-Konzentration im Fahrzeuginnenraum bis zu 34% erreicht werden. Für die Auswertung wurde dabei stets nur ein einzelner Sensor verwendet. Insbesondere kurzzeitig auftretende höhere Schadstoffkonzentrationen konnten deutlich vermindert werden. Der im dichten städtischen Verkehr auftretende Schadstoffuntergrund mit annähernd konstanten Konzentrationen läßt sich über eine automatisierte Umluftklappensteuerung nur wenige Minuten unterdrücken, da auch bei geschlossener Umluftklappe ein Luftaustausch erfolgt.

Die für automobiler Anwendungen entwickelten und insbesondere für die CO-Detektion optimierten Sensoren zeigten anhand der Messungen die Eignung als Sensor für eine Umluftklappensteuerung. Es wurde eine sehr gute Detektion aller bei den Messungen auftretenden Schadstoffereignisse erzielt. Die Sensoren reagierten darüber hinaus sehr viel schneller als die für die Messungen eingesetzte Referenz, so daß bei einer zeitlich besser auflösenden Referenzmessung sogar noch bessere Ergebnisse zu erwarten sein dürften.

Allerdings wurde nur die CO-Konzentration als Parameter für die "Luftqualität" erfaßt. Anhand der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten konnten jedoch keine Verkehrsschadstoffereignisse gefunden werden, die sich nicht auch über die von den MOX-Sensoren erfaßte CO-Konzentration identifizieren ließen. Andere Luftqualitätsbeeinträchtigungen, etwa landwirtschaftliche Gerüche, Kraftstoffemissionen z. B. an Tankstellen, industrielle Abgase und so weiter traten bei den Fahrtmessungen nicht auf und konnten somit auch nicht ausgewertet werden. Diese Ereignisse und die dabei auftretenden Analyten werden aber in der Regel über inzwischen serienmäßig eingebaute Ansaugfilter auf Aktivkohlefilterbasis größtenteils unterdrückt. Aufgrund der schnellen Weiterentwicklung der Ansaugfiltermaterialien, die neben organischen Verbindungen auch viele anorganische Schadstoffe, wie H<sub>2</sub>S, NO und NO<sub>2</sub> /vol 01/, teils erst katalytisch umwandeln und dann absorbieren, ist insbesondere das filtergängige CO für eine Umluftklappensteuerung relevant. Von Interesse ist insbesondere für einen industriellen Einsatz auch der Aufwand für die Datenauswertung. Bereits sehr einfache Datenauswerteverfahren wie die direkte Meßwertvorhersage eines einzelnen Sensors in Verbindung mit einem konstanten Zeitintervall für das Schließen der Umluftklappe lieferten bei den hier durchgeführten Fahrtmessungen eine Verminderung der über die Zeit aufintegrierten CO-Konzentration von etwa 30%. Bei dieser

Methode werden langfristige Drifteffekte des Grundwiderstandes des Sensors ohne weitere Algorithmen fast vollständig unterdrückt. Diese Methode erfordert neben der Meßwerterfassung lediglich einfachste und in jedem Microcontroller zu implementierende Rechenschritte wie Addition, Subtraktion und Vergleich von Meßwerten. Eine zusätzliche einfache Speicherung des Schwellwertes beim Schließen der Umluftklappe für das zeitunabhängige Öffnen bei sinkender CO-Konzentration verspricht noch bessere Ergebnisse. Die Auswertung über einen Kalman-Filter erfordert zwar deutlich höhere Rechenleistung, dafür könnte der Algorithmus mit nur geringen Änderungen z. B. über eine Auswertung der Kovarianzwerte, selbstlernend ausgeführt werden und dann zum einen auf unterschiedliche Verkehrssituationen (Optimierung des Schließverhaltens), aber auch auf eine Alterung des Sensors (und daraus resultierende verminderte Empfindlichkeit) reagieren. Der hier eingesetzte einfache Algorithmus lieferte eine Verminderung der integrierten CO-Konzentration von 34%.

Die neuronalen Netze lieferten nur bei Einsatz eines großen, aus mehreren Fahrtmessungen zusammengesetzten Trainingsdatensatzes ein ausreichendes Ergebnis. Die integrierte CO-Konzentration wurde um 11% vermindert. Alle Datensätze mußten vor Verwendung für Training oder Erkennung offsetkorrigiert und bandpaßgefiltert werden. Eine weitergehende Auswertung, etwa über rekursive zeitabhängige neuronale Netze wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgeführt. Eine Voraussetzung dafür sind entsprechend große Trainingsdatensätze. Unterschiedliche Verkehrssituationen ließen sich so erfassen und die Umluftklappensteuerung entsprechend anpassen. Außerdem könnten unterschiedliche Ereignisse wie Zweitakt-Abgase, Dieselabgase und so weiter (unter Umständen unter Berücksichtigung mehrerer Sensoren) trainiert, erkannt und für eine Optimierung der Umluftklappensteuerung herangezogen werden.

## **5. Zusammenfassung**

### **5.1. Hall-Effekt-Messungen**

Es wurde ein Hall-Effekt-Meßplatz realisiert, der im Gegensatz zu vielen kommerziell erhältlichen Hall-Effekt Meßaufbauten definierte Bedingungen für die Untersuchung von gassensitivem Material zur Verfügung stellt. Insbesondere erlaubt der Aufbau das Einstellen eines Gleichgewichtszustandes der Probe bei der Beaufschlagung mit einem konstanten Strom. Mit diesem Hall-Effekt-Aufbau konnten an mit 0,2% palladiumdotiertem Zinndioxidmaterial Messungen im Temperaturbereich von 150°C bis 350°C durchgeführt werden. Dabei wurden in drei unterschiedlichen Proben abhängig von Gasbeaufschlagung und Temperatur die Leitfähigkeit, die Hall-Beweglichkeit der Ladungsträger und die Ladungsträgerkonzentration bestimmt. Für das untersuchte Material ergab sich eine näherungsweise temperaturunabhängige Hall-Beweglichkeit. Dies läßt auf ein quasi-homogenes Material mit konstanter Absenkung des Fermi-Niveaus ohne Einflüsse von Verarmungsrandschichten schließen. Messungen mit unterschiedlicher Frequenz des Magnetfeldes (0,6Hz und 0,014Hz) lassen auf eine deutliche Abhängigkeit der Ergebnisse der Hall-Effekt-Messungen von der Umlaufgeschwindigkeit schließen. Im Hinblick auf diesen Effekt und die eventuell daraus ableitbare Information über einen Sensorbeitrag und sowie um die Beweglichkeit in ionischen Oberflächenabsorbaten bestimmen zu können, erscheint eine Durchführung von Messungen an Hall-Effekt-Aufbauten interessant, bei denen sich die Modulationsfrequenz des Magnetfeldes in einem weiten Rahmen (mHz bis etwa 1kHz) variieren läßt. Ebenso scheint der Vergleich mit Ergebnissen aus kommerziellen Systemen interessant, die einen derartigen Einfluß vollständig kompensieren.

### **5.2. Mikrostrukturierte Gassensoren**

Das auf diese Weise charakterisierte Material wurde auch für die Entwicklung von mikrostrukturierten Gassensoren verwendet. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit der Universität Neuchâtel hochtemperaturbeständige mikrostrukturierte Substrate mit geringem Leistungsverbrauch (etwa 80mW für 250°C) und hoher Reproduzierbarkeit (Abweichung des Heizerwiderstandes kleiner als 10%) entwickelt, hergestellt und charakterisiert. Für die Charakterisierung wurden stets mehrere Substrate untersucht, um bereits in geringem Umfang statistische Aussagen zu treffen. Die Temperaturbeständigkeit der Substrate liegt bei über 700°C an Luft für das gesamte Substrat (bei externer Heizung in

einem Durchlaufofen) und lokal unter Verwendung des eingebauten Heizers bei über 1000°C und ist damit für alle notwendigen Temperprozesse der in Frage kommenden Beschichtungsmaterialien ausreichend. Die elektrischen Eigenschaften in geheiztem Zustand lassen bei Isolationswiderständen größer als 100MΩ auch niedrigleitfähige Beschichtungen zu. Die Substrate wurden mit dem in den Hall-Messungen charakterisierten, nanokristallinen sensitiven Material zu Sensoren weiterverarbeitet. Dabei wurde ein Beschichtungsverfahren verwendet, das eine hohe Reproduzierbarkeit der Beschichtung (in allen Dimensionen etwa 5% Standardabweichung) und der elektrischen Eigenschaften der Sensoren (Abweichung des Grundwiderstandes geringer als 15%) lieferte. Die Reproduzierbarkeit des Sensorsignals von Sensor zu Sensor ist besser als 5%. Über die Auswahl geeigneter Beschichtungsmaterialien konnte eine gute Haftung der Beschichtung auf der Membran auch bei hohen Temperaturbelastungen bis zu 600°C erreicht werden. Das Sensorsignal als Verhältnis des Sensorwiderstandes in synth. Luft zum Sensorwiderstand in Kohlenmonoxid liegt für die Sensoren bei etwa 4,0 bei 30ppm und ist in weiten Bereichen (30 bis 70% rel. Feuchte) annähernd unabhängig von Feuchteinfluß. Die verwendeten Sensoren zeigten in der Anwendung im Straßenverkehr eine Lebensdauer von mehreren Monaten ohne merkliche Alterung. Die hohe Beständigkeit gegenüber thermischer Modulation (25000 Zyklen von 25°C auf 550°C) erlaubt den hier nicht durchgeführten Einsatz eines Sensors unter verschiedenen Betriebsbedingungen und bietet damit einen wesentlich höheren Informationsgehalt als die Messung eines einzelnen Sensors unter konstanten Bedingungen.

### **5.3. Einsatz der Sensoren zur Lüfterklappensteuerung**

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, mit sensitivem Zinndioxidmaterial beschichteten Sensoren wurden zusammen mit anderen chemischen Gassensoren für Luftqualitäts- und Luftschadstoffmessungen im Straßenverkehr eingesetzt. Es wurden zwei Demonstratoren für den mobilen Einsatz als Datenlogger aufgebaut. Mit diesen Aufbauten wurde eine zumindest für viele Straßenverkehrssituationen im Stadtverkehr statistisch relevante Datenmenge (26 Meßfahrten von jeweils etwa 25min Dauer) erhoben. Bei allen Meßfahrten wurden die Verkehrssituation sowie humansensorische Eindrücke des Fahrers über Videoaufzeichnung festgehalten. Diese erlaubt auch eine direkte Zuordnung der Messung zum Ort der Messung. Die QMB-Sensoren zeigten bei allen vier verwendeten Beschichtungsmaterialien kein verwertbares Signal für eine Umluftklappensteuerung. Bei den Fahrtmessungen trat keine mit diesen Sensoren meßbare Konzentration von geeigneten Analyten (z. B. Kraftstoffdämpfe an

Tankstellen) auf. Die minimal nachweisbaren Konzentrationen waren zudem durch die Feuchtequempfindlichkeit dieser Sensoren begrenzt. Die MOS-FET-Sensoren konnten nur als Einzelstücke und für eine kurze Zeit eingesetzt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten MOX-Sensoren lieferten bedingt durch ihre hohe Empfindlichkeit auf Kohlenmonoxid ein für Umluftklappensteuerungen ausgezeichnet einsetzbares Signal. Die in den Meßfahrten aufgetretenen Schadstoffereignisse (Auftreten von Emissionen für einen begrenzten Zeitraum von maximal 1min) ließen sich alle über die MOX-Sensoren erfassen. Die Messung von über einen längeren Zeitraum auftretenden Schadstoffkonzentrationen oder von absoluten Werten für die Schadstoffkonzentration wurde durch das Driftverhalten der MOX Sensoren limitiert. Zur Erfassung auch dieser Parameter wurden elektrochemische Zellen eingesetzt. Die Schadstoffkonzentration bei den Meßfahrten teilte sich in einen von der mittleren lokalen Verkehrssituation abhängigen Untergrund in einem Bereich von 0 bis 5ppm und kurzen in der Regel aus einzelnen Verkehrsereignissen resultierenden Spitzen bis zu 30ppm. Die Vermeidung von Belastungen durch Schadstoffspitzen wurde als Ziel bei der Entwicklung und beim Test eines Algorithmus für die Umluftklappensteuerung definiert. Für die MOX-Sensoren wurden optimale Betriebsbedingungen bestimmt, die es erlauben, unter Einsatz von nur einem MOX-Sensor und einem sehr einfachen, auch für kostengünstige Microcontrollerlösungen geeigneten Algorithmus eine Umluftklappensteuerung durchzuführen. Über den Vergleich zwischen einem aus früheren Meßwerten vorhergesagten und dem aktuell gemessenen Wert eines Sensors und unter Verwendung einer konstanten Schließzeit ließ sich eine fast vollständige Unterdrückung von Schadstoffspitzenwerten erreichen. Die über die Zeit integrierte Kohlenmonoxidgesamtbelastung im Fahrzeuginnenraum bei einer Testfahrt konnte um 30% gesenkt werden. Unter Verwendung eines Kalman-Filters für die Vorhersage von Sensorwerten konnte dieser Wert auf 34% verbessert werden. Weitere Auswerteverfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit nur in geringem Umfang wegen der begrenzten Eignung für ein kostengünstiges System getestet. Im Hinblick auf Anforderungen wie etwa eine automatische Erkennung von unterschiedlichen Verkehrssituationen (Autobahnfahrt, stockender Verkehr, Stau) und eine daraus resultierende dynamische Optimierung der Steuerung bietet sich der Einsatz komplexerer Verfahren für die Datenauswertung z. B. von zeitabhängigen neuronalen Netzen, auch unter Ausnutzung mehrerer Sensoren als Eingangsvariablen an.

## 6. Literaturverzeichnis

- /abb 00/ Firmeninformationen zu Temperaturwiderständen „Sensycon“, Fa. ABB Automation Products, Alzenau, <http://www.sensycon.de>
- /ade 98/ Datenblatt zum AD9696 der Firma Analog Devices, RS Data Library Art. Nr. 184-0922, RS-Components, Mörfelden, 1998
- /adv 96/ Handbuch zur PCL812PG Lab Card, Fa. Advantech, Taiwan
- /agi 97/ Handbuch zum Digitalmultimeter hp 971a, Fa. Agilent, Palo Alto, USA
- /ala 99/ Handbuch zur Software AlanySIS3.0, Fa. Soft Imaging System, Münster
- /amb 71/ V. Ambeogkar, B. I. Halperin and J.S. Langer, Hopping conductivity in disordered systems, Phys Rev. B4, 2612 ff, 1971
- /ana 00/ Datenblatt zum programmierbaren Instrumentenverstärker AD620, Fa. Analog Devices, <http://www.analog.com>
- /arm 96/ H.-U. Armbruster, SnO<sub>2</sub>-Halbleitersensoren: Parameterisierung und Modellierung von Temper- und Filtereinflüssen, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1996
- /asf 97/ ASF Thomas Membranpumpe Typ 500 206 73, Fa. ASF Thomas, Puchheim
- /ast 98/ S. Astié, A. M. Gue, E. Scheid, L. Lescouzeres and A. Cassagnes, Optimization of an integrated SnO<sub>2</sub> gas sensor using a FEM simulator , Sensors and Actuators A 69, 205-211, 1998
- /bae 82/ W. Bär, Simulation kontinuierlicher technischer Systeme-analoge, digitale und hybride Simulation in der Regelungstechnik, Verlag Universitätsbund Erlangen-Nürnberg e.V. , Erlangen, 1982
- /bal 84/ A. V. Balakrishan, Kalman filtering theory, Springer-Verlag, Heidelberg, 1984
- /ban 87/ R. Banerjee and D. Das, Properties of Tin oxide films prepared by reactive electron beam evaporation, Thin Solid Films 149, 291ff, 1987
- /bar 93/ N. Barsan and R. Ionescu, The mechanism of the interaction between CO and an SnO<sub>2</sub> surface: the role of water vapour, Sens. Actuators B 12, 71ff, 1993
- /bau 99/ S. Bauer, M. Berekovic, A. Hutter, J. Kneip, T. Mlasko, B. Schmale and J. Vollmer, The MPEG-4 multimedia coding standard: Algorithms, architectures and applications, Journal of VLSI Signal Processing Systems 23, 7ff, 1999
- /bed 79/ D. Bednarczyk and J. Bednarczyk, The Hall and drift mobility in thin polycrystalline semiconductor films, Thin Solid Films 59, 279ff, 1979

- /bod 97/ K. Bodenhöfer, Chirale Erkennung mit Schwingquarzsensoren, Dissertation, Medien-Verlag-Köhler, Tübingen, 1997
- /bor 92/ Handbücher zu Borland Pascal 7.0, Fa. Borland, Langen, 1992
- /bri 00/ D. Briand, Dissertation, Universität Neuchâtel, Schweiz (in Vorbereitung)
- /bri 01/ D. Briand et al., "Thermal Optimisation of Micro-Hotplates having a Silicon Island for Gas Sensing Applications", submitted to Journal of Microengineering and Micromechanics
- /bri 95/ E. O. Brigham, FFT Schnelle Fourier Transformation, Oldenbourg Verlag, München, 1995
- /bri 99/ D. Briand, M. A. Gretillat, B. van der Schoot and N. F. de Rooij, Thermal Management of Micro-Hotplates using MEMCAD as Simulation Tool, Proc. of 3rd Int. Conf. on Modelling and Simulation of Microsystems, San-Diego, California, U.S.A., March 2000, 640-643
- /bro 92/ R. G. Brown, Introduction to random signals and applied Kalman filtering, Wiley-Verlag, New York, 1992
- /bru 91/ J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment and A. Messad, Correlation between structural and electrical properties of sprayed tin oxide films with and without fluorine doping, Thin Solid Films 197, 129ff, 1991
- /bub 68/ R. H. Bube, Interpretation of Hall and photo-Hall effects in inhomogeneous materials, Appl. Phys. Lett. 13, 136ff, 1968
- /bue 98/ 10MHz Quarze im HC-49 Gehäuse, Fa. Bürklin Elektronik, München
- /bur 00/ Datenblätter zum PGA203, Fa. Burr-Brown, <http://www.burr-brown.com>
- /bur 96/ Datenbuch Linear Products 1996/1997, Fa. Burr-Brown, Tucson, USA, 1996
- /bur 96/ Linear Products 1996/1997, Datenbuch, Fa. Burr-Brown, Tucson, USA, 1996
- /but 98/ T. Butz, Fouriertransformation für Fußgänger, Teubner Verlag, Stuttgart, 1998
- /car 91/ M.C. Carotta, C. Dallara, G. Martinelli, L. Passari and A. Camanzi, CH<sub>4</sub> thick-film gas sensors: characterization method and theoretical explanation, Sens. Actuators B 3, 191ff, 1991
- /cco 98/ Handbuch und Programmierhandbuch zur Microcontroller-Einheit C-Control Basic M-unit, Fa. Conrad, Hirschau
- /cec 95/ Brite EuRam III Projekt Nr. BE95-1910, „Electronic Chemical maging for Automotive Applications (CIA)“
- /cen 80/ Werksunterlagen zum Durchlaufofen Centronic DO1600-60-DS der Firma Centrotherm, Blaubeuren

- /cer 97/ Werksunterlagen der Firma CeramTec, Marktredwitz
- /cha 73/ D. C. Champeney, Fourier transforms and their physical applications, Academic Press, London, 1973
- /che 99/ Datenblatt zum elektrisch leitfähigen Kleber CW2200BLK der Firma Chemtronics, Kennesaw, USA
- /chu 87/ P. Chu, S. Niki, J.W. Roach and H.H. Wieder, Simple, Inexpensive Double AC Hall Measurement System for Routine Semiconductor Characterization, Rev. Sci. Instrum. 58, 1764 ff, 1987
- /chu 99/ C. K. Chui, Kalman filtering with real-time applications, Springer-Verlag, Heidelberg, 1999
- /coo 65/ J. W. Cooley and J. W. Tukey, An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series, Mathematics of Computation 19, 297ff, 1965
- /crc 98/ Gebrauchsanweisung zum Transparentlack der Fa. CRC Industries, Iffezheim
- /cre 97/ Handbuch zum Sputter-Coater Typ 108 Auto der Fa. Cressington, Watford, GB
- /cre 98/ Handbuch zum Quarz Schichtdickenmonitor, Typ Mtm 10, Fa Cressington, Watford, GB
- /cxu 91/ C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, Promotion of Tin Dioxide Gas Sensor by Aluminum Doping, Talanta 38, 1169ff, 1991
- /dem 92/ V. Demarne, A. Grisel, R. Sanjines, D. Rosenfeld and F. Levy, Electrical transport properties of thin polycrystalline SnO<sub>2</sub> film sensors, Sens. Actuators B 7, 704ff, 1992
- /dis 94/ Handbuch zur Wafersäge DAD 321, Firma Disco, München
- /dmm 38/ Handbuch zum Digitalmultimeter M-3850D, Fa. Conrad Electronic, Hirschau
- /dos 50/ Handbuch zum Betriebssystem DOS 5.0, Fa. Microsoft, Unterschleißheim
- /eas 97/ INCO-COPERNICUS Projekt "EASTGAS", IC15CT96-0803, mit den Projektpartnern "Institute National de Cercetare si Dezvoltare pt. Fizica Materialelor", Bukarest, "Avangard Microsensor", St. Petersburg und "Scientific and Research Institute of Physical and Chemical Problems", Minsk
- /eha 96/ Werksunterlagen zu elektrochemischen Zellen der Baureihe CO5.1 und ND2.1, Firma Endress+Hauser Gastec, Gerlingen
- /emi 00/ S. Emiroglu, Infrarotspektroskopische Untersuchungen an SnO<sub>2</sub>-Pulvern und an Gassensoren, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 2000
- /eve 99/ H. Evers and G. Kasties (Hrsg.), Kompendium der Verkehrstelematik, TÜV Verlag, Köln, 1998

- /exp 00/ <http://www.expo2000.de>, Teilprojekt Info-Regio,  
[http://expo05.expo2000.de/cgi/db4web\\_c/ibis/pro/docs/pro\\_basis.mth?spr\\_id=2&filter\\_id=2&wp\\_id=300248/](http://expo05.expo2000.de/cgi/db4web_c/ibis/pro/docs/pro_basis.mth?spr_id=2&filter_id=2&wp_id=300248/)
- /fas 96/ Handbuch zu "FORWISS Artificial Neural Network Simulation Toolbox",  
Version 2.2.0, M. Arras, K. Mohraz, Erlangen, 1996
- /fie 98/ Private Mitteilung Christopher Fietzek, 1998
- /fig 99/ Datenblatt zum Sensor TGS 6040, Figaro Engineering Inc., Japan
- /fli 95/ W. Fliegel, Korngefüge, elektrische und gassensitive Eigenschaften von  
dotiertem Zinndioxid, Dissertation, Universität Dresden, 1995
- /flu 91/ Handbuch zum Digitalen Temperaturmeßgerät Fluke 51
- /flu 99/ Lösungsmittel der Reinheit p.a., Fa. Fluka, Buchs, CH
- /foe 92/ O.Fölliger, Regelungstechnik:Einführung in die Methoden und ihre  
Anwendung, Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1992
- /fra 01/ M. Frank, Multi-Sensor Systems for VOC: Recalibration and Coating  
Procedures, Dissertation, Universität Tübingen, 2000
- /gar 99/ J. W. Gardner und P.N. Bartlett, Electronic Noses - Principles and  
Applications, Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, 1999
- /giu 95/ M. Di Giulio, G. Micocci, R. Rella, P. Siciliano and A. Tepore, Properties of  
reactively sputtered tin oxide films as CO gas sensors, Sens. Actuators B 23,  
193ff, 1995
- /god 90/ Produktinformationen zum Ni- und Cr-Ni-Draht der Firma Goodfellow GmbH,  
Bad Nauheim
- /god 99/ Produktinformationen zum Edelstahldraht 0.25mm, Goodfellow GmbH, Bad  
Nauheim
- /goe 91/ W. Göpel, J. Hesse and J. N. Zemel (Hrsg.), Sensors A Comprehensive Survey,  
Vol. 2: Chemical and Biochemical Sensors, Part I, VCH Verlag, Weinheim,  
1991
- /gol 58/ E. Goldin and H.J. Juretschke, Hall effect and resistivity of porous copper,  
Trans. Metall. Soc. 212, 357ff, 1958
- /gui 93/ F. J. Gutierrez, L. Ares, J. I. Robla, J. M. Getino, M. C. Horillo, I. Sayago and  
J. A. de Agapito, Hall coefficient measurements for SnO<sub>2</sub> doped sensors as a  
function of temperature and atmosphere, Sens Actuators B 15-16, 98ff, 1993
- /hal 79/ E.H. Hall, On a new action of the magnet on electric current, Am J. Math. 2  
287- 292, 1879

- /har 91/ R. Harloff, Über die Herstellung von epitaktischen SnO<sub>2</sub> Schichten auf Saphir und ihre Eigenschaften, Dissertation, Universität Erlangen, 1991
- /har 98/ Datenblätter zur Spannungspumpe ICL7660, Fa. Harris, <http://www.harris.com>
- /hei 96/ A. Heilig, Kenngröße von SnO<sub>2</sub>-Halbleitersensoren bei nichtstationärem Betrieb, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1996
- /hei 99/ A. Heilig, Selektivitätssteigerung von SnO<sub>2</sub>-Gassensoren, Dissertation, Universität Tübingen, 1999
- /hel 72/ J. Heleskivi and T. Salo, On the Hall voltage in an inhomogeneous material, J. Appl. Phys. 43, 740ff, 1972
- /her 00/ T. Hermle, Dissertation, in Vorbereitung, Universität Tübingen
- /her 98/ M. Herold, Datenkonvertierprogramm zum Tencor  $\alpha$ -stepper (private Mitteilung)
- /hgt 21/ Datenblätter zum Magnetfeldsensor HGT2100 (Hersteller Lake Shore Cryotronics), Fa. Cryophysics, Darmstadt
- /hhi 00/ Informationen des Heinrich-Hertz-Instituts für Nachrichtentechnik, Berlin, <http://wwwam.hhi.de/mpeg-video/>
- /hie 96/ A. Hierlemann, Massensensitive Detektion flüchtiger organischer Substanzen mit modifizierten Polysiloxanen, Dissertation, Medien-Verlag Köhler, Tübingen, 1996
- /hon 95/ Datenblatt zum Flußsensor AWM2300V, Meßbereich -1 bis +1 slm (Massenfluß), Fa. Honeywell, Freeport, USA
- /hor 94/ M. C. Horrillo, J. Gutierrez, L. Ares, J. I. Robla, I Sayago, J. Getino and J. A. Agapito, Hall effect measurements to calculate the conduction control in semiconductor films of SnO<sub>2</sub>, Sens Actuators A 41-42, 619ff, 1994
- /hpe 36/ Handbuch zum Netzteil hp3610a, Fa. Agilent, Palo Alto, USA
- /hpe 53/ Handbuch zum Frequenzzähler hp5334B, Fa. Hewlett-packard, Palo Alto, USA
- /hue 95/ PCPMS der Firma Hüls, Petrarch, USA
- /hyb 94/ Handbuch zum Wedge-Wedge Bonder 572A, Fa. Hybond, Escondido, USA
- /inp 94/ Handbücher zu Borland Pascal 7, Fa. Borland, Langen, <http://www.inprise.com/pascal>
- /ipp 91/ M. Ippommatsu, H. Ohnishi, H. Sasaki, T. Matsumoto, Study on the sensing mechanism of tin oxide flammable gas sensors using the Hall effect, J. Appl. Phys. 69, 8368ff, 1991
- /jan 89/ J. Janata, Principles of chemical sensors, Plenum Press, New York, USA, 1989

- /jar 76/ Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, Physical Properties of SnO<sub>2</sub> Materials II. Electrical Properties, J. Electrochem. Soc. 123, 299ff, 1976
- /jul 95/ S. J. Julier, J. Uhlmann and H. Durrant-Whyte, A new approach for filtering nonlinear systems, Proceedings of the American Control Conference, Seattle, 1628ff, 1995
- /kap 00/ J. Kappler, private Mitteilung
- /kap 97/ J. Kappler, Herstellung von Halbleitersensoren durch Sol-Gel Technologie auf Dickschichtbasis, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1997
- /kap 98/ J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, A. Dieguez, J. L. Alay, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante and W. Göpel, Correlation between XPS, Raman and TEM Measurements and the Gas Sensitivity of Pt and Pd Doped SnO<sub>2</sub> Based Gas Sensors, Fres. Journal Analyt. Chem. 361 110ff, 1998
- /kap 99/ J. Kappler, Optimisation of SnO<sub>2</sub> Sensors, Resistance and Work Functions Measurements, Dissertation, Universität Tübingen, 2001
- /kei 20/ Handbuch zum Keithley 2000 Digitalmultimeter, Fa. Keithley, Cleveland, USA
- /kei 61/ Handbuch zum Elektrometer Typ 617, Keithley, Cleveland, USA
- /kir 78/ S. Kirkpatrick, Percolation and conduction, Rev. Mod. Phys. 45, 574ff, 1973
- /kni 15/ Handbuch zum DC-Calibrator J 152, FA Knick, Berlin
- /koe 99/ „Elektronische Mikronase“, Körber Preis für die europäische Wissenschaft 1998, Körberstiftung, Hamburg
- /koj 88/ M. Kojima, H. Kato, A. Imai and A. Yoshida, Electronic conduction of tin oxide films prepared by chemical vapor deposition, J. Appl. Phys 64, 640ff, 1988
- /kra 95/ A. Krauß, U. Weimar and W. Göpel, Impedanzspektroskopie an Halbleitersensoren, Technisches Messen 62, 260ff, 1995
- /kra 96/ A. Krauß, Herstellung und Dünnschicht-SnO<sub>2</sub>-Halbleitersensoren und Vermessung in einem Multisensorsystem, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1996
- /kra 99/ A. Krauß U. Weimar and W. Göpel, LabView for sensor data acquisition, Trends in Analytical Chemistry 18, 312ff, 1999
- /ksu 80/ K. S. Fu (Ed.), Digital Pattern Recognition, Springer-Verlag, Berlin, 1980
- /kui 70/ M. Kuisl and F. Wilhelm, Untersuchungen an Zinndioxidschichten, Surf. Sci. 22, 253ff, 1970

- /lab 95/ Handbücher zum Programmpaket LabView4.0.1, Fa. National Instruments, Austin, USA
- /lak 95/ Firmenunterlagen „Magnetic Measurement and Electronic Transport Measurement System“, Fa. Lake Shore, Westerville, USA
- /lea 06/ Handbuch zum Universal-PIC-Programmiergerät Leaper 06, Fa. Leap, Taiwan
- /lin 00/ Datenblätter der Firma Linear Technologies, Milpitas, USA, <http://www.linear.com>
- /lip 71/ K. Lipskis, A. Sakalas and J. Viscakas, On the interpretation of Hall and thermoelectric effects in polycrystalline films, Phys. Stat. Solidi a4, K217ff, 1971
- /lun 91/ J. Lundström, Field Effect Gas Sensors, Kap. 10.3 in /goe 91/
- /mag 99/ Magnetic Solutions LTD., Trinity College, Dublin 2, Ireland
- /man 64/ R. G. Mankarious, Hall mobility measurements on CdS films, Solid St. Electron 7, 702ff, 1964
- /mar 94/ C. Marven and G. Ewers , A simple approach to Digital Signal Processing, Fa. Texas Instruments, ISBN 0-904047-00-8, 1994
- /mas 90/ C.H. Mastrangelo, Y. C. Tai and R. S. Muller, Thermophysical properties of low-residual stress, silicon rich, LPCVD Silicon Nitride films, Sensors and Actuators A, 21-23, 856-860, 1990
- /mat 74/ M. G. Mathew and K. S. Mendelson, Hall effect in the „composite sphere“ material, J. Appl. Phys. 45, 4370 ff, 1974
- /mat 99/ Handbücher und Online-Hilfe zum Programmpaket MatLab 5.3, Fa Mathworks, Natick, USA, <http://www.mathworks.com>
- /mau 99/ Handbuch zur Infrarotkamera KTR 1105-1 und Elektronik AE 1010, Fa. Maurer, Kohlberg
- /max 00/ Datenblätter zu Produkten der Firma Maxim, <http://www.maxim-ic.com>
- /mei 99/ H. Meixner, Innovationen für eine verbesserte Mobilität - ein Blick in die Zukunft, Eröffnungsvortrag , 4. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, 1999
- /mem 96/ Handbuch zum Laborofen UE300, Fa. Memmert, Schwabach
- /mem 98/ Mechanical-Electro-Thermal Modul (MemEThem) zum Softwarepaket „MEMCAD“ der Firma Microcosm Technologies, Cambridge, USA, <http://www.memcad.com>
- /mer 00/ Werksinformationen der Firma Daimler Chrysler, <http://mbks2.mercedes-benz.com/mbksonline/d/default.htm>

- /mes 00/ Produktinformationen der Fa. Messer Griesheim, Dillingen und  
<http://www.spezialgase.de>
- /mic 00/ Users Guide zur Entwicklungsumgebung MPLAB, Microchip Technology,  
Chandler, USA, 2000, [www.microchip.com](http://www.microchip.com)
- /mic 95/ Firmeninformationen der Firma Microsoft zum \*.avi Dateiformat,  
[http://msdn.microsoft.com/library/ddkdoc/win95ddk/mmedia\\_4ylv.htm](http://msdn.microsoft.com/library/ddkdoc/win95ddk/mmedia_4ylv.htm)
- /mic 98/ Telefonische Mitteilung auf Anfrage bei Fa. Microcal, Northhampton, USA,
- /mic 99/ Datenblätter zum 16F84, Fa. Microchip Technology, Chandler, USA, 1999,  
<http://www.microchip.com>
- /mik 90/ Handbuch zum halbautomatischen Siebdrucker Microtronic II der Firma  
EKRA, Eduard Kraft, Kirchheim
- /mil 96/ Handbuch zum Reinstwasseraufbereitungsgerät Milli-Q plus 185, Fa.  
Millipore, Eschborn
- /mot 00/ Datenblätter zur Microcontrollerfamilie 68hc05, Fa. Motorola, Austin, USA,  
<http://www.motorola.com>
- /mot 05/ Technical data book 68hc05-Series, Ref. No. MC68HC05BGID, Fa. Motorola,  
Austin, USA
- /mue 99/ Müller Feindraht, Thalwil, CH
- /mur 00/ K. Murphy, Kalman filter toolbox 1998 in der Version vom 23.04.2000,  
<http://www.cs.berkeley.edu/~murphyk/Bayes/kalman.html>
- /mys 00/ Back Propagation Neural Network 1.5, Mysoft, <http://botero.webjump.com>
- /nar 94/ Handbuch zum ölhydraulischen Micromanipulator Narishige MMO-202N und  
M-152, Fa. Science Products, Hofheim
- /nar 95/ Handbuch zum Microinjektor Narishige IM 300, Fa. Science Products,  
Hofheim
- /nas 70/ R. D. Nasby and R. D. Thompson, Hall effect in Lithium-Ammonia solutions,  
J. Chem. Phys. 53, 109ff, 1970
- /nat 00/ Datenblätter der Firma National Semiconductor, <http://www.national.com>
- /nat 96/ Handbuch zur PCMCIA Meßkarte DAQ1200, Fa. National Instruments ,  
Austin, USA
- /nat 97/ Handbuch zur Treiberbibliothek „Ni-DAQ“, Fa. National Instruments, Austin,  
USA
- /nue 84/ D. Nährmann, Werkbuch Elektronik, Franzis Verlag, München, 1984

- /oga 82/ H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe, Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films, J. Appl. Phys. 53, 4448ff, 1982
- /oly 99/ Handbuch zum Mikroskop BX60, Fa. Olympus, Tokyo, Japan
- /ori 97/ Handbücher und Online-Hilfe zum Programmpaket Origin 5.0, Fa. Microcal, Northhampton, USA, <http://www.microcal.com>
- /ort 80/ J. W. Orton and M. J. Powell, The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors, Rep. Prog. Phys. 43, 81ff, 1980
- /pau 58/ L. J. van der Pauw, Messung des elektrischen Widerstandes und des Hallkoeffizienten an Scheibchen beliebiger Form, Philips Tech. Rundsch. 20, 230ff, 1958
- /pcm 00/ Informationen der Personal Computer Memory Card Interface Association, <http://www.pc-card.com>
- /pop 93/ R. S. Popovics, Hall Effect Devices, Adam Hilger, New York, 1991
- /pos 93/ Anleitung zum Steuerprogramm "POSEIDON", Stefan Vaihinger, Institut für Physikalische Chemie, Universität Tübingen, 1989-1993
- /pow 80/ M. J. Powell, Computer simulated random packing of spheres, Powder Technol. 25, 45ff, 1980
- /pra 99/ Technisches Handbuch und Produktinformationen Spezialgase und Gasgemische, Praxair Spezialgase Biebesheim
- /pri 52/ Handbuch zum Lock-In Verstärker 5210 der Firma EG&G Ortec-Princeton Applied Research, München
- /qua 97/ Unterlagen zum „Physical Property Measurement System“, Fa. Quantum Design, San Diego, USA
- /ren 86/ P. Rennert H. Schmiedel and C. Weißmantel (Hrsg.), Enzyklopädie Physik, Verlag Bibliographisches Institut, Leipzig, 1986
- /rit 98/ Vario Modul Tischgehäuse mit Einschüben Ripac und Teilfrontplatten mit Kartenhalter nach DIN 41494, Fa. Rittal, Herborn
- /roh 70/ Netzteil, Typ NGR 10, Fa. Rohde und Schwarz, München
- /ros 91/ G. Rosenbaum, R. Schölles, Turbo-Pascal, Data Becker Verlag, Düsseldorf, 1991
- /rot 99/ Glaskapillaren Nr. 0771.1, Fa. Roth Labortechnik, Karlsruhe
- /rst 99/ Datenblatt zu „Tin Plating Crystals“, Fa. RS-Components, Mörfelden-Walldorf
- /rug 83/ I. Ruge, Halbleiter-Technologie, Springer-Verlag, Berlin, 1984

- /run 00/ PYTHIA Neural Network Designer, Fa Runtime Software, Carson City, USA, 2000 <http://runtime.org>
- /ruy 85/ P. A. Ruymgaart, Mathematics of Kalman-Bucy filtering. Springer-Verlag, Berlin, 1985
- /san 90/ R. Sanjines, V. Demarne and F. Levy, Hall Effect Measurements in SnO<sub>x</sub> Film Sensors Exposed to Reducing and Oxidizing Gases, Thin Solid Films 193/194, 935ff, 1990
- /sch 87/ K. D. Schierbaum, Elektrische und spektroskopische Untersuchungen an Dünnschicht-SnO<sub>2</sub>-Gassensoren, Dissertation, Universität Tübingen, 1987
- /sch 94/ K.D. Schierbaum, Edelmetall/Metalloxid-Grenzflächen von heterogenen Katalysatoren und elektronischen Bauelementen: Die Modellsysteme Pt/TiO<sub>2</sub> (110) und Pd/SnO<sub>2</sub> (110), Habilitationsschrift, Universität Tübingen, 1994
- /sch 95/ Seminarbericht zum "Seminar Multimedia WS 94/95", Universität Karlsruhe, Inst. für Betriebs- und Dialogsysteme, Prof. Dr. A. Schmitt
- /sch 96/ Hochleistungsnetzfilter mit Überspannungsschutz, Typ FN3227, 50dB Durchlaßdämpfung, Fa. Schaffner, Luterbach, CH
- /sch 97/ Unterlagen zu Elektromagnetsystemen mit 4-Quadranten Niederspannungsnetzteilansteuerung der Firma Schüler Magnetik, Dortmund
- /sch 98/ M. Schweizer-Berberich, Gas Sensors Based on Stannic Oxide, Dissertation, Shaker Verlag, Aachen, 1998
- /sch 99/ M. Schweizer-Berberich, S. Strathmann, U. Weimar, R. Sharma, A. Seube, A. Peyre-Lavigne and W. Göpel, Strategies to avoid VOC Cross-Sensitivities of SnO<sub>2</sub>-based CO Sensors, Sensors and Actuators B 58, p. 318-324, 1999
- /sen 97/ Werksunterlagen zum transversalen Hall-Sensor Typ AMR-3B-10B25-02 der Firma Sentron AG, Zug, Schweiz
- /sgs 94/ Datenblätter der Firma SGS Thomson, <http://www.st.com>
- /sib 96/ J.M. Sibigtroth, Motorola 68HC05 Family-Understanding Small Microcontrollers (ID:M68HC05TBID), Motorola, Austin, USA
- /sie 90/ Datenblätter zum Transistor BFS20 der Firma Siemens, München
- /sig 96/ Lösungsmittel mit 99,95% Reinheit, Fa. Sigma Aldrich, Steinheim
- /sig 98/ Ethylcellulose der Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen
- /sin 00/ Martin Sinner, private Mitteilung, Januar 2000

- /sta 00/ Amtlicher Stadtplan Tübingen, Maßstab 1:12500, Hrsg: Stadtvermessungsamt Tübingen, Tübingen
- /stj 90/ B. Stjerna, C. G. Granqvist, A. Seidel and L. Hägström, Characterisation of rf-sputtered SnOx thin films by electron microscopy, Hall effect measurement, and Mössbauer spectrometry, J. Appl. Phys. 68, 6241ff, 1990
- /sue 99/ Handbuch zum Nadelprober PM5, Firma Karl Süss, Dresden
- /sum 65/ R. Summit and N. F. Borelli, Infrared absorption in single crystal stannic oxide, J. Phys. Chem. Solids 26, 921ff, 1965
- /tek 38/ Handbuch zum digitalen Speicheroszilloskop Tektroniks TDS380, Fa Tektroniks, Beaverton, USA
- /ten 95/ Handbuch zum Oberflächenprofiler „Alpha-Step 500“, Fa. Tencor, Mountain View, USA
- /ten 96/ Handbuch zum „Thin Film Measurement System“ Tencor FLX, Fa. Tencor, Mountain View, USA
- /tes 94/ Feuchte- und Temperaturmeßgerät Typ Testo 601, Fa. Testo, Lenzkirch
- /the 96/ Thermoelement Typ TK1 10/50/NN, Fa. Thermocoax, Nanterre, F
- /the 97/ PEUT der Firma Thermedics, Woburn, USA
- /tie 99/ U. Tietze, C. Schenk, Halbleiterschaltungstechnik, Springer Verlag, Berlin, 1999
- /tin 00/ Datenblätter zum Operationsverstärker ti27, Fa. Texas-Instruments, Dallas, USA, <http://www.texas-instruments.com>
- /tin 96/ Handbuch zum TMS320C5x Digital Signal Processing Starter Kit, Fa. Texas Instruments, Dallas, USA, 1995
- /tit 97/ WANND Programmpaket, M. Titchmarsh, Thirsk, GB, 1997
- /tos 96/ Laptop Typ 460 CDT, Fa. Toshiba, Neuss
- /tra 98/ Spannungswandler TEN-Serie 3 Watt Typ TEN3-1210, Firma Traco, Zürich, Schweiz
- /tra 99/ Schaltnetzteil ESP-Serie 36 Watt Typ ESP 36-U-12S, Firma Traco, Zürich, Schweiz
- /uba 98/ <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/luftverschmutzung-durch-kfz.htm>
- /ubm 97/ Handbuch zum Optical Profiling System Microfocus, Fa. UBM, Ettlingen
- /uen 88/ T. M. Uen, K. F. Huang, M. S. Chen and Y. S. Gou, Preparation and characterization of some tin oxide films, Thin Solid Films 158, 69 ff, 1988

- /uwa 99/ Technischen Regeln für Gefahrstoffe, TRGS 900 - Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz, Ausgabe Oktober 1996, Quelle: <http://www.umwelt-online.de/>
- /vac 00/ Produktinformationen zu Mumetall, Fa. Vacuumschmelze Hanau, Hanau
- /vai 92/ S. Vaihinger, Mehrkomponentenanalyse durch zeitabhängige Signale chemischer Gassensoren, Dissertation, Uni Tübingen, 1992
- /vas 90/ V. Vasu and A. Subrahmanyam, Electrical and optical properties of pyrolytically sprayed SnO<sub>2</sub> films-dependence on substrate temperature and substrate-nozzle distance, Thin Solid Films 189, 217 ff, 1990
- /vas 91/ V. Vasu and A. Subrahmanyam, Electrical and optical properties of sprayed SnO<sub>2</sub> films: dependence on the oxidizing agent in the starting material, Thin Solid Films 193/194, 973ff, 1990
- /ver 81/ W. Versnel, Analysis of symmetrical Hall plates with finite contacts, J. Appl. Phys. 52, 4659ff, 1981
- /vhf 96/ Betriebsanleitung Gravier und Fräsanleitung CAM100 bis CAM 450, vhf Computer GmbH, Schönaich, 1996
- /vir 99/ Virtual Dub 1.3c von Avery Lee, <http://www.geocities.com/virtualdub>
- /vol 01/ priv. Mitteilung, Fa. Volvo, Entwicklungsabteilung Klimatisierung Fahrzeuginnenraum, Göteborg, Schweden, 2000
- /vol 50/ J. Volger, Note on the Hall potential across an inhomogeneous conductor, Phys. Rev. 79, 1023ff, 1950
- /wac 95/ Polydimethylsiloxan (PDMS), Fa. Wacker-Chemie, Burghausen
- /wel 00/ G. Welch and G. Bishop, An introduction to the Kalman filter, Department of Computer Science, University of North Carolina, Chapel Hill, USA, 2000, <http://www.cs.unc.edu/~welch>
- /zhe 96/ J. G. Zheng, X. Pan, M. Schweizer, F. Zhou, U. Weimar, W. Göpel and M. Rühle, Growth twins in nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films by high resolution transmission electron microscopy, J. Appl. Phys. 79, 7688ff, 1996

## 7. Anhang

### 7.1. Aufbau der verwendeten Gasmischanlage

Im Rahmen des INCO-Copernicus Projektes "EASTGAS" /*ea*s 97/ wurde eine Kleinserie von Gasmischanlagen entwickelt, aufgebaut und an die Projektpartner exportiert. Eine dieser Gasmischanlagen wurde für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Eine Übersicht über die Funktionsblöcke findet sich in Abbildung 99 und Abbildung 100. Jede Gasmischanlage hat acht unabhängig zu steuernde Kanäle, jeweils bestehend aus einem Massenflußregler (Fa. Bronkhorst, Typ F201d-fa-33), einem Zwei-Wege-Ventil (Fa. Staiger, Typ VA221-016), einem Adapter (Metall-Glas-Übergang) auf eine Verdampferstrecke für die Beimischung von Dämpfen flüssiger Analyte und je Kanal vor der gemeinsamen Sammelleitung ein weiteres Zwei-Wege-Ventil.

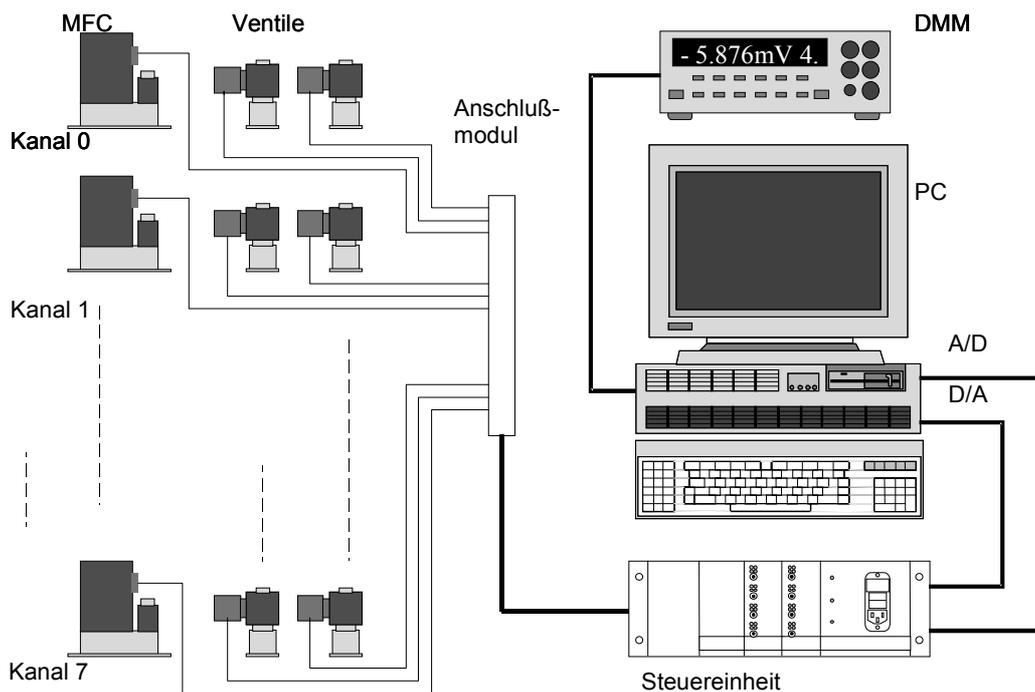


Abbildung 99 Schematische Übersicht des Aufbaus der elektrischen Verbindungen der Gasmischanlage. Das Digitalmultimeter ist über eine IEEE488 Verbindung angeschlossen.

Der Eingang von sechs Massenflußreglern kann alternativ durch Umschalten von Drei-Wege-Hähnen auch mit Testgasen aus Gasflaschen beschickt werden, dann kann mit einem Glasrohr die Verdampferstrecke überbrückt werden.

Die Zwei-Wege-Ventile mit Viton-Dichtung im Ventilsitz verhindern ein Ausdiffundieren von Analyten sowohl in den Massenflußregler als auch in die Sammelleitung. Die Verdampferstrecke (Glasrohrdurchmesser 10mm, Länge zwischen den Glasstutzen 170mm, Eintauchtiefe ab Oberkante Glasstutzen 195mm) ist als U-Rohr ausgelegt und kann im Gegensatz zu bisher verwendeten Konstruktionen einfach ausgetauscht werden (siehe Abbildung 115 bis Abbildung 118). Ein Kältethermostat (Fa. Julabo, Typ MD 34) ist so in die Anlage integriert, daß bis zu sechs Verdampferstrecken in dessen Bad thermostatisiert werden können. Die Verdampferstrecken sind mit einem oberflächenvergrößernden inerten porösen Material ("Chromosorb")gefüllt, auf das der flüssige Analyt aufgebracht wird. In der durchströmenden Luft stellt sich so der Sättigungsdampfdruck des Analyten ein. Über die Temperatur des Verdampfers läßt sich so in einem weiten Bereich die maximale Analytkonzentration einstellen. Über die Variation der Verhältnisse der Flüsse der Massenflußregler läßt sich bei konstanter Temperatur des Verdampfers eine Konzentrationsvariation von etwa 1:100 erreichen. Die Gaswege der Gasmischanlage sind in Edelstahl, Teflon und Glas ausgeführt. Bei problematischen Analyten lassen sich alle analytbeaufschlagten Dichtungen (Ventilsitzdichtung und O-Ring-Dichtung der Zwei-Wege Ventile und die Dichtungen der Metall-Glas-Übergänge) leicht ausbauen und bei Bedarf ausheizen oder gegebenenfalls austauschen.

Die Anlage läßt über ein schnelles pneumatisches Vier-Wege Umschaltventil zwei Betriebsmodi zu: Entweder als Acht-Kanal Anlage mit sechs Analyten und je einem Kanal für trockene und feuchte Luft oder als Anlage, die mittels eines pneumatisch angesteuerten sehr schnellen Vier-Wege-Ventils (Umschaltzeit  $<0,01s$ ) eine Umschaltung zwischen Referenzluftkanal (bestehend aus je einem Kanal für trockene und feuchte Luft) und Analytkanal (vier Analyten und je einem Kanal für trockene und feuchte Luft) erlaubt. Dabei regeln stets beide Kanäle völlig unabhängig auf den gleichen Gasfluß (je einmal mit und einmal ohne Analyt) ein, und es können so die ansonsten notwendigen Einstellzeiten der Massenflußregler vermieden werden. Bei identischem Aufbau des Meßkanals (ab dem ersten Ausgang des Vier-Wege-Ventils mit den Sensoren) und des Abluftkanales (zweiter Ausgang des Vier-Wege-Ventils) können außerdem Druckschwankungen minimiert werden, die ansonsten entweder manche Sensoren beeinflussen können oder zu einem Nachregeln der

Massenflußregler führen können. Jeder Modus erfordert eine eigene Version der Steuersoftware "Poseidon" /*pos 93*/.

Der eingesetzte Computer ist ausgestattet mit einer PCL-727 Zwölf-Kanal D/A Einsteckkarte für den AT-Bus (Firma Advantech) und mit einer PCL-812-PG Multi-I/O-Karte. Als IEEE-488 Interface dient eine AT-Bus-Karte der Firma Keithley, Typ KPC-488.2. Mit dieser Karte (inzwischen sind nur noch zur Poseidon-Software inkompatible Hardware-Revisionen erhältlich) kann eine Ansteuerung z. B. des Keithley DMM2000 erfolgen.

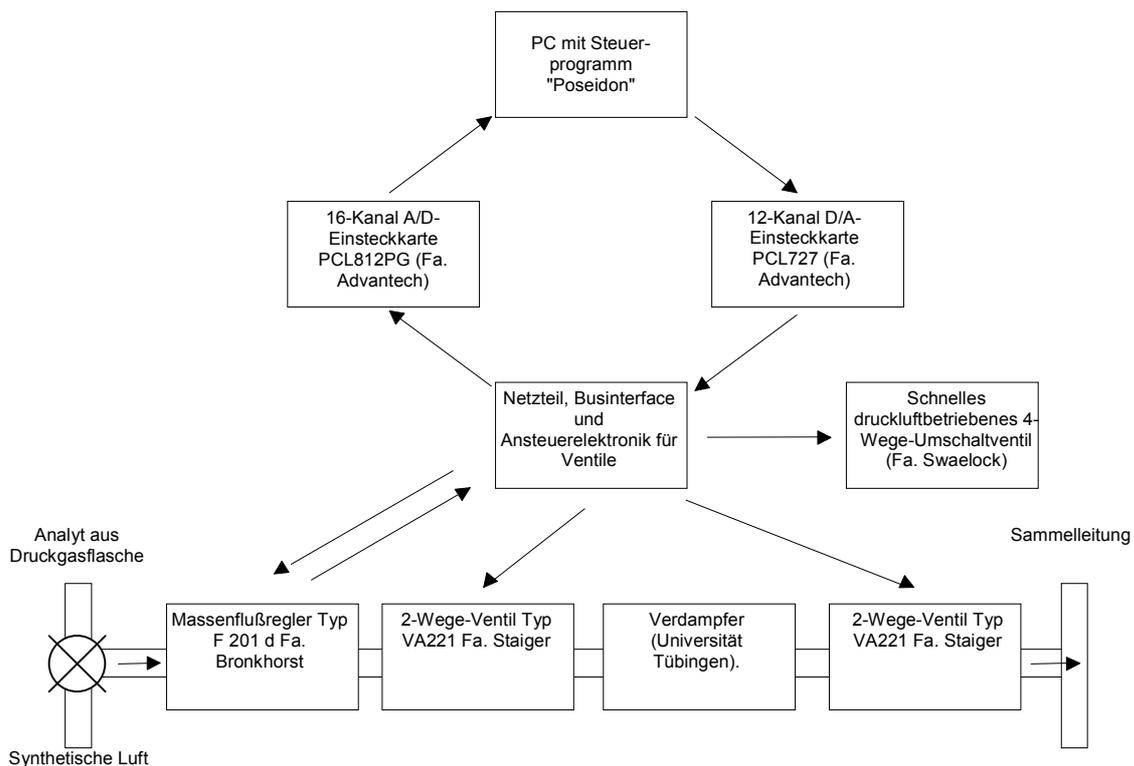


Abbildung 100 Übersicht über die Funktionsblöcke der Gasmischanlage

Die PCL-727-Karte liefert einstellbare Analogausgangsspannungen im Bereich von 0-5V. Diese Spannungen werden vom Steuerprogramm "Poseidon" anhand des gewünschten Gasflusses errechnet und werden als Sollgröße direkt zu den Steuereingängen der Massenflußregler durchgeschleift. Die Spannungen an den Ausgängen der Massenflußregler (wiederum mit einem Spannungsbereich von 0-5V) sind wiederum mit den Eingängen der PCL-812-A/D-Karte verbunden.

Die Einstellungen der PCL-812-Karte entsprechen den Werkseinstellungen. Die PCL-727 Karte wurde auf die Basisadresse 300h eingestellt. Alle anderen Werkseinstellungen wurden nicht geändert.

Die Analogeingänge der Ventilsteuereinheit sind mit den D/A-Ausgängen der PCL-727-Karte verbunden. Komparatoren öffnen im Automatik-Modus die Ventile eines Kanals, wenn an den entsprechenden Massenflußregler eine Spannung von mehr als z. B. 100mV angelegt wird. Die Schaltschwelle des einzelnen Kanals kann mit den Potentiometern R32, R13, R47 und R67 auf dem entsprechenden Ventilsteuereinschub eingestellt werden. Nach einer Zeit von etwa 1-3sec nach dem Einschalten eines Ventils wird die Spannung von etwa 12V auf eine Haltespannung von etwa 4,5V reduziert. Damit wird die Leistungsaufnahme und auch das Aufheizen des Ventils deutlich vermindert.

Neben diesem Modus können die Ventile jeden Kanals mit dem Schalter auf der Frontblende des Einschubs manuell geöffnet oder geschlossen werden.

In der Ventilsteuereinheit sind insgesamt vier Einschübe vorgesehen: Zwei Ventilsteuereinschübe für jeweils vier Kanäle (also insgesamt 16 Ventile), ein Spannungsversorgungsmodul und ein Verbindungseinschubplatine mit den Steckern für die Kabel zu den Einsteckkarten, zum Anschlußmodul und der Elektronik für die Umschaltung des pneumatischen Vier-Wege-Ventils.

Die Adresse der Ventilsteuereinschübe wird über Jumperfelder der ansonsten identischen Platine eingestellt. Tabelle 23 gibt die notwendigen Einstellungen an.

Kanäle	Jumper zwischen Reihe
0÷3	JP4-JP2 JP7-JP5
4÷7	JP4-JP3 JP7-JP6

*Tabelle 23 Jumperfeldeinstellungen der Platine der Ventilsteuereinschübe für die Kanalumschaltung. Falsche Einstellungen führen zu Kurzschlüssen und sollten vermieden werden.*

Bei korrekt eingestecktem Ventil leuchtet auf der Frontplatte eine grüne LED. Eine rote LED zeigt an, ob am betreffenden Ventil Spannung anliegt.

Das Spannungsversorgungsmodul liefert die Betriebsspannungen der Massenflußregler (+/- 15V, jeweils bis zu 3A, eine unregelte Spannung von etwa +13V bei Vollast (alle Ventile beim Einschaltvorgang) und eine Hilfsspannung von etwa -2V für die Ansteuerung der

Spannungsregler LM317. Für die drei Hauptspannungen sind LEDs auf der Frontblende vorgesehen. Der Eingangsstecker für die Netzspannung mit Filter und doppelter Absicherung (2x2A, träge) ist ebenfalls auf der Frontplatte vorgesehen. Im Inneren befindet sich eine 6,3A Sicherung für die +12V Sekundärspannung.

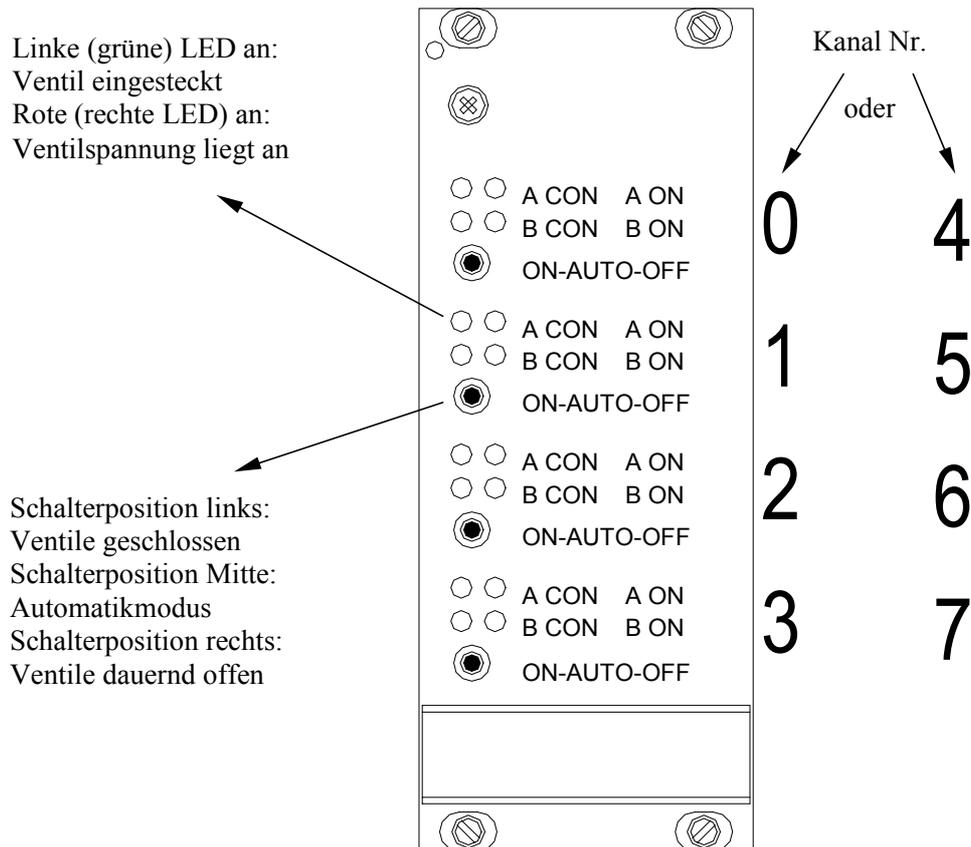
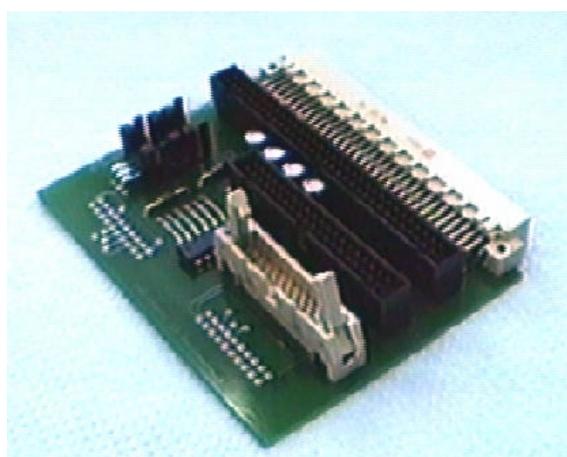


Abbildung 101 Ansicht der Frontblende des Ventilsteuereinschubs mit Übersicht über die Anzeige und Bedienelemente.

Das Anschlußmodul für die Massenflußregler und die Ventile ist über ein 64-poliges Kabel an die Verbindungseinschubplatine angeschlossen. Auf diesem Kabel finden sich alle Spannungen der Backplane. Auf diesem Modul befinden sich 17 dreipolige Mini-DIN-Stecker für 16 Zwei-Wege-Ventile und für die elektrische Ansteuerung des Pneumatikventils des Vier-Wege-Ventils. Die Stecker für die Zwei-Wege-Ventile korrespondieren in der geometrischen Anordnung mit den ebenfalls auf dem Modul befindlichen zehnpoligen Flachbandkabelsteckern für die Massenflußreglern.



*Abbildung 102 Ansicht der gesamten Gasmischanlage. Links unten der Rechner vor der Ventilsteuereinheit (Bedienerseite des 19-Zoll-Gehäuses zeigt nach hinten). Rechts oben die Massenflußregler und Ventile, darunter der Kältethermostat. Das Vier-Wege-Umschaltventil ist auf diesem Bild noch nicht montiert. Das Anschlußmodul für die Ventile und Massenflußregler ist auf der Unterseite der Arbeitsfläche links neben dem Kältethermostat montiert.*



*Abbildung 103 Bild der bestückten Verbindungseinschubplatine*

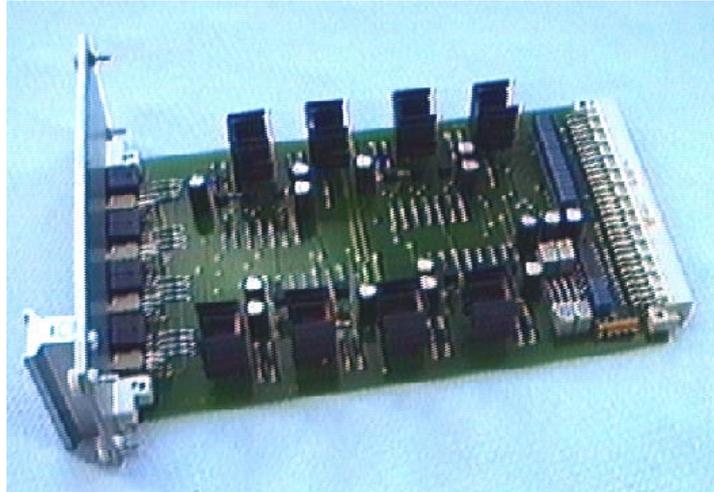


Abbildung 104 Bild des bestückten Ventilsteuereinschubs. Rechts neben dem Steckverbinder zur backplane das Jumperfeld zur Kanaleinstellung

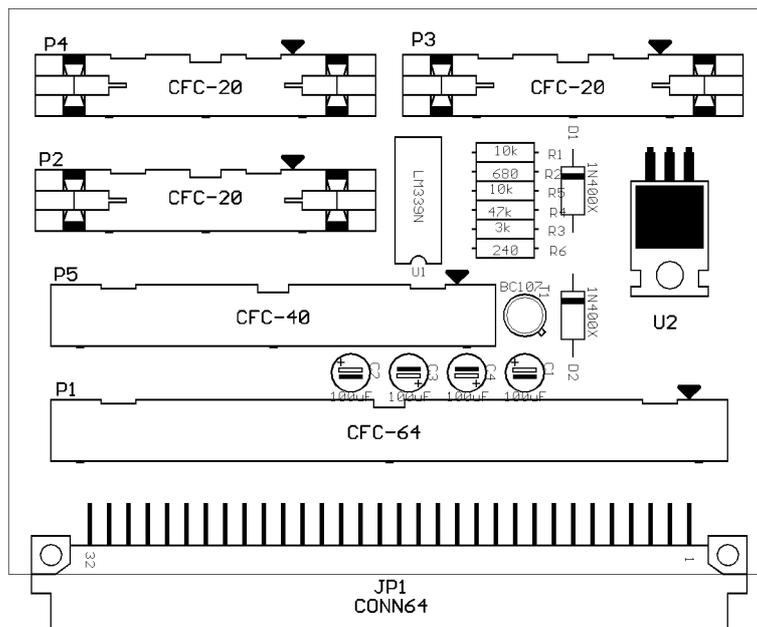


Abbildung 105 Bestückungsplan der Verbindungseinschubplatine. Über den Flachbandkabelstecker P5 wird die Verbindung zur PCL 727 hergestellt, über P2 und P4 erfolgt die Verbindung zur PCL 812. P3 führt die für die Ansteuerung der Gasmischanlage nicht benutzten Signale der PCL 812. P1 ist der 64-polige Stecker für das Verbindungskabel zum Anschlußmodul.

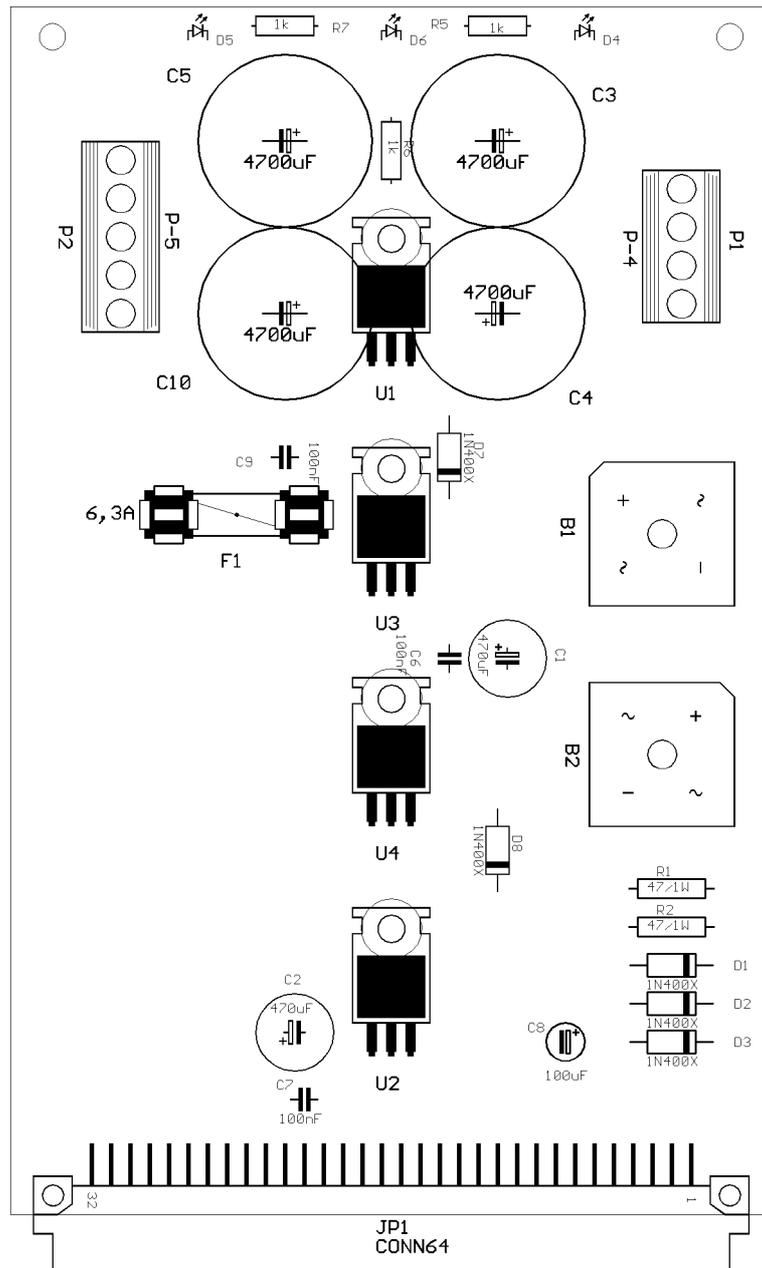


Abbildung 106 Bestückungsplan der Platine des Spannungsversorgungsmoduls. Die Platine wird in einer geschlossenen Einschubkassette montiert. Die Spannungsregler werden dabei unterhalb der Platine direkt an die Seitenwand angeschraubt, die so als Kühlkörper dient.

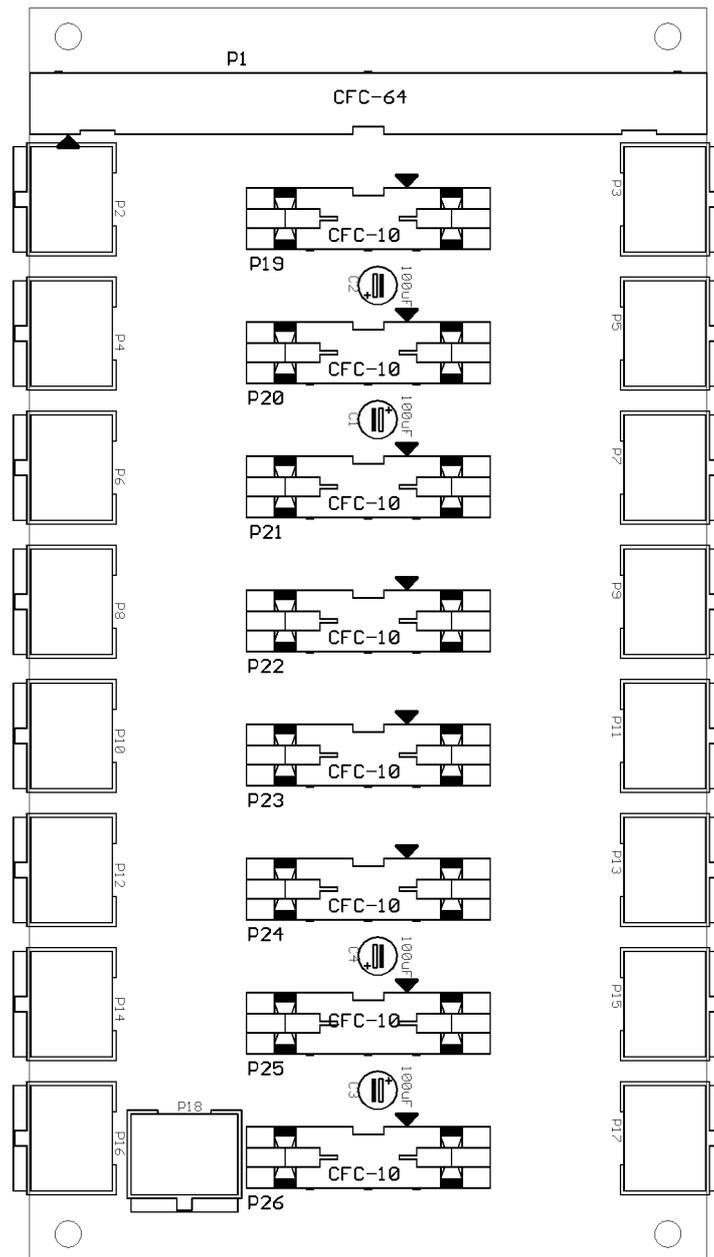


Abbildung 107 Bestückungsplan der Anschlußmoduls. Die Mini-DIN-Stecker rechts und links des Flachbandkabelstecker gehören jeweils zu einem Gaskanal. P18 ist der Anschluß für die Steuereinheit des Vier-Wege-Ventils, über P1 wird das Anschlußmodul mit der Steuereinheit verbunden.

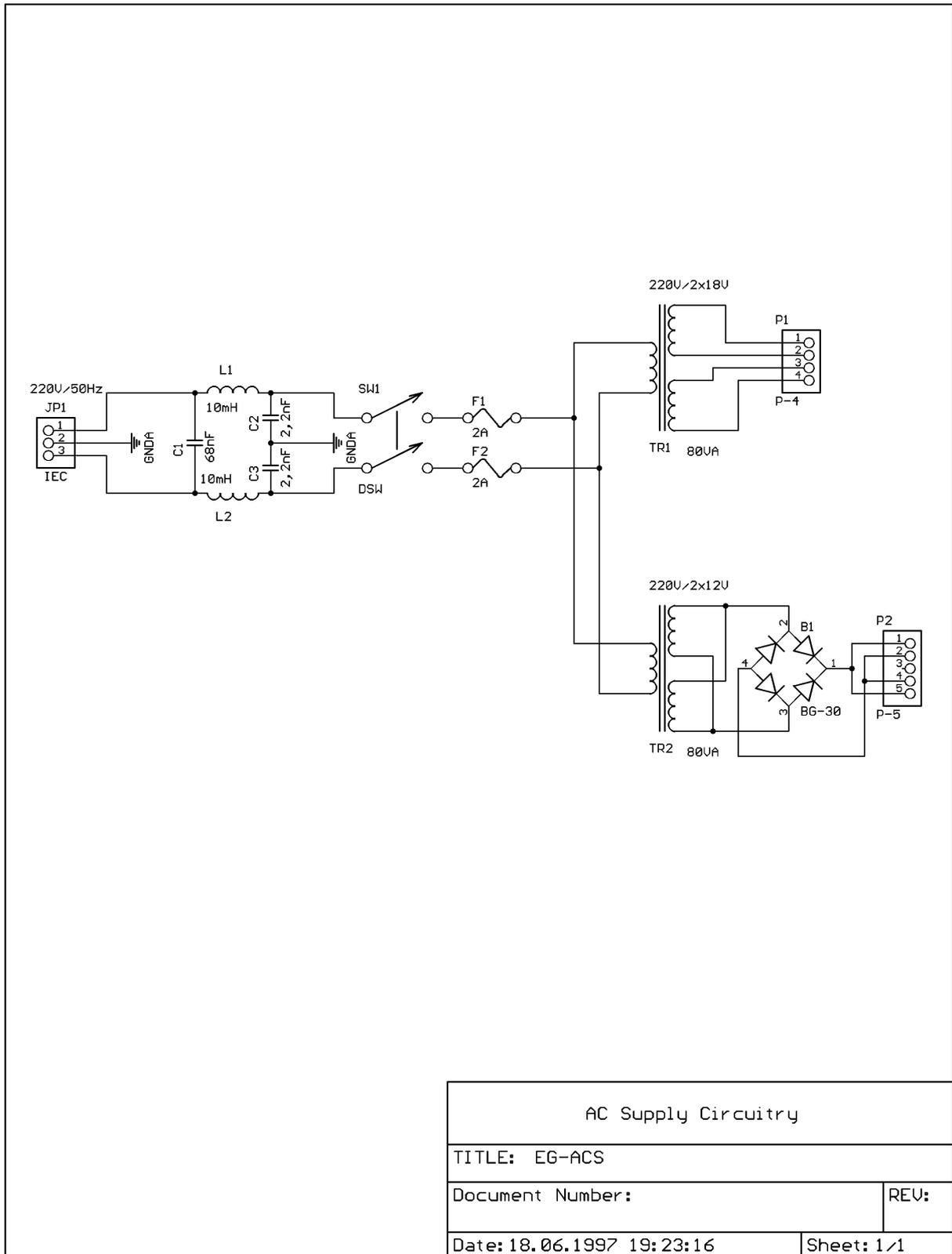


Abbildung 108 Verdrahtungsplan des Netzspannungsanschlusses innerhalb des Spannungsversorgungsmoduls.

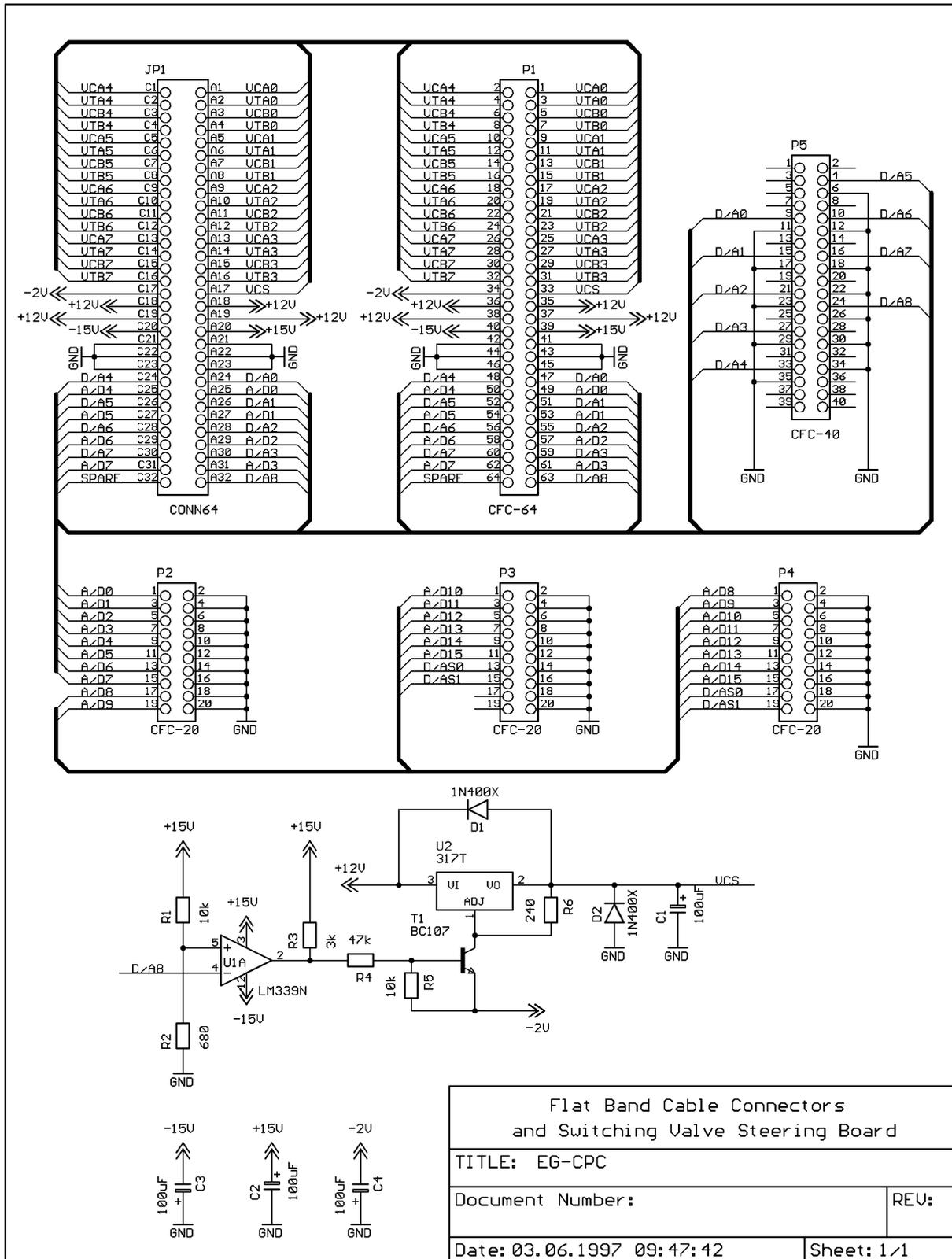


Abbildung 109 Schaltplan der Verbindungseinschubplatine.

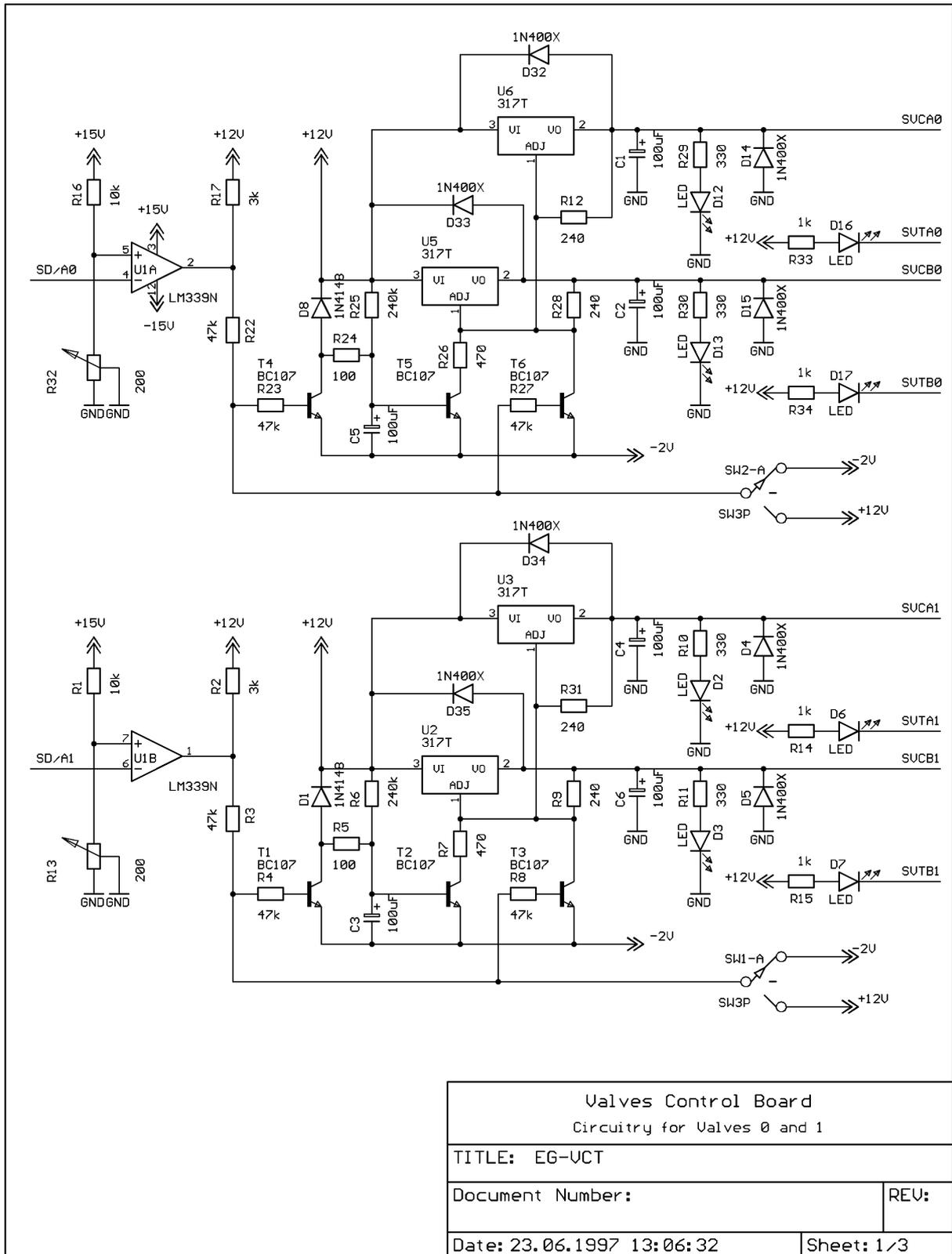


Abbildung 110 Erster Teil des Schaltplans der Ventilsteuereinheit. Dargestellt ist die Elektronik der ersten beiden von insgesamt vier Kanälen für die Ventilansteuerung.

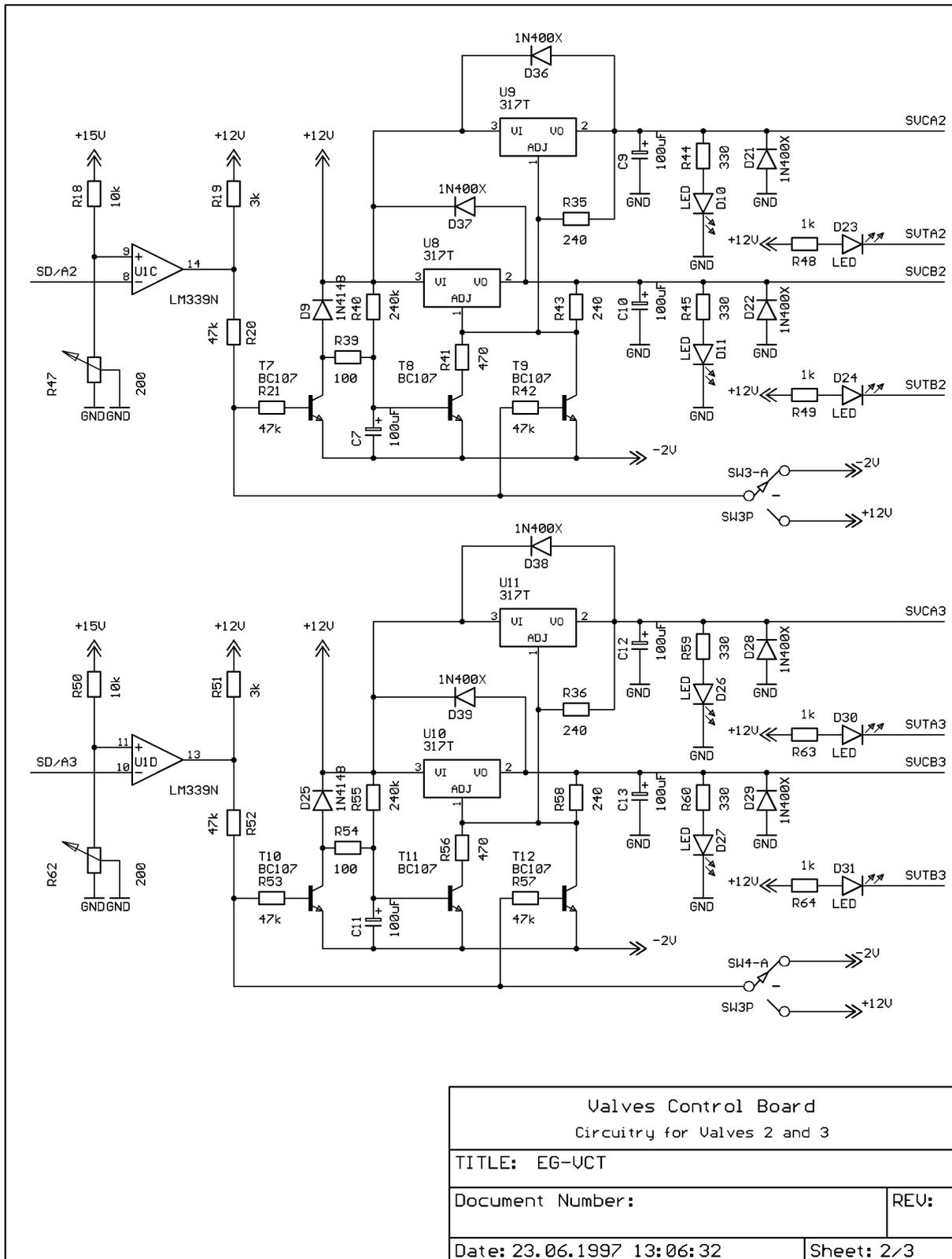


Abbildung 111 Zweiter Teil des Schaltplans der Ventilsteuerungseinheit.

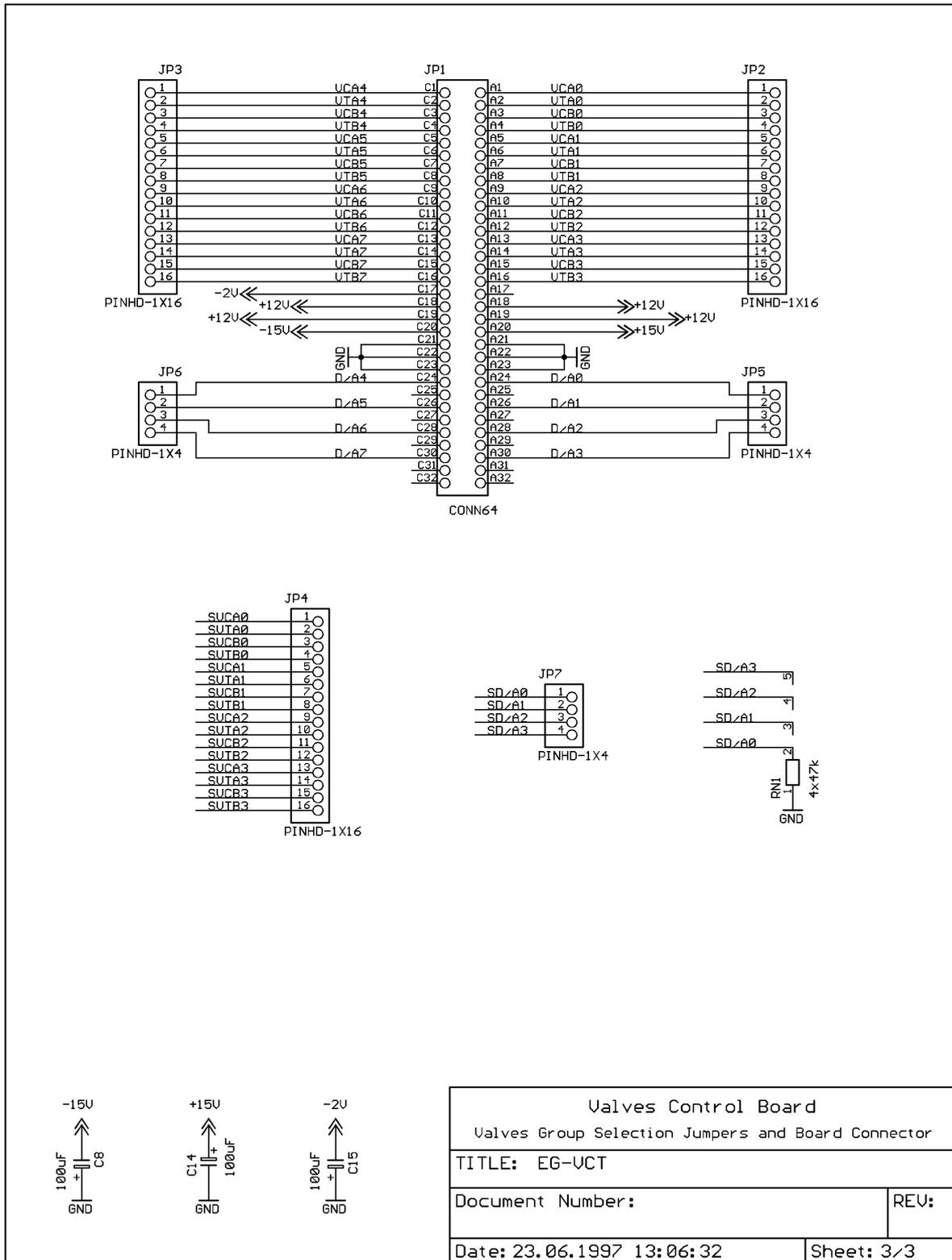


Abbildung 112 Dritter Teil des Schaltplans der Ventilsteuereinheit.

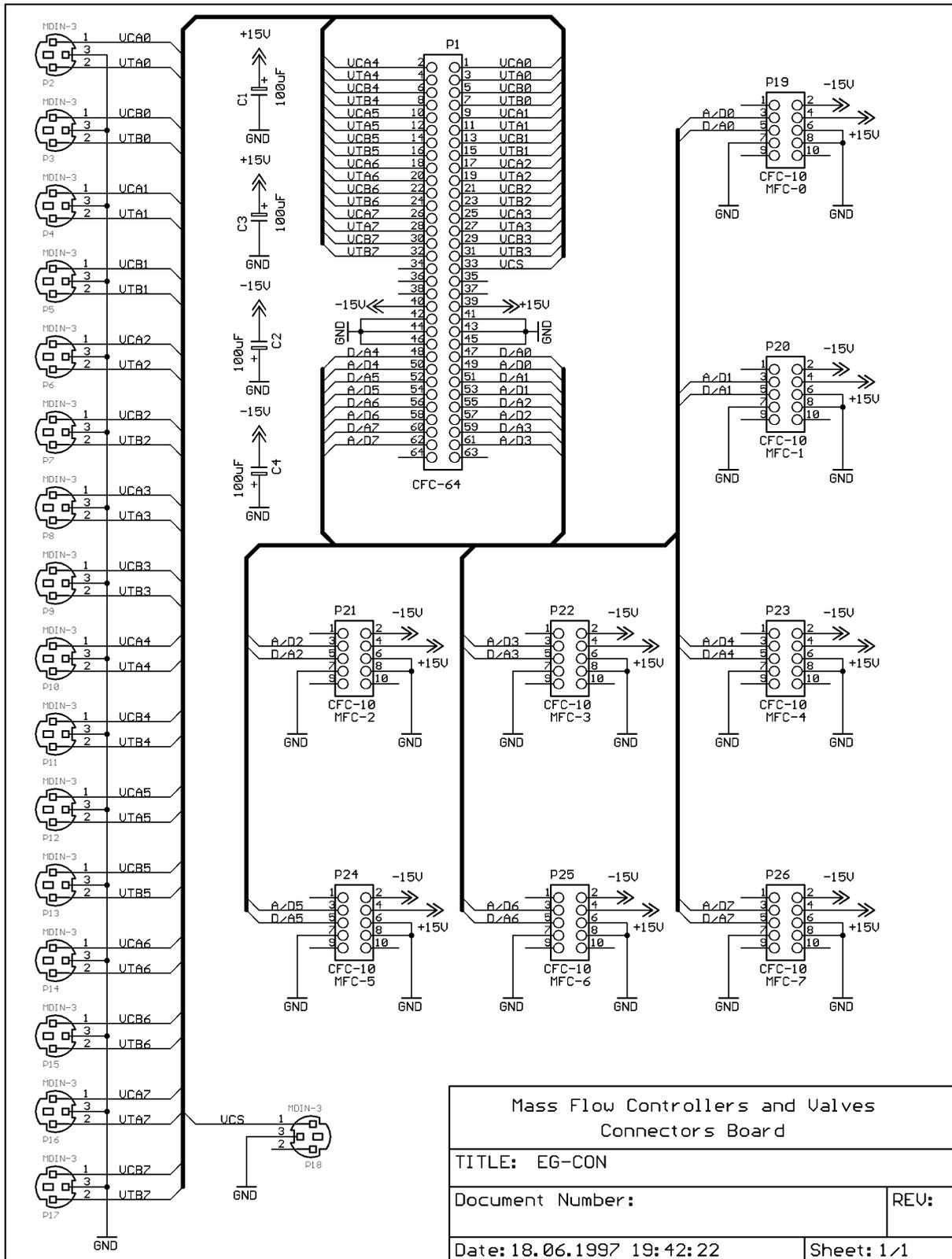


Abbildung 113 Schaltplan des Anschlußmoduls.

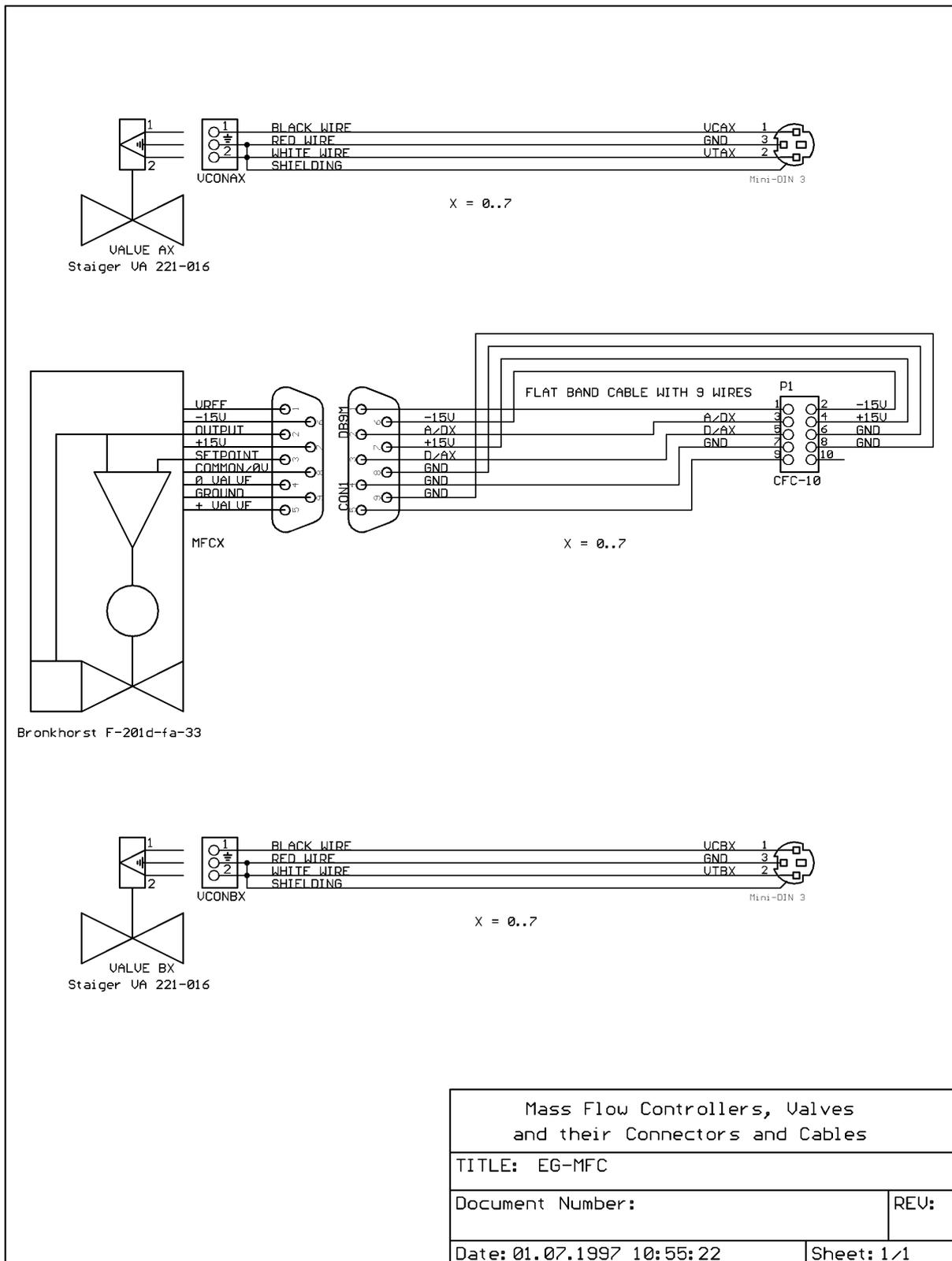
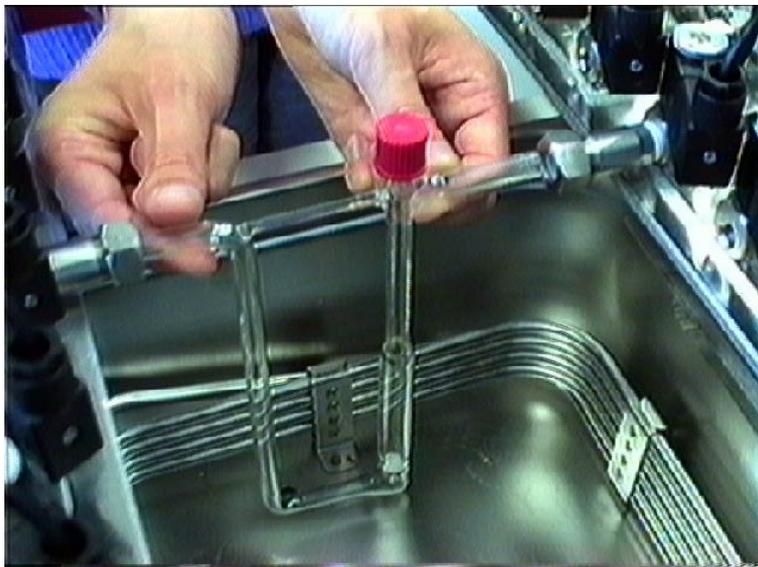


Abbildung 114 Verdrahtungsplan für die Kabel zwischen Anschlußmodul und Massenflußreglern bzw. Ventilen.



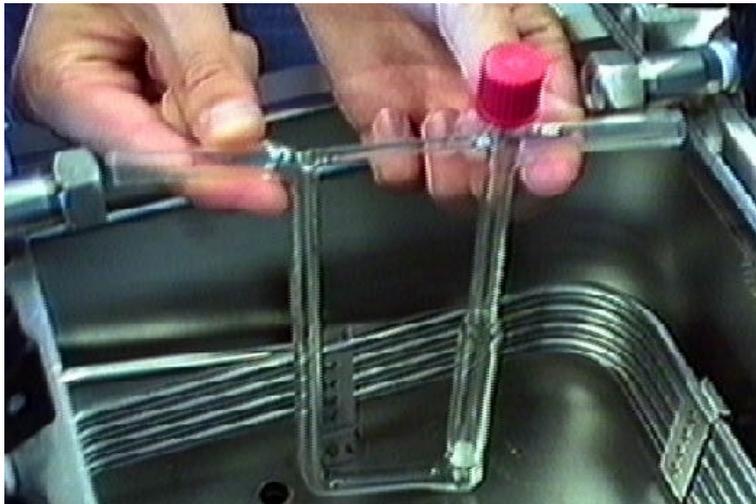
*Abbildung 115 Eingebaute Verdampferstrecke. Links und rechts die Metall-Glas-Übergänge, jeweils eingeschraubt in die Ventilkörper der Zwei-Wege-Ventile. Die Verdampferstrecke ist richtig montiert, wenn beide Glasanschlußstutzen bis über die Dichtung in die Metall-Glas-Übergänge hineinragen. Die Sechskant-Überwurfmutter sind nur handfest anzuziehen.*



*Abbildung 116 Ausbau der Verdampferstrecke (1/3): Nach Lösen der Sechskantmutter der Metall-Glas-Übergänge kann die Verdampferstrecke (hier: nach links) in einen der Übergänge eingeschoben werden.*



*Abbildung 117 Ausbau der Verdampferstrecke (2/3): Die am rechten Verbindungsstutzen freiliegende Verdampferstrecke kann am linken Metall-Glas-Übergang vorbeigeschwenkt werden.*



*Abbildung 118 Ausbau der Verdampferstrecke (3/3): Durch vorsichtiges Herausziehen der Verdampferstrecke aus dem linken Metall-Glas-Übergang kann diese entfernt werden.*

## Publikationen und Tagungsbeiträge

A. Krauß, U. Weimar, and W. Göpel, Impedanzspektroskopie an Halbleitersensoren, Technisches Messen 62, 260ff, 1995

A. Krauß, U. Hofer, U. Weimar, K. Steiner, E. Wagner, and W. Göpel, Micro- and Macroscopic Design Rules for Thin-film SnO<sub>2</sub> Gas Sensors, sensor95, Nürnberg, 9. bis 11.05.1995

A. Krauß, H. Ulmer, J. Mitrovics, U. Weimar, W. Göpel, The Hybrid Modular Sensor System MOSES II, Internationales Tabakkolloquium der Reemtsma AG, Hamburg, 24. und 25.09.1997

A. Krauß, W. Göpel, Research Trends and Applikations of Modular Sensor Systems for Gas Analysis, Inauguration Talk, Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne, COE 1998, Jurata, 10. bis 13.05.1998

A. Krauß, W. Göpel, Modular Sensor Systems for Space Applications, Micro/Nanotechnology for Space Applications MNT99, Pasadena, 11. bis 15.04.1999

A. Krauß, U. Weimar, W. Göpel, LabView for Sensor Data Acquisition, Trends in Analytical Chemistry 18, 312ff, 1999

D. Briand, B. van der Schoot, N. F. de Rooij, A. Krauß, U. Weimar, N. Barsan and W. Göpel, "Micro-Hotplates Standing High Temperature for Drop Coated Gas Sensors", Conf. Proc. EUROSENSORS XIII, ISBN 90-76699-01-1, The Hague, 357ff, 1999

U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, N. Barsan, A. Krauß, W. Göpel, J. Gardner, P. Bartlett, G. Sberveglieri, G. Faglia, A. Dell'Era, G. Filisofi, C. di Natale, A. Mantini, A. D'Amico,  $1/f$  and  $1/f^2$  noise spectral densities in sensors made by polymers and SnO<sub>2</sub>, Conf. Proc. ISOEN 99, ISBN 3-00-004819-7, Tübingen, 199ff, 1999

A. Krauß, A. Koll, D. Lange, U. Weimar, A. Hierlemann, O. Brand, H. Baltes, W. Göpel, Miniaturisierung eines Gassensorsystems für mehr Sicherheit am Arbeitsplatz, 4. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, 6. bis 8.12.1999

A. Krauß, D. Briand, N. Barsan, B. van der Schoot, U. Weimar, and N. F. de Rooij, Micro-Hotplates for High Temperature Drop Coated Gas Sensors, Conf. Proc. IMCS 2000, Basel, 2000

A. Krauß, Reverse Mode of Operation, Patentanmeldung. Deutsches Patent u. Markenamt, 2000

A. Krauß, A. Koll, D. Lange, U. Weimar, A. Hierlemann, O. Brand, H. Baltes, W. Göpel, Miniaturisierung eines Gassensorsystems für mehr Sicherheit am Arbeitsplatz in: Innovationen durch Sensorik, w.e.b. Universitäts Verlag, Dresden, ISBN 3-933592-72-0, 2000

S. Strathmann, U. Weimar, A. Krauß, M. Wandel, Differentielle Thermodesorption für Gassensorsysteme. Probenvorbereitungssystem für gasförmige Analyte für die Verwendung mit chemischen Gassensoren bzw. Gassensorsystemen, Patentanmeldung, Deutsches Patent u. Markenamt, 2000

A. Krauß, D. Lange, U. Weimar, A. Hierlemann, O. Brand, H. Baltes, Reverse mode of operation for miniaturised gas sensor systems, 7th International Symposium Olfaction and Electronic Nose ISOEN2000, Brighton, 20. bis 24.07.2000

S. Strathmann, A. Krauß, U. Weimar, Differential Thermodesorption Sample Uptake for Electronic Noses, Conf. Proc. ISOEN 2000, Brighton 131ff, 2000

D. Briand, A. Krauß, B. van der Schoot, U. Weimar, N. Barsan, W. Göpel, N.F. de Rooij, Design and fabrication of high-temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors, Sensors and Actuators B 68, 223ff, 2000

## **Meine akademischen Lehrer**

M. Baumann, M. Brendle, H. Clement, W. Dittrich, H. D. Ebert, H. Eikemeier, A. Fäßler, H. Fischer, G. Gauglitz, K. H. Gaukler, F. Gönnenwein, W. Göpel<sup>‡</sup>, W. D. Hartmann, K. H. Hermann, R. Hübener, C. Jönsson, E. Kendziorra, H. Klaeren, P. Kramer, H. Lichte, E. Lindner, O. Lutz, G. Mertens, W. Nakel, H. Reinhardt, F. Rex, R. Schief<sup>‡</sup>, A. Schwenk, R. Staubert, G. Staudt, J. Strähle, H. Stumpf, G. Wagner, H. W. Wittern, A. Wolf<sup>‡</sup>, C. Ziegler

## Lebenslauf

Name Andreas Krauß  
Geburtsdatum 03.01.1970  
Geburtsort Tübingen  
Nationalität deutsch

## Schulbildung

1975-1980 Grundschule in Horb-Dettingen  
1980-1988 Martin-Gerbert-Gymnasium Horb am Neckar  
05/1988 Abitur am Martin-Gerbert-Gymnasium Horb

## Zivildienst

09/1995-12/1995 Zivildienst am Universitätsklinikum Tübingen, Abt. Nuklearmedizin  
01/1996-10/1996 Zivildienst am Universitätsklinikum Tübingen,  
Elektroniklabor der Neurologischen Universitätsklinik

## Universitätsausbildung

10/1988 Beginn des Physikstudiums an der Eberhard-Karls-Universität  
Tübingen  
03/1991 Abschluß der Vordiplomprüfung  
06/1994 Abschluß der Diplomprüfungen  
07/1994-08/1995 Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
der Universität Tübingen und am Fraunhofer-Institut für Physikalische  
Meßtechnik, Freiburg mit dem Titel: "Herstellung von Dünnschicht-  
SnO<sub>2</sub>-Halbleitersensoren und Vermessung in einem  
Multisensorsystem"  
11/1996 Diplom  
seit 11/1996 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische  
und Theoretische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. mult.  
W. Göpel<sup>†</sup> und Prof. Dr. C. Ziegler mit dem Titel "Hall-Effekt-  
Messungen an nanokristallinem Sensormaterial und applikations-  
spezifische Sensorentwicklung"  
02/1997-10/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und  
Theoretische Chemie

## **Danksagung**

Prof. W. Göpel kann ich für die Überlassung des Themas, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und für die Übertragung großer Verantwortung in Forschung, Lehre und Außendarstellung sowohl der eigenen Arbeit als auch des Institutes leider nicht mehr persönlich danken. In der langen Zeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie und in den unterschiedlichen Tätigkeiten als studentische Hilfskraft, Diplomand und Doktorand konnte ich mir weit mehr als nur fachliches Wissen und Können erwerben. Die Mitarbeit an zahlreichen Projekten auf europäischer Ebene, Vorträge auf und die Teilnahme an internationalen Konferenzen ließen mir die Welt oft zum "global village" geschrumpft erscheinen.

Prof. Christiane Ziegler möchte ich danken für die Übernahme der Betreuung der Arbeit, für ihr Interesse, die Anregungen und Korrekturen.

Danke an Herrn Prof. G. Gauglitz für die Übernahme des Koreferates.

Vielen Dank an Udo Weimar für Anleitung und Betreuung der Arbeit, für die Diskussionen und für die fachlichen Hilfen. Insbesondere auch ein Dank für seine engagierte Arbeit bei der Konzeption und Beantragung der vielen interessanten Projekte.

Vielen Dank an alle, die durch Ihre Hilfe und Vorarbeiten zur Verwirklichung dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere

an Mitarbeiter vom Institut für Physikalische und Theoretische Chemie: Nicolae Barsan und Jürgen Kappler für das Sensormaterial, Frank Dieterle und Thomas Hermle für die Beratung in Sachen neuronale Netze, Michael Frank für die Hilfe bei Mikrofokus-Messungen, Martin Herold für sein Datenkonvertierungsprogramm, Elke Nadler für die REM Messungen, Gerd Noetzel für die elektronischen Fachsimpeleien.

an Rüdiger Frank und Thomas Scholl vom Elektroniklabor der Neurologischen Universitätsklinik Tübingen für die Duldung und die Unterstützung des Erstellens von Testschaltungen und Layouts.

an Prof. H. Baltes und Andreas Hierlemann vom Physical Electronics Laboratory der Eidgenössisch-Technischen Hochschule Zürich für die Möglichkeit, dort Messungen durchführen zu können.

an Stefan Vaihinger von der Firma Endress + Hauser Gastec für Sensoren und Elektronik.

Ein besonderer Dank geht an das Projektkonsortium „Chemical Electronic Imaging for Automotive Applications, CIA“, an Dannick Briand, Bart van der Schoot und Prof. Nico de Rooij vom Institute of Microtechnology der Universität Neuchâtel, an Hans Sundgreen und Prof. Ingemar Lundstrom von der Universität Linköping und an Reza Tamadoni und Prof. Julian Gardner von der Universität Warwick für die enge Kooperation und für die vielen produktiven Arbeitsaufenthalte.

Danke an Konstantin Koslov von der Firma Avangard Microsensor St. Petersburg, an Alexander Gurlo von der Universität Minsk und an Florin Buta von der Universität Bukarest für die Hilfe und Unterstützung beim Aufbau der vielen Gasmischanlagen.

Herzlichen Dank dem BMBF, der Körber-Stiftung und der Europäischen Union für die Finanzierung meiner Arbeit und Stelle am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie im Rahmen der Projekte "CIA", "CMOSSENS", "EASTGAS", "Intelligente Gassensoren", "Körber Micronose", "Mischgas", "NANOGAS" und "PARFUM".

Ich möchte mich ganz besonders bedanken bei allen Kollegen vom Institut für Physikalische Chemie für die stets besondere, unnachahmliche und anregende Arbeitsatmosphäre. Dies gilt insbesondere meinen zahlreichen Zimmerkollegen Stefan Fischer, Mika Harbeck, Jan Mitrovics, Gerd Noetzel, Dirk Nopper, Nico Papamichail, Frank Rathgeb, Wolf Schmid, Markus Schweizer-Berberich, Heiko Ulmer und Michael Wandel.

Meinen Eltern und meinen Brüdern Alexander und Stefan danke ich für die stetige Förderung und Unterstützung. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.