

JUSTUS-LIEBIG-



UNIVERSITÄT
GIESSEN

Gasdetektion auf der Basis thermischer Emissionsströme von Festkörperoberflächen

Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades
an den naturwissenschaftlichen Fachbereichen
vorgelegt von Tim Schwebel
Giessen den 13.09.2001

Tag der mündlichen Prüfung: 01.11.2001

Dekan: Prof. Beutelspacher
1. Berichterstatter: Prof. Kohl
2. Berichterstatter: Prof. Meyer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Austrittsarbeit als gassensitive Größe	8
2.2	Thermische Elektronen-Emission	14
2.3	Oberflächenionisation	24
2.4	Ladungsträgerbewegung in Gasen	26
2.5	Empirische Beschreibung der Emissionsströme	28
2.6	Definition der Gassensitivität	29
3	Experimentelles	32
3.1	Meßaufbau zur Detektion thermischer Emissionsströme	32
3.2	Präparation von Gasgemischen	39
3.3	Präparation der Proben	40
3.4	Materialcharakterisierung	43
3.5	Messung der Proben-Temperatur	47
3.6	Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit	49
3.7	Kelvin-Schwinger-Methode	50
4	Untersuchung der negativen Emissionsströme	55
4.1	Motivation	55
4.2	Emission von Platin-Basis-Elementen	57
4.3	Emission von BaO-modifizierten Proben	59
4.4	Emission von Sc ₂ O ₃ -modifizierten Proben	72
4.5	Emission von CeO ₂ modifizierten Proben	81
4.6	Emission von Sc ₂ O ₃ – BaO modifizierten Proben	83
4.7	Emission von BaO-CeO ₂ modifizierten Proben	95
4.8	Diskussion der Ergebnisse	101
5	Untersuchung der positiven Emissionsströme	111
5.1	Emission von einer Pt-Oberfläche	112
5.2	Emission von einer BaO-modifizierten Oberfläche	119
5.3	Emission von einer Sc ₂ O ₃ modifizierten Oberfläche	121
5.4	Untersuchungen zur Art der Ladungsträger	126
5.5	Diskussion der Ergebnisse	131

6	Alternative experimentelle Methoden	137
6.1	Versuch der Bestimmung eines Massenspektrums	137
6.2	Versuche mit der Kelvin-Schwinger-Methode	140
7	Zusammenfassung und Ausblick	148
A	SIMS-Spektren	151
A.1	Platin-Basis- und Gold-Basis-Elemente	151

1 Einleitung

Die Sensorik wird in vielen Anwendungsfeldern als Schlüsseltechnologie angesehen. Als Teilbereich erfährt auch die Gassensorik in den letzten Jahren wachsende Bedeutung. Applikationsbeispiele sind die Gebäudesicherheit, die Raumluftüberwachung und die Optimierung von Verbrennungsprozessen. Als prominentes Beispiel des zuletzt genannten Bereichs sei die λ -Sonde angeführt.

Der Erfolg eines Gasdetektionsprinzips wird neben den technischen Anforderungen wie Sensitivität, Selektivität und Stabilität entscheidend von weiteren, oft marktdiktieren Kriterien wie Energieeffizienz oder Kostenminimierung bestimmt. Als massenkompatible und kostengünstige Variante wurden in den letzten Jahren resistive Metalloxid-Halbleiter Sensoren intensiv untersucht. Meßgröße ist die Leitfähigkeit der Oxidschicht, die sich durch die (reversible) Gaswechselwirkung ändert. Die Wechselwirkung läßt sich in Oberflächen- und Volumeneffekte aufspalten. Letztere resultieren bei einer Vielzahl der Metalloxide aus Stöchiometrie-Abweichungen bei hohen Temperaturen. Es kommt zum Austausch von Gasphasen-Sauerstoff mit Sauerstoffleerstellen des Metalloxids. Die Dichte der Leerstellen bestimmt die Leitfähigkeit und liefert ein Maß für den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre. In Kombination mit der Hochtemperaturstabilität auch in aggressiven Gasen zeigen Materialien wie SrTiO_3 , Ga_2O_3 und CeO_2 interessante Möglichkeiten zur Verbrennungsüberwachung in Motoren und Kleinfeuerungsanlagen [Ger91, Loh92].

Neben dem Volumeneffekt tragen meist auch Oberflächeneffekte wie die Gasadsorption erheblich zum Meßsignal bei. Die Schichten reagieren dadurch auch auf eine Vielzahl reduzierender und oxidierender Gase wie CO , CH_4 , NO oder H_2 . Das Adsorptionsverhalten wird wesentlich durch die chemischen Oberflächen-Eigenschaften des Materials bestimmt. Die Adsorption erfolgt jedoch in den seltensten Fällen selektiv, so daß die Diskriminierung von Einzelgasen schwer oder sogar unmöglich ist.

Das resistive Meßprinzip gestattet es zunächst nicht, in einfacher Weise die Volumen- von den Oberflächeneffekten zu trennen. Diese Trennung ist aber erwünscht, da die Mehrzahl der gassensitiven Mechanismen auf Oberflächeneffekten beruht. Durch Variation der Schichtdicke kann der Volumeneffekt zwar vermindert werden, die Erfassung des reinen Oberflächeneffekts gelingt zunächst aber nicht.

Diese Möglichkeit eröffnet sich mit der Messung der Material-Austrittsarbeit ϕ bzw. deren Änderung $\Delta\phi$ [GEFW96]. In jüngerer Zeit wurde dieser Methode vermehrt Beachtung geschenkt [Ost00, KG99], da sie neben der Erfassung des reinen Oberflächeneffekts auch maßgebliche Applikationsrandbedingungen wie Energie- und Kosteneffizienz erfüllt. Metalloxide haben hier aufgrund der notwendigen Beheizung des Sensors Nachteile. Problematischer Langzeit-Batterie-Betrieb und Explosionsgefahr aufgrund hoher Betriebstemperaturen seien genannt.

Bekanntere Meßmethoden zur Messung der Austrittsarbeit ϕ bzw. gasinduzierter ϕ -Änderungen sind neben Kelvin-Schwinger Aufbauten [Mue99] auch gassensitive Feldeffekttransistoren. Letztere sind für einen Sensoraufbau zweckmäßiger. Wesentliches Merkmal der beiden Methoden bzw. -Aufbauten ist der Betrieb bei relativ geringen Temperaturen

(meist Raumtemperatur bis zu wenigen hundert Grad Celsius) und eine lineare $\Delta\phi$ -Messung. Das stellt bei hinreichendem Signal-Rauschverhältnis keinen Nachteil dar. Aufgrund der Betriebstemperaturen ist der Einfluß von Umgebungsfuchte auf das Meßsignal aber meist erheblich.

Auf der Suche nach weiteren Mechanismen, die die Messung von Austrittsarbeitsänderungen gestatten, stößt man auf die thermische Elektronen-Emission und die Feldemission. Letztere blieb bisher auf dem Vakuumbereich beschränkt, da die nötige Hochspannung an Atmosphäre zur Ionisation der Luft und nachfolgend zur Zerstörung der Feldemissionsstrukturen führt. Mit der fortschreitenden Entwicklung der Submikro- bzw. Nanotechnologie kann dieses Problem aber gemindert oder gar vermieden werden[DSHA97], so daß sich mit diesem Prinzip in der Zukunft interessante Möglichkeiten zur Gasdetektion bieten. Desweiteren wurden in den letzten Jahren Metall-Isolator-Metall (MIM)-Strukturen als weitere Aufbau-Variante zur Feldemission untersucht. Sie zeigen jedoch nach dem Stand der Literatur nur unter Vakuum-Bedingungen stabiles Verhalten. Aufbauvarianten und Untersuchungen zur Betriebsstabilität sind in [NCI⁺97, TK96, SP96, HMN96] zu finden.

Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten erschien daher zu Beginn dieser Arbeit die Untersuchung der thermischen Elektronen-Emission zur Gasdetektion am aussichtsreichsten. Aufgrund der benötigten hohen Temperaturen (typisch über 800°C) kann man zudem eine schnelle Reaktionskinetik und nur geringe Feuchteinflüsse erwarten.

Eine wesentliche Eigenschaft der Feld- und thermischen Emission ist die exponentielle ϕ -Abhängigkeit. Im Fall der thermischen Emission beruht diese Aussage auf der Richardson-Dushman Gleichung:

$$j(\Phi(T), T) = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\phi(T)}{kT}\right) = A_0 \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\phi(T)}{kT}\right)$$

Sie beschreibt die Stromdichte, die von einem Festkörper mit der Austrittsarbeit ϕ bei der Temperatur T in den Außenraum emittiert wird. Die Konstante A_0 hat den Wert $1.2 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2\text{K}^2$ und ist nach der Theorie materialunabhängig. Da die Austrittsarbeit ϕ selbst noch temperaturabhängig ist, kann die Gleichung streng genommen nur als Verknüpfung der Größen ϕ und j bei einer Temperatur T betrachtet werden. Die Temperatur-Abhängigkeit ($d\phi/dT$) liegt bei Metallen und Oxiden aber nur im Bereich weniger 10^{-4} eV pro Kelvin (vgl. z.B. [HW50], dort findet sich für Wolfram ein Wert von $d\phi/dT = 6 \cdot 10^{-5}$ eV/K), so daß die Richardson-Gleichung auch zur Extrapolation über einen endlichen Temperaturbereich herangezogen werden kann.

Eine Variation von ϕ führt nach dieser Gleichung zu einer exponentiellen Änderung des Emissionsstroms, was im Hinblick auf eine hohe Oberflächensensitivität von Vorteil ist.

Daß die thermischen Emissionsströme durch Änderung des Oberflächenzustands erheblich moduliert werden, erkannte man bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts. Hintergrund war die Produktion von Vakuum-Kathoden-Röhren zur Signal- und Leistungsverstärkung. Mannigfaltig wird dort auf sauber auszuführende Präparation und Formierung der Emissionsoberflächen hingewiesen, da schon geringste Verunreinigungen den Strom um Größenordnungen verändern. So wird in [HW48] von dem extrem schädlichen Einfluß bereits geringster Gasverunreinigungen bei der Röhrenproduktion und im Betrieb berichtet.

Das macht deutlich, daß die Ströme sehr sensitiv auf Änderungen der Oberflächeneigenschaften reagieren, was als gute Voraussetzung für die Gasdetektion zählt. Nach Kenntnis des Autors ist die thermische Elektronen-Emission im Hinblick auf die Gasdetektion noch nicht untersucht worden. In der Literatur finden sich lediglich Untersuchungen zum Einfluß von Verunreinigungen und Restgasen, in jüngerer Zeit in [IYM87, INY93], im Hinblick auf die Röhrenproduktion in [HW50, HW48]. Es wurde darin jedoch keine systematische Charakterisierung zum Zweck der Gasdetektion auf Basis einer reversiblen Gas-Schicht-Wechselwirkung durchgeführt. Einzig die Austritts-arbeitsabhängige Emission positiver Ionen wurde in jüngerer Zeit bereits zur Sauerstoffdetektion in Motoren (λ -Sonde) genutzt [Com98].

Die Auswertung der Richardson-Dushman-Gleichung zeigt für die angestrebten Betriebstemperaturen von 500°C bis 1050°C und typische Austrittsarbeiten von 2 bis 6 eV, daß die ins Vakuum emittierten Ströme nur wenige Femto- bis Nanoampere betragen können und zudem noch bei Atmosphärendruck nachgewiesen werden müssen. Die Elektronenwechselwirkung mit Atomen, Molekülen und Ionen der Luft hat sekundäre Prozesse zur Folge, die die Stromdichte im Vergleich zum Vakuum nochmals erniedrigen.

Die vorliegende Arbeit liefert erste experimentelle Daten zur Austritts-arbeits-Gassensorik mit Hilfe von thermischen Emissionsströmen. Zentrale Arbeitspunkte sind der definierte Nachweis extrem geringer Ströme, das Screening geeigneter hochtemperaturstabiler Materialien und die Charakterisierung der elektrischen und gassensitiven Eigenschaften. Neben der Elektronenemission muß bei Temperaturen über 500°C auch die Emission positiv geladener Ionen in Betracht gezogen werden. Die Untersuchung dieser Effekte ist ein weiterer zentraler Punkt dieser Arbeit.

2 Theoretische Grundlagen

Das vorliegenden Kapitel beschreibt die Mechanismen, durch die die Emission von Elektronen und Ionen gassensitiv wird. Die dominierende Rolle spielt der Begriff der *Austrittsarbeit*, der als zentraler Parameter die Größe des emittierten Stroms bestimmt. Historisch gelangte die Austrittsarbeit bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts in den Blickpunkt des technischen Interesses. Die Entwicklung der Kathoden-Röhre, die auf der Basis von ins Vakuum emittierten Elektronenströmen zur Verstärkung und Gleichrichtung von Signalen dient, war der Hauptantrieb zur Charakterisierung und Untersuchung der Austrittsarbeit vieler Materialien. Ziel war und ist ein möglichst geringer Wert, um hohe Stromdichten zu erzielen. Schon damals erkannte man, daß die Oberflächenbeschaffenheit des Emissionsmaterials (Gasbelegung, Verunreinigung etc.) drastischen Einfluß auf die Emissionseigenschaften nimmt.

Die folgenden Abschnitte konkretisieren die gemachten Aussagen und stellen den Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Emissionsstrom her. Dabei werden auch die in diesem Zusammenhang häufig erwähnten Begriffe Oberflächenpotential und Kontaktpotentialdifferenz erläutert. An konkreten Mechanismen zur Erzeugung geladener Spezies an Festkörperoberflächen werden die thermische Elektronen-Emission und die Oberflächen-Ionisation erläutert. Letztere ist in der Lage, sowohl positiv als auch negativ geladene Spezies zu erzeugen.

2.1 Die Austrittsarbeit als gassensitive Größe

Die Vorgehensweise dieses Abschnittes orientiert sich an der Darstellung in *ADAMSON* [Ada82]. Betrachtet sei eine Phase α . Dabei kann es sich um einen kristallinen oder Teil eines polykristallinen Festkörpers handeln, der im elektrochemischen Sinne als homogen aufgefaßt wird.

Das **Voltapontential** Ψ^α einer Phase α ist das elektrische Potential, das unmittelbar an der Oberfläche, außerhalb der Phase vorliegt. Sein Nullpunkt befindet sich unendlich weit entfernt. Unmittelbar außerhalb meint, daß eine Testladung q in diesem Abstand keine signifikante Veränderung des Oberflächenpotentials bewirkt und sie sich auch nicht im Einflußbereich anderer Phasen befindet. Typische Abstände liegen im Bereich einiger Mikrometer [Ada82]. Der Ausdruck $q\Psi^\alpha$ kann demnach als die Arbeit interpretiert werden, um ein Teilchen der Ladung q aus dem Unendlichen an eine Stelle unmittelbar außerhalb der Phase α zu bringen.

Das **Galvani-Potential** Φ^α ist $1/q$ mal der Arbeit, um ein Teilchen mit der Ladung q vom Unendlichen durch die Phasengrenze in das Innere zu bringen. Zuerst ist eine Arbeit $q\Psi^\alpha$ und anschließend eine Arbeit $q\chi^\alpha$ aufzubringen. Letztere ist durch den *Oberflächenpotentialsprung* an der Phasengrenze α verursacht. Damit gilt die Gleichung

$$\Psi^\alpha + \chi^\alpha = \Phi^\alpha \quad (1)$$

Neben der rein elektrischen Arbeit muß im Allgemeinen noch eine chemische Arbeit verrichtet werden, so daß man zur umfassenden Beschreibung ein elektrochemisches Potential

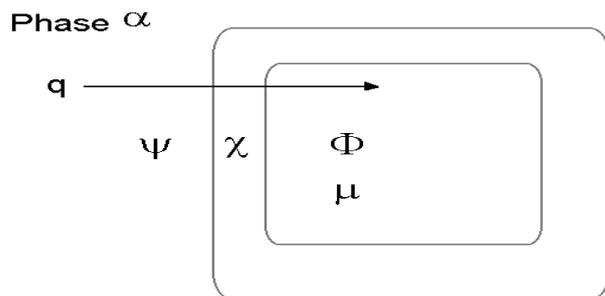


Abbildung 2.1 : Darstellung der elektrischen und chemischen Potentiale einer Phase α nach ADAMSON [Ada82]. Die Größe χ ist im Gegensatz zu den absoluten Potentialen ψ und Φ eine Potentialdifferenz.

$\bar{\mu}_i^\alpha$ für eine Spezies i mit Ladung q einführt. Es setzt sich als Summe aus chemischem μ_i^α und elektrischem Potential Φ^α zusammen:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + q\Phi^\alpha = \mu_i^\alpha + q(\Psi^\alpha + \chi^\alpha) \quad (2)$$

Trotz der Bezeichnung *Potential* handelt es sich beim chemischen- und elektrochemischen Potential um Energien, so daß das elektrische Potential Φ geeignet mit einer Ladung q multipliziert wurde.

Definition der Austrittsarbeit

Als Austrittsarbeit wird die aufzubringende Energie zur Entfernung eines Elektrons aus dem Inneren der Phase α zu einer Stelle unmittelbar außerhalb davon definiert. Mit den bereits bekannten Potentialen schreibt sich dieser Zusammenhang:

$$\phi = \bar{\mu}_i^\alpha - \Psi^\alpha = \mu_i^\alpha + \chi^\alpha$$

Wie weiter unten beschrieben, ist zur Messung des emittierten Stroms eine Gegenelektrode nötig. Für den daraus entstehenden Kondensator ist die Anwendung der vorangegangenen Begriffe durchgeführt: Die Emissions- und die Kollektorelektrode sind durch den Schaltkreis elektrisch miteinander verbunden, so daß die elektrochemischen Potentiale der Platten α und β gleich sind. Konkret bedeutet das, daß unmittelbar nach dem Kontaktieren Elektronen vom Material mit der kleineren Austrittsarbeit zum Material mit der Größeren solange übergehen, bis die elektrochemischen Potentiale (der Elektronen) beider Materialien gleich sind. Mit den Gleichungen (2) und (1) folgt dann:

$$q\Phi_i^\alpha + \mu_i^\alpha = \Phi_i^\beta + \mu_i^\beta \quad (3)$$

Kurzes Umformen ergibt das wichtige Ergebnis:

$$\phi^\alpha - \phi^\beta = \Psi^\beta - \Psi^\alpha = \Delta V \quad (4)$$

Gleichung (4) besagt, daß sich infolge des Potentialausgleichs eine Voltapentialdifferenz (Kontaktpotential) $\Delta V = \phi^\alpha - \phi^\beta$ zwischen zwei Phasen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten ausbildet. Es entspricht gerade der Austrittsarbeitendifferenz der beiden Materialien bzw. Phasen. Die Volta-Potentialdifferenz führt zur Bildung eines elektrischen Feldes. Diese Differenz ist Grundlage der Kelvin-Schwinger Methode zur Messung von Austrittsarbeitänderungen (vgl. z.B. [Ost00]).

2.1.1 Potentialverläufe bei Metallen und Halbleitern

Nach den allgemeinen Überlegungen zu elektrischen und chemischen Potentialen im vorherigen Abschnitt, die keine Angaben über den genauen räumlichen und energetischen Verlauf machten, erfolgt nun eine konkretisierte Darstellung der Potentiale. Als Materialtypen dienen Metalle, Halbleiter und Isolatoren. Galvani- und Voltapotentiale sind bis jetzt als

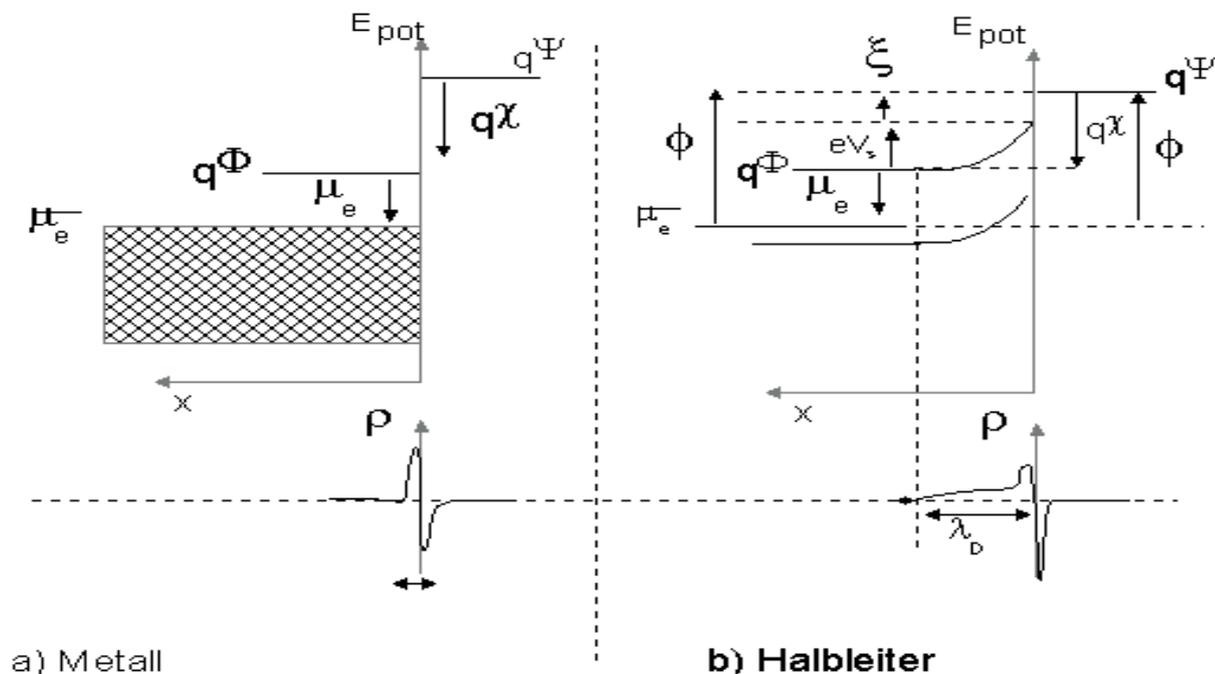


Abbildung 2.2 : Darstellung der Potentialverläufe und Ladungsträgerdichten an der Phasengrenze eines a) Metalls und b) eines Halbleiters.

zwei diskrete Potentiale im Inneren- und Äußeren einer Phase diskutiert worden. Es stellt sich die Frage nach dem Übergang von Ψ^α im Außen- zu Φ^α im Innenbereich. Durch die Terminierung der Festkörperstruktur an der Oberfläche ist dort die Dichte der Zustände im Vergleich zum Volumen verändert. Zusätzlich verursachen die an der Phasengrenze entstandenen besetzten Oberflächenzustände die Ausbildung einer Flächenladung [HG94]. Diese Ladung wird durch bewegliche Ladungsträger im Inneren des Festkörpers abgeschirmt. Aufgrund der unterschiedlichen freien Ladungsträgerkonzentration in Metallen, Halbleitern und Isolatoren, kommt es zu unterschiedlichem Kompensations-Verhalten. Abbildung 2.2 dient als Grundlage der folgenden Diskussion.

Die *Metalle* sind aufgrund ihrer hohen Dichte an frei beweglichen Ladungsträgern in der Lage, die Oberflächenladung innerhalb weniger Atomabstände (\AA) zu kompensieren. Der Ladungsverlauf ist analog dem in einer Dipolschicht. Die im Oberflächenbereich zur Kompensation notwendige Trägerdichte ist bei Metallen im Vergleich zur Volumen-Elektronendichte nicht signifikant erhöht, so daß kein drastischer Konzentrationsgradient zwischen Oberfläche und Volumen besteht.

Bei *Halbleitern* ist die zur Kompensation notwendige Trägerdichte im Allgemeinen größer als die Dichte im Volumen, so daß eine vollständige Kompensation nahe der Oberfläche

innerhalb weniger Å zu einem großen Diffusionsstrom in das Volumen führen würde (Gradient zwischen Oberflächen- und Volumendichte). Gleichgewicht kann nur durch eine Verteilung der Elektronen über einen breiteren Bereich erreicht werden. Die genaue Verteilung der Ladungen bestimmt den Potentialverlauf und kann mit der Poisson-Gleichung berechnet werden. Die Trägerdichten in Halbleitern sind meist zu gering, um eine Kompensation innerhalb weniger Å zu bewirken. Einem Dipolanteil in Halbleitern gibt man den Namen Affinität ξ (vgl. Abbildung 2.2). Die verbleibenden beitragenden Ladungsträger führen zu einer räumlich ausgedehnten Ladungszone mit zugehöriger Bandverbiegung V_s . Die Kompensationszone, deren Ausdehnung als Debye-Länge λ_D bezeichnet wird, kann sich bei Halbleitern über mehrere μm erstrecken [HG94].

Bei *Isolatoren* erstreckt sich die Kompensations-Zone aufgrund der geringen Trägerdichte über die gesamte Probendicke. Das elektrische Feld durchgreift den Isolator. Daher rührt die Bezeichnung *dielektrisch* (gr. Di = durch).

Aus den vorangegangenen Abschnitten lassen sich drei Beiträge zur Austrittsarbeit angeben:

$$\phi = (E_c - E_F) - eV_s + \xi \quad (5)$$

Änderungen der Austrittsarbeit lassen sich damit aufteilen in:

- Änderungen der Oberflächendipolschicht bzw. Affinität ξ
- Änderungen der Bandverbiegung $e\Delta V_s$
- Änderungen des Volumenanteils $\Delta(E_c - E_F)$ bzw. $\Delta(E_F - E_v)$

Der folgende Abschnitt diskutiert diese Beiträge bzw. ihre Änderung im Fall der Gaswechselwirkung genauer.

2.1.2 Gasinduzierte Austrittsarbeitsänderungen

Ausgangspunkt zur näheren Betrachtung der Mechanismen in Gleichung (5) ist ein Gas-molekül, daß sich der Oberfläche nähert und adsorbiert. Als Bedeckung θ wird im Folgenden der Quotient

$$\theta = \frac{N_{\text{ads}}}{N_0}$$

verstanden. N_{ads} bezeichnet dabei die Anzahl adsorbierter Moleküle und N_0 die Zahl aller möglichen Adsorptionsplätze.

Änderungen der Affinität - Dipolbeiträge

Die Adsorption kann zur Bildung einer elektrischen Doppelschicht führen. Die daraus resultierende Affinitätsänderung $\Delta\xi$ ist durch das permanente oder induzierte Dipolmoment des an der Oberfläche adsorbierten Moleküls bestimmt. Entscheidend ist, daß die einzelnen adsorbierten Moleküle ihr Dipolmoment vorwiegend gleichsinnig ausrichten, da

zufallsverteilte Momente keinen Nettoeffekt bewirken[GEFW96]. Zur Abschätzung des resultierenden Potentialsprungs kann die Helmholtz-Gleichung herangezogen werden:

$$\Delta\chi = \Delta\phi = \frac{e}{\epsilon_{rs}\epsilon_0}\tau N_0\theta$$

Dabei entspricht ϵ_{rs} der Oberflächen-Dielektrizitätskonstanten, θ der Oberflächenbedeckung ($0 \leq \theta \leq 1$), τ der Dipolflächendichte und N_0 der Anzahl der Adsorptionsplätze. Die Oberflächen-Dielektrizitätskonstante ϵ_{rs} kann nach [HG94] durch $\frac{\sqrt{2}}{2}\epsilon_{Bulk} \leq \epsilon_{rs} \leq \epsilon_{rs}$ abgeschätzt werden.

Die Helmholtzgleichung vernachlässigt die Wechselwirkung zwischen adsorbierten Spezies; damit ist sie primär nur bei kleinen Bedeckungen anwendbar. Zur quantitativen Abschätzung der Affinitätsänderung werde eine vollständige Bedeckung ($\theta = 1$) und ein typisches Molekül-Dipolmoment von 10^{-30} As m angenommen. Daraus ergeben sich Potentialänderungen von bis zu 500 meV [GEFW96].

Änderungen des Oberflächenpotentials V_s

Die Adsorption von Molekülen kann auch zur Änderung des Oberflächenpotentials führen. Im Bild des Bändermodells führt die Adsorption zu neuen, an der Oberfläche lokalisierten Zuständen. Diese weisen akzeptorischen oder donatorischen Charakter auf. Die Gase Sauerstoff und Stickstoffmonoxid sind typische Akzeptorerzeuger; Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Propan zeigen dagegen donatorischen Charakter.

Bei unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen von adsorbierten Spezies und Atomen im Festkörper, kommt es zu einem (partiellen) Ladungstransfer zwischen Molekül und Festkörper (Charge-Transfer-Modell). Der Grad des Ladungsübertrags wird anhand der nachfolgenden Definition der Partiaalladung δ bestimmt[HG94]:

$$\delta = -\frac{Q_{ss}}{eN_{ads}}$$

Die Partiaalladung ist also über das Verhältnis aus effektiv entstandener Oberflächenladung Q_{ss} und der Ladungs-Zahl $e \cdot N_{ads}$ der adsorbierten Moleküle definiert.

Als Folge der Adsorption bildet sich an der Oberfläche eine Ladung Q_{ss} , die durch eine Raumladungszone im Festkörperinneren kompensiert wird (vgl. Abschnitt 2.1.1). Es kommt zur Änderung der Trägerdichte und des Bandverlaufs in der Kompensationszone. Bei Kenntnis der Ladungsträgerdichten an der Oberfläche ($N_s \sim Q_{ss}$) und der Kompensationsdichte $N_i(l)$ im Volumen, kann die Potentialverbiegung aus der Poisson-Gleichung berechnet werden. Nach [MM89] ergibt die Berechnung:

$$\Delta V_s = \frac{eN_s^2}{2\epsilon\epsilon_0eN_i} = \frac{eN_0^2\theta^2}{2\epsilon\epsilon_0eN_i} \quad (6)$$

N_i bezeichnet die effektive (Kompensations-) Trägerdichte im Volumen, N_s die Dichte an der Oberfläche. Alle anderen Größen haben ihre übliche Bedeutung. Es ist anzumerken, daß nur chemisorbierte Moleküle zu einer Bandverbiegung beitragen[Koh89].

Im Bild des Bändermodells erhöhen (oxidierende) Gase mit akzeptorischem Charakter das Oberflächenpotential und liefern einen austrittsarbeits erhöhenden Beitrag. Umgekehrt erniedrigen reduzierende Gase die Austrittsarbeit. Es ist jedoch zu beachten, daß

die Oberflächenpotential-Änderung mitunter nur einen Beitrag zur ϕ -Änderung liefert und die Gesamtänderung von anderen Prozessen (z.B. Bulk-Wechselwirkung oder Affinitätsänderung) dominiert wird. Eine beispielhafte Untersuchung solcher Prozesse kann in [VTRB⁺83] gefunden werden.

Änderungen des Volumenanteils $\Delta(E_c - E_F)$

Die Wechselwirkung eines Gases mit dem Festkörper-Volumen wird im Wesentlichen durch die resultierende Verschiebung des Fermi-Niveaus charakterisiert. Ein Beispiel für derartige Wechselwirkungen ist das Entstehen von Fehlstellen im Volumen oxidischer Halbleiter[MM89]. Zur Diskussion sei das bei hohen Temperaturen n-halbleitende Metalloxid Ga_2O_3 betrachtet. Betreibt man das Oxid bei Temperaturen über 700°C , so stellt sich ein Sauerstoffdefizit ein. Die veränderte Stöchiometrie führt zur Bildung von Donatorzuständen, die zu einer Leitfähigkeit des bei Raumtemperatur isolierenden Ga_2O_3 führen. Diese Leitfähigkeit ist bei Betrachtung im Bändermodell mit einer Verschiebung des Fermi-Niveaus zu den Donatorzuständen der Sauerstofffehlstellen hin verbunden. Aus der Verringerung des Abstands $E_c - E_F$ resultiert eine Austrittsarbeitserniedrigung. Im Fall eines p-Halbleiters erhöht sich die Austrittsarbeit.

2.1.3 Adsorptionsisothermen

Es stellt sich die Frage, welche Austrittsarbetsänderung eine Bedeckung θ der Oberfläche mit adsorbierten Spezies zur Folge hat. Als Arbeitsgrundlage bedient man sich der Annahme, daß $\Delta\phi$ proportional der Gasbedeckung ist[HF91, HG94]:

$$\Delta\phi = \text{const} \cdot \theta(p_{\text{Gas}})$$

Die Belegung der Oberfläche in Abhängigkeit vom Partialdruck des applizierten Gases wird durch Adsorptionsisothermen beschrieben. Ein einfaches und in vielen Fällen doch hilfreiches Modell ist von I. Langmuir gegeben worden. Die kinetische Herleitung erfolgt über die Gleichheit der Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten im thermodynamischen Gleichgewicht. Die gemachten Annahmen sind:

- Die Adsorptionsrate ist proportional zu den freien Adsorptionsplätzen und dem Partialdruck des applizierten Gases:

$$d\theta/dt|_{\text{Ads}} = K_A \cdot p(A) \cdot (1 - \theta)$$

- Die Desorptionsrate ist der Bedeckung proportional:

$$-d\theta/dt|_{\text{Des}} = K_D \cdot \theta$$

- Die adsorbierten Moleküle gehen keine Wechselwirkung untereinander ein
- Jeder Adsorptionsplatz ist gleichwertig und kann nur ein Molekül binden

Für eine nicht dissoziative Adsorption folgt dann im Gleichgewicht von Adsorption und Desorption für den Bedeckungsgrad θ einer Oberfläche mit einem Gas A in Abhängigkeit von dessen Partialdruck $p(A)$:

$$\theta = \frac{Kp(A)}{1 + Kp(A)} \quad (7)$$

Dabei gilt für die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{K_A}{K_D}$. Im Grenzfall kleiner Partialdrücke $p(A)$ nimmt die Langmuir-Isotherme eine lineare Form an:

$$\theta = K \cdot p(A) \quad (8)$$

Dieser Grenzfall wird als Henry-Isotherme bezeichnet.

Bei den untersuchten polykristallinen Oberflächen kann nicht von der Gültigkeit der gemachten Annahmen ausgegangen werden. Oberflächen besitzen im Allgemeinen eine heterogene Struktur mit einer Vielzahl unterschiedlicher Adsorptionsplätze (Versetzungen, Fehlstellen etc.). Trotzdem vermag die Langmuir-Isotherme die experimentellen Befunde in vielen Fällen richtig zu beschreiben. Wichtig ist jedoch, daß aus der gemessenen Isotherme nicht auf eine der grundlegenden Isothermen rückgeschlossen werden kann, da die komplexen Verhältnisse an der Oberfläche zu viele freie Parameter bedingen.

Zur Beschreibung der gegenseitigen Wechselwirkung adsorbierter Teilchen und der Adsorption auf heterogenen Oberflächen sind weitere Isothermen wie die von Freundlich und Tempkin entwickelt worden [Fre26].

Alternativ können die experimentellen Ergebnisse auch über Adsorptionsisobaren $\theta = f(T)_{p=const}$ beschrieben werden. Einen typischen Verlauf der Bedeckung in Abhängigkeit der Temperatur zeigt Abbildung 2.3, die aus [IP75] entnommen wurde. Sie gilt bei konstantem Partialdruck des applizierten Gases und wird daher als Isobare bezeichnet. Die Belegung wird bei erhöhter Temperatur entscheidend durch das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption bestimmt. Bei $T = T_{\text{Max}}$ wird ein Maximum der Bedeckung erreicht. Darüber gewinnt die Desorption vermehrt Einfluß. Unterhalb von T_{Max} wird die Chemisorption aufgrund der vernachlässigbaren Desorption als irreversibel bezeichnet.

2.2 Thermische Elektronen-Emission

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Austrittsarbeitsänderungen durch Änderungen des thermischen Emissionsstroms von Festkörperoberflächen nachzuweisen. Zwei wesentlichen Mechanismen zur Erzeugung von Ladungsträgern sind die Oberflächen-Ionisation und die thermische Elektronen-Emission. Beide Mechanismen sind exponentiell von der Austrittsarbeit ϕ beeinflusst, was im Folgenden näher beschrieben wird. Zunächst werden die Mechanismen bei Vakuumbedingungen diskutiert und erst anschließend der Einfluß der Atmosphäre berücksichtigt.

2.2.1 Richardson-Dushman-Gleichung

Nach Abbildung 2.1 können Elektronen in einem Festkörper diesen nicht ohne Energieeinsatz verlassen. Im Grenzfall $T=0$ sind in einem Metall alle Zustände bis zur Fermi-Energie

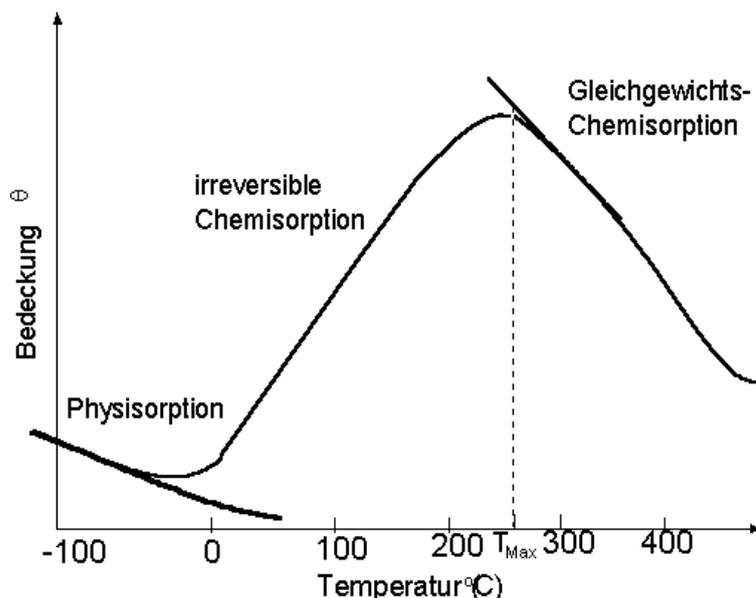


Abbildung 2.3 : Schematische Darstellung der Oberflächenbedeckung θ in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Partialdruck des applizierten Gases [IP75].

besetzt. Bei Erhöhung der Temperatur werden auch Energiezustände oberhalb des Fermi-Niveaus sukzessive besetzt (Breite der Fermi-Verteilung). Bei weiterer Erhöhung der Temperatur gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit zum Besetzen der Zustände über dem Vakuum-Niveau, so daß Elektronen aus dem Festkörper entfernt werden. In der Energiebilanz verbleibt im Allgemeinen ein Restteil als kinetische Energie ($E_{kin} = [E_e - q\Psi^{\alpha}]$), die zu einem Strom in den Außenraum führt.

Beiträge zum Emissionsstrom liefern alle Elektronen, die sich in Richtung der Oberfläche bewegen und dabei genügend Energie zum Überwinden der Oberflächenbarriere aufweisen. Die genaue Berechnung der Gesamtbilanz ist beispielsweise [Aza62] zu entnehmen. Das Ergebnis ist die klassische Richardson-Dushman Gleichung:

$$j(\Phi(T), T) = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\phi(T)}{kT}\right) = A_0 \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\phi(T)}{kT}\right) \quad (9)$$

Sie beschreibt die Stromdichte, die von einem Festkörper mit Austrittsarbeit ϕ bei der Temperatur T in den Außenraum emittiert wird. Die auftretende Konstante A_0 hat den Wert $1.2 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$ und ist nach der Theorie materialunabhängig. Da die Austrittsarbeit ϕ selbst noch temperaturabhängig ist, kann Gleichung (9) streng genommen nur als Verknüpfung der Größen ϕ und j bei einer Temperatur T betrachtet werden, Glücklicherweise liegt die Temperatur-Abhängigkeit ($d\phi/dT$) bei Metallen und Oxiden im Bereich weniger 10^{-4} eV pro Kelvin (vgl. z.B. [HW50], dort findet sich für Wolfram ein Wert von $d\phi/dT = 6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$), so daß die Richardson-Gleichung auch zur Extrapolation über einen endlichen Temperaturbereich herangezogen werden kann.

Tabelle 2.1 gibt einige mit Hilfe der thermischen Emission bestimmte Austrittsarbeiten von Metallen und Oxiden wieder. Die ermittelte Konstante A_0 ist, sofern der Literatur zu entnehmen, vermerkt [HW50, Par88, Aks87]. In der frühen Literatur (bis etwa 1940) finden sich je nach Autor drastische Abweichungen, zum Teil um mehrere eV. Das ist experimentell darin begründet, daß die Austrittsarbeit eine extrem oberflächensensitive

Metall	Konstante A	ϕ (eV)	Elementverbindung	ϕ (eV)
Cs	162	1.8	W-O	6.24
Fe	26	4.5	W-Cs	1.74
Al		4.1	Pt-O	6.55
Pt	32	5.3	Ni-O	6.34
W	60	4.5		
Ni		5.01		

Tabelle 2.1: Gemessene Austrittsarbeiten ϕ und A_0 -Konstanten verschiedener Elemente und fremdstoffbedeckter Metalle, entnommen aus [Aza62],[Wea77] und [HW50]. Die Konstante A_0 ist in Einheiten von ($10^4 \text{ A/m}^2 \text{ K}^2$) angegeben.

Größe ist. Hier deutete sich bereits damals eine starke Gassensitivität an. Verunreinigungen und unterschiedliche Proben-Vorbehandlung (z.B. Vakuumbedingungen) führen zu weiteren Abweichungen.

Im Experiment zeigt die Konstante A_0 im Gegensatz zur Theorie eine Materialabhängigkeit. Das ist in Tabelle 2.1 ersichtlich. Aufgrund der Verwendung polykristalliner Materialien und der je nach Kristallrichtung unterschiedlichen Austrittsarbeit tragen verschiedene Kristallite unterschiedlich zum Strom bei. Der Hauptanteil des Stroms wird von Stellen mit niedriger Austrittsarbeit geliefert, deren Fläche geringer als die geometrische Gesamtfläche ist. Daher werden für die Konstante A_0 kleinere Werte als erwartet gemessen. Eine weitergehende Diskussion der Effekte kann in [HW50] und [Aks87] gefunden werden.

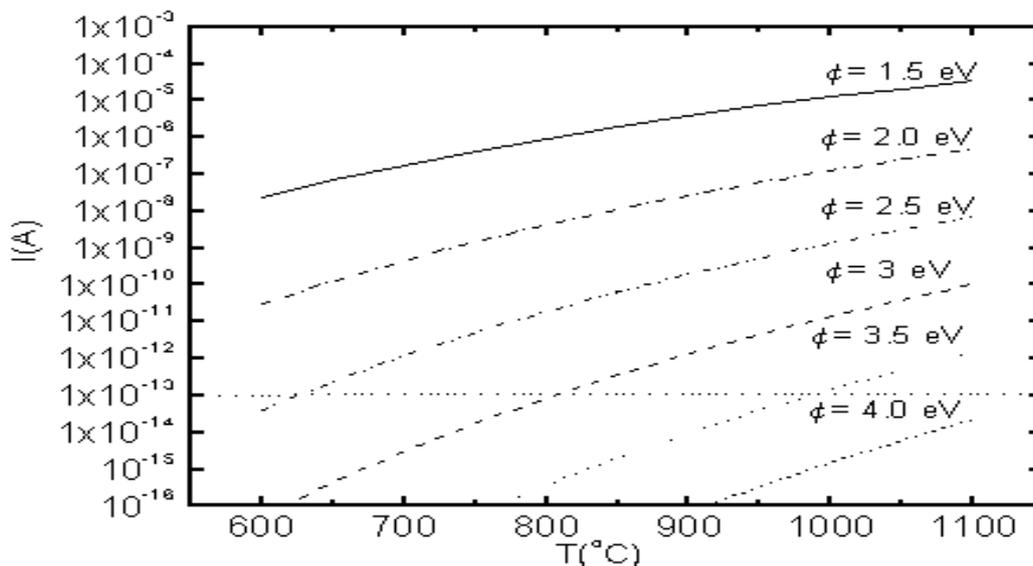


Abbildung 2.4 : Darstellung des Emissionsstroms von Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten ϕ im Temperaturbereich von 650°C bis 1100°C gemäß der Richardson-Dushman Gleichung. Es wurde eine praxisrelevante, emittierende Fläche von 9 mm^2 angenommen. Die in dieser Arbeit angenommene untere Nachweisgrenze von 100 fA ist als gestrichelte, horizontale Linie vermerkt.

Die Richardson-Dushman Gleichung kann zur Abschätzung einer oberen Grenze der zu erwartenden Ströme dienen. In Abbildung 2.4 ist eine Abschätzung der Strom-Größenordnung mit typischen in dieser Arbeit verwendeten Parametern zu sehen. Das sind Temperaturen im Bereich von 600°C bis 1100°C und eine geometrische Emissionsfläche von 9 mm².

Es wird deutlich, daß die Emissionsströme, abgesehen von Materialien mit Austrittsarbeiten unter 3 eV, bei Temperaturen unter 1000°C nicht mehr mit einem gewöhnlichen Multimeter nachzuweisen sind. Die untere Meßgrenze dieser Geräte liegt typischerweise bei 0.1-1 µA. Durch Verwendung eines sehr empfindlichen Elektrometers und einer geeigneten experimentellen Anordnung konnte die Nachweisgrenze in dieser Arbeit auf 100 fA gesenkt werden. Selbst dann sollte, um im Vakuum bei 1050°C Ströme oberhalb von 100 fA zu erhalten, die Austrittsarbeit ϕ einen Wert von 3.5 eV nicht wesentlich überschreiten.

Es ist anzumerken, daß Gleichung (9) rein klassisch abgeleitet wurde. Sie vernachlässigt den quantenmechanischen Effekt, daß Elektronen mit Energien über dem Vakuumpotential an der Oberflächenbarriere reflektiert werden können, so daß oft eine geringere Stromdichte als nach Gleichung (9) gemessen wird. Dieser Effekt beeinflusst auch den Wert der Emissionskonstanten A_0 . Die Reflektion wird im Wesentlichen durch den Verlauf des Oberflächenpotentials bestimmt. Qualitativ nimmt die Reflektionswahrscheinlichkeit mit dem Betrag des Oberflächenpotential-Gradienten zu (vgl. [Fli91]). Experimentell kann die Reflektion oft vernachlässigt werden. Eine genauere Betrachtung dieses Sachverhaltes findet sich in [HW50].

2.2.2 Kennlinien einer Emissionskathode

Zur Messung des von einer Kathode emittierten Stroms ist wenigstens eine Auffangelektrode notwendig, so daß sich ein Kondensatoraufbau ergibt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Die Potentialverhältnisse innerhalb des Kondensators beeinflussen die Emission der Kathode. Daraus ergeben sich im Vakuum Strom-Saugspannungs Kennlinien, die im Folgenden näher betrachtet werden:

- Anlaufstromgebiet
- Raumladungsstromgebiet
- Sättigungsstromgebiet

Das Anlaufstromgebiet

Die Emissions- und die Kollektor-Elektrode bestehen meist aus verschiedenen Materialien, so daß zwischen ihnen eine Volta-Potential-Differenz ΔV besteht. Bei kleinen Abständen im Bereich von Mikro- bis Millimetern hat das ein nicht zu vernachlässigendes Feld zur Folge, daß Einfluß auf die Bewegung der emittierten Elektronen nimmt. Aus Abbildung 2.5 ist unmittelbar ersichtlich, daß die Elektronen zusätzlich zur Austrittsarbeit ϕ_K den durch ΔV und U_s (angelegte Saugspannung) verursachten Potentialberg überwinden müssen. Als gesamte effektive Austrittsarbeit ϕ_{eff} ergibt sich:

$$\phi_{\text{eff}} = \phi_K + e(\Psi_K - \Psi_A - U_s) = \phi_k + (\phi_A - \phi_K - eU_s) = \phi_A - eU_s$$

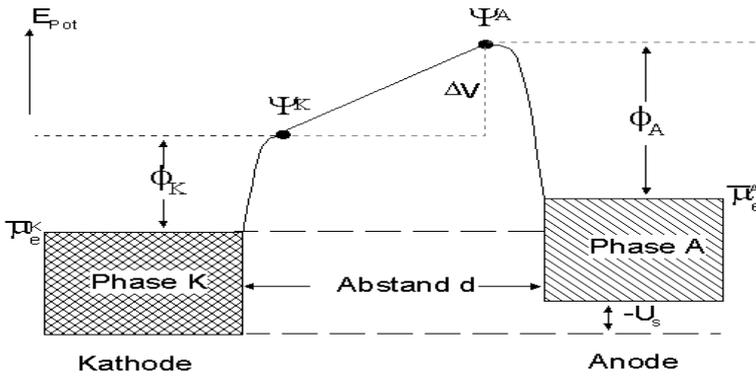


Abbildung 2.5 : Darstellung der Potentialverhältnisse zwischen zwei elektrischen Leitern mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten.

Nur Elektronen mit ausreichend kinetischer Energie zum Überwinden der Barriere können die Anode erreichen. Bei zu geringer Energie werden sie in Richtung Kathode zurückgeworfen. Zur allgemeineren Betrachtung wurde eine zusätzliche Saugspannung U_s zwischen Anode und Kathode angelegt. Das Vorzeichen von U_s wurde negiert, da eine positive Spannung die Energie der Elektronen im Potentialbild absenkt. Einsetzen in die Richardson-Gleichung liefert die Anlaufstrom-Kennlinie:

$$j_{\text{Anlauf}} = A \cdot T^2 \exp\left(\frac{eU_s - \phi_a}{kT}\right) \quad (10)$$

Danach liefert eine logarithmische Auftragung der Stromdichte eine lineare Abhängigkeit von der Saugspannung U_s . Bemerkenswert ist, daß der Anlaufstrom nicht mehr von der Austrittsarbeit der Kathode, sondern allein von der Austrittsarbeit der Kollektorelektrode abhängt. Das ist Abbildung 2.5 anschaulich zu entnehmen. Das Anlaufgebiet erstreckt sich bis zu Spannungen $U_s = \phi_A/e$. Oberhalb davon kompensiert die Saugspannung U_s das Voltapotentiale und der Strom bleibt in erster Näherung konstant (Sättigungsgebiet). Die Nichtkonstanz des Sättigungsstroms bei hohen Saugspannungen ist die Folge des im übernächsten Abschnitt beschriebenen Schottky-Effekts.

Das Raumladungstromgebiet

Bisher wurde eine Störung des Voltapentials durch die Elektronen-Emission vernachlässigt, was lediglich bei geringen Stromdichten erlaubt ist. Eine negative Raumladungswolke führt zu einem zusätzlichen Potentialberg vor der Kathode. Dieser Sachverhalt ist Abbildung 2.6 zu entnehmen, dabei ist eine entsprechend hohe Saugspannung U_s zur Kompensation des Voltapentials angenommen. Analog zum vorherigen Abschnitt (Anlaufstromgebiet) kann hier eine effektive Austrittsarbeit $\phi_{\text{eff}} = \phi_K - eU_m$ zugrundegelegt werden. Dabei ist zu bemerken, daß die Saugspannung die Ladungsträgerverteilung und damit die Form des Zwischenraum-Potentials empfindlich beeinflusst. Es ergibt sich eine charakteristische Strom-Spannungskennlinie. Zur Berechnung des genauen Potentials und der resultierenden Kennlinie wird die Poisson-Gleichung herangezogen. Die genaue Rechnung kann beispielweise in [HW50] oder [Ger95] gefunden werden. Als Ergebnis ergibt sich bei konstanter Temperatur das Langmuir-Child Gesetz:

$$j_{\text{Raumladung}} = \frac{\sqrt{2}}{9\pi} \cdot \sqrt{\frac{e}{m}} \cdot \frac{U_s^{\frac{3}{2}}}{d^2} \quad (11)$$

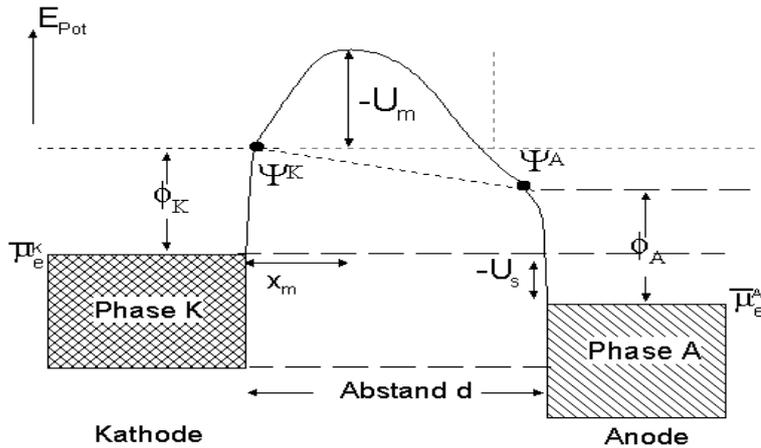


Abbildung 2.6 : Darstellung der Potentialverhältnisse zwischen zwei elektrischen Leitern im raumladungsbegrenzten Fall.

Im wesentlichen sagt Gleichung (11) voraus, daß der Strom proportional zu $U_s^{\frac{3}{2}}$ ist. Damit ergibt sich in doppellogarithmischer $I(U_s)$ -Auftragung ein linearer Zusammenhang.

Das Sättigungsgebiet

An das Anlaufstromgebiet schließt sich das Sättigungsgebiet an. Es ergibt sich, wenn eine ausreichend hohe Spannung U_s den durch Raumladungseffekte und Voltapotentiale erzeugten Potentialberg verbannt und dadurch alle austretenden Elektronen die Anode erreichen. Aufgrund der Stromerhaltung folgt die Größe des Sättigungsstroms direkt aus der Richardson-Dushman Gleichung.

Der Schottky-Effekt

In erster Näherung ist der Strom im Sättigungsgebiet unabhängig von der Saugspannung U_s . Bei genauerer Analyse steigt der Strom jedoch weiterhin als Funktion der Saugspannung an. Grund ist die durch ausreichend hohe Feldstärken bewirkte Änderung des Kathoden-Voltapentials. Zur graphischen Darstellung der elektrischen Verhältnisse an der Phasen-Oberfläche dient Abbildung 2.7. Bei Applikation eines konstanten elektrischen Feldes E ergibt sich das Voltapential der Kathode aus der Überlagerung des

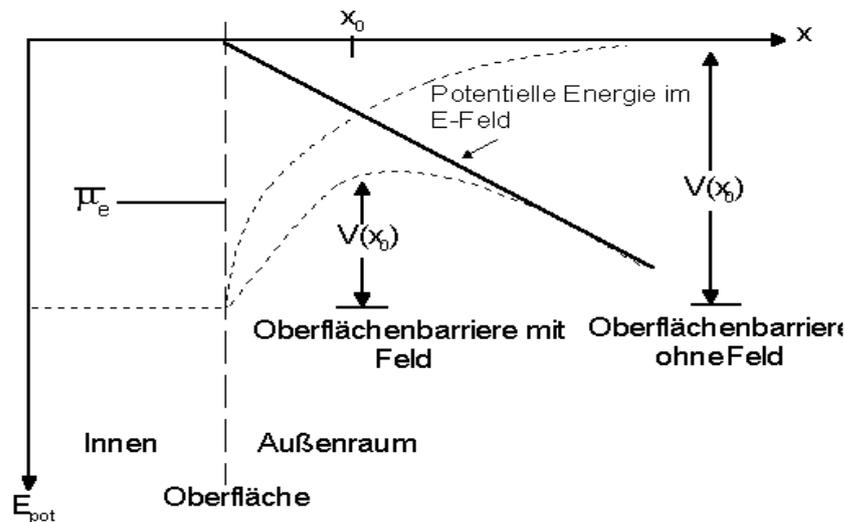


Abbildung 2.7 : Reduktion der Oberflächenbarriere durch Applikation elektrischer Felder: der Schottky-Effekt.

ungestörtem Oberflächenpotentials und dem Potential des elektrischen Feldes. Es kommt zur Ausbildung eines Maximums, das die effektive Austrittsarbeit bestimmt. Rechnerisch ergibt sich eine Verringerung der Austrittsarbeit um den Betrag (vgl. z.B. [Aza62])

$$\Delta\phi = -e\sqrt{\left(\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}\right)} \quad (12)$$

Diese Austrittsarbets-Reduzierung wird als Schottky-Effekt bezeichnet [Aza62]. Zur Abschätzung des Schottky-Effekts sei die maximale, in dieser Arbeit verwendete Feldstärke betrachtet. Bei einem Elektrodenabstand von 1 mm und einer maximalen Spannung von 250 V ergibt sich bei angenommener Homogenität eine Feldstärke $E_{\max} = U/d = 250 \text{ V/mm}$. Gemäß Gleichung (12) bedingt das eine Korrektur von $d\phi = -0.019 \text{ eV}$. Verglichen mit dem Absolutwert $\phi \geq 1$ ist das gering, kann aber aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Stroms nicht vollständig vernachlässigt werden. Die relative Änderung des Stromes ist durch $\exp(+0.02/kT)$ gegeben, was bei 1000°C einer Änderung von 26% gegenüber dem Null-Feld Fall entspricht.

Im Sättigungsgebiet führt dieser Effekt dazu, daß sich der Strom bei steigender Saugspannung weiter erhöht. Die durch Gleichung (12) beschriebene Erhöhung ist im Vergleich zur Steigung im Anlaufgebiet (vgl. Gleichung 10) aber viel geringer, was in Abbildung 2.8 beobachtet werden kann.

Temperatur-Inhomogenitäten

Es kann im Allgemeinen nicht von einer konstanten Temperatur über der gesamten Emissionsfläche ausgegangen werden. Auch das verhindert eine Stromsättigung und macht den experimentellen Nachweis des Schottky-Effekts an polykristallinen Materialien oft nur schwer möglich [HW50].

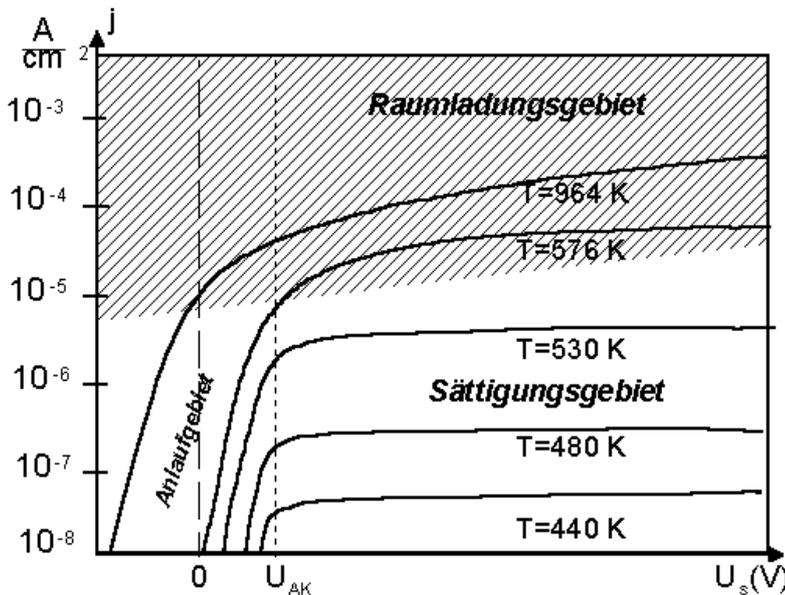


Abbildung 2.8 : Darstellung des Emissionsstroms in Abhängigkeit der Saugspannung U_s für einige Kathodentemperaturen. Die drei Kennlinienbereiche sind gut zu erkennen. Der Eintrag U_{AK} auf der Abszisse entspricht der Volta-Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode. Die Austrittsarbeit der Kathode beträgt 1.3 eV.

Zusammenfassende Darstellung der Kennlinien-Bereiche

Abbildung 2.8 stellt die drei Kennlinienbereiche zusammenfassend für eine Emissionskathode ($\phi=1.3 \text{ V}$) in Abhängigkeit der Saugspannung U_s mit der Kathodentemperatur

als Parameter dar. Die Daten wurden aus [HW50] entnommen. Die Abbildung macht zudem deutlich, daß bei hohen Temperaturen (hier $T = 964$ K) ein Teil der Elektronen die Volta-Potentialbarriere (zwischen Kathode und Auffangelektrode) aufgrund ihrer großen kinetischen Energie auch ohne Saugspannung überwinden können.

Austrittsarbeitsverteilung auf der Oberfläche

Die vorangegangenen Abschnitte gingen von einer idealen Kathode mit einer einzigen Austrittsarbeit aus. Bei der Verwendung polykristalliner Materialien liegt dieser Fall nicht vor, da unterschiedliche Kristall-Ebenen im Allgemeinen unterschiedliche Austrittsarbeiten besitzen. Dieser Fall läßt sich durch eine ortsabhängige Austrittsarbeit $\phi(x, y)$ beschreiben. Die arithmetisch gemittelte Austrittsarbeit $\bar{\phi}$ ist durch

$$\langle \phi \rangle = \frac{1}{F} \int_S dx \cdot dy \cdot \phi(x, y) \quad (13)$$

definiert. Die Größe F bezeichnet dabei die gesamte, emittierende Fläche. Dieser Mittelwert ist für den emittierten Strom jedoch nicht maßgebend, da die Austrittsarbeit in der Richardson-Dushman Gleichung exponentiell auftritt.

Naheliegender ist eine Mittelung über die Beiträge zum Gesamt-Emissionsstrom. Unter der Annahme, daß der durch unterschiedliche Austrittsarbeiten hervorgerufene Strom die grundsätzliche Form der Richardson-Dushman Gleichung nicht ändert, kann eine gemittelte Austrittsarbeit $\bar{\phi}$ eingesetzt werden:

$$I_s = j_s \cdot F = A \cdot F \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\bar{\phi}}{kT}\right) \quad (14)$$

Zur analytischen Berechnung der Größe $\bar{\phi}$ betrachtet man den gesamten von der Oberfläche emittierten Strom:

$$I_s = \frac{1}{F} \int_S dx \cdot dy \cdot \exp\left[-\frac{\phi(x, y)}{kT}\right] \quad (15)$$

Aus der Gleichsetzung der beiden vorhergehenden Formeln ergibt sich die Definitionsgleichung der mittleren Austrittsarbeit $\bar{\phi}$:

$$\bar{\phi} = \frac{kT}{e} \cdot \ln \left[\frac{F}{\int_S dx \cdot dy \cdot \phi(x, y)} \right] \quad (16)$$

Aus Gleichung (16) folgt, daß die Emission im Wesentlichen durch die kleinste vorkommende Austrittsarbeit bestimmt wird. Dazu sei der Spezialfall einer Emissionskathode mit nur zwei unterschiedlichen Austrittsarbeiten ϕ_{\min} und ϕ_{\max} (Flächenbeziehung: $F = F_{\min} + F_{\max}$) betrachtet. Für die Abweichung $(\bar{\phi} - \phi_{\min})$ ergibt sich aus Gleichung (16):

$$\bar{\phi} - \phi_{\min} = -\frac{kT}{e} \cdot \ln \left(\frac{1}{F} \left(F_{\min} + F_{\max} \exp \left[\frac{\phi_{\max} - \phi_{\min}}{kT} \right] \right) \right) \quad (17)$$

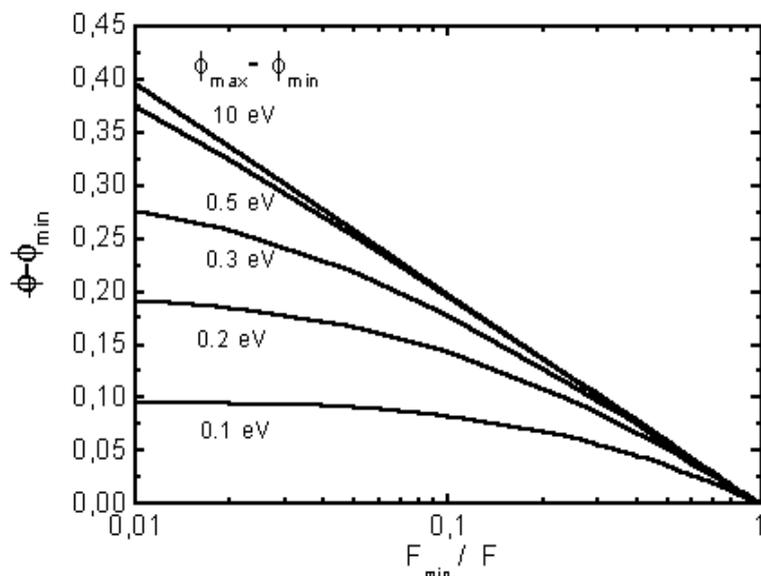


Abbildung 2.9 : Unterschied zwischen mittlerer $\bar{\phi}$ und kleinster Austrittsarbeit ϕ_{min} in Abhängigkeit des relativen Flächenanteils F_{min} bei $T=1000$ K nach Gleichung 17.

Abbildung 2.9 gibt eine graphische Darstellung der Abweichung von der mittleren Austrittsarbeit nach Gleichung (17) für verschiedene Werte von $\phi_{min} - \phi_{max}$ bei einer Temperatur von 1000 K. Daraus läßt sich erkennen, daß der kleinste Austrittsarbeitwert die Emission dominiert, da die Abweichung vom Mittelwert $\bar{\phi}$ selbst bei großen Werten von $\phi_{min} - \phi_{max}$ nur wenige zehntel eV beträgt.

Gleichung (16) bedingt zudem eine Temperaturabhängigkeit der mittleren Austrittsarbeit, obwohl die einzelnen, ortsbezogenen Austrittsarbeiten $\phi(x, y)$ als temperaturunabhängig angenommen sind. Das ist eine Folge des Mittelungsverfahrens; die arithmetisch gemittelte Austrittsarbeit $\langle \phi \rangle$ in Gleichung 13 besitzt diese Eigenschaft nicht.

2.2.3 Kathodentypen

Im Laufe der technischen Entwicklung haben sich unterschiedliche Kathodentypen herausgebildet, von denen die Verbreitetsten im Folgenden kurz beschrieben werden:

Metallkathoden

Der technisch einfachste Fall besteht in der direkten Verwendung von Metallen. Diese müssen eine hohe thermische und mechanische Stabilität aufweisen, da aufgrund der hohen Austrittsarbeit von Metallen (Platin 5.3 eV, Wolfram 4.5 eV, Eisen 4.5 eV, Palladium 5 eV [Wea77]) hohe Temperaturen von meist über 2000 °C zur Erzielung merklicher Emissionsströme notwendig sind. Im Laufe der technischen Entwicklung haben auch Metalllegierungen zur Verbesserung der mechanischen Stabilität und des Emissionsvermögens Eingang in die Produktion gefunden [HW50].

Fremdstoffbedeckte Metallkathoden

Die Emissionseigenschaft eines Metalls wird durch die Adsorption dünner Schichten von anderen Materialien erheblich geändert. Die Wirkung kann durch die in Abschnitt 2.1.2

beschriebenen Mechanismen erklärt werden. Die Dicke der Schicht darf wenige Atomlagen nicht überschreiten, da sonst die Austrittsarbeit der abgeschiedenen Schicht die Emission bestimmt. Im Fall der Abscheidung von Caesium (Cs) auf Wolfram kann dessen ursprüngliche Austrittsarbeit von etwa 4.5 eV bedeckungsabhängig auf bis zu 1.4 eV erniedrigt werden [HW50]. Die Ursache liegt in der Ausbildung einer Dipolschicht an der Wolfram-Oberfläche. Die Ionisation der Cesium-Moleküle kann durch den Oberflächenionisations-Mechanismus in Abschnitt 2.3 verstanden werden, da die Ionisationsenergie von Cs geringer als die Austrittsarbeit von Wolfram ist. Durch die erniedrigte Austrittsarbeit sind fremdstoffbedeckte Metallkathoden schon bei Temperaturen über 1000°C in der Lage, Ströme im Mikro- bis Milliampere Bereich zu liefern.

Oxidkathoden

Im Fall der Oxidkathoden wird ein Metalloxid auf ein Grundmetall aufgebracht. In nahezu allen Fällen handelt es sich dabei um Oxide der Alkalimetalle. Im Vergleich zu den fremdstoffbedeckten Kathoden ist die Oxydschicht mindestens einige hundert Nano- bis Mikrometer dick. Im Volumen und in geringerem Maße auch an der Oberfläche befindet sich nach einer vorangegangenen Formierung (Reduktion des Oxids) überschüssiges Metall. Diese Oberflächenschicht zeigt eine endliche elektronische Leitfähigkeit mit oft halbleitendem Charakter und Austrittsarbeiten von meist weniger als 2 eV. Eine umfassende Darstellung zur Herstellung von Oxidkathoden kann in [HW48] gefunden werden.

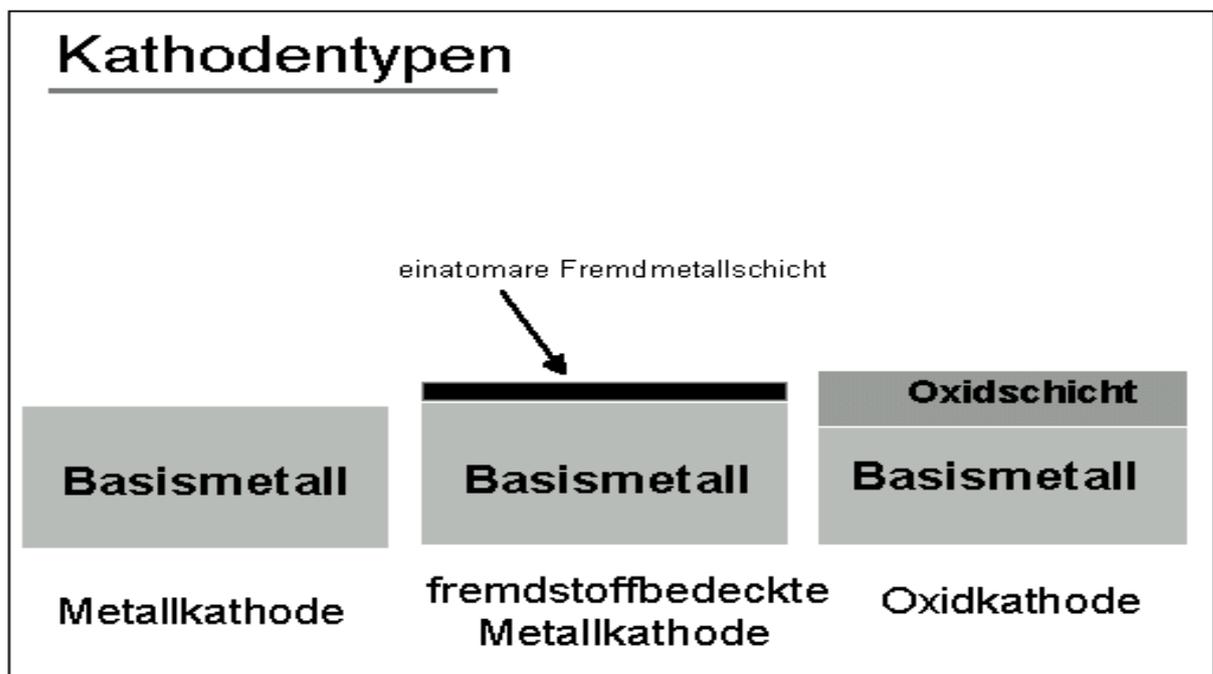


Abbildung 2.10 : Schematische Darstellung verschiedener Kathodentypen, die Eingang in die technische Verwertung gefunden haben.

2.3 Oberflächenionisation

Erhitzt man ein Material, so treten nicht nur elektronische Emissionsströme auf, es lassen sich oft auch Teilchen mit positiver Ladung feststellen. Der folgende Abschnitt beschreibt den Oberflächenionisations-Mechanismus, der die Bildung von positiven Ladungsträgern an der Oberfläche schon bei moderaten Temperaturen um 500°C ermöglicht. Es können damit auch negative Ladungsträger erzeugt werden, so daß eine Vielzahl von Ionenquellen auf diesem Mechanismus basiert[Bel93, Alt92, HPHW94, STTM98].

Bei der Adsorption von Molekülen an der Oberfläche können diese nach dem Charge-Transfer-Modell (vgl. Abschnitt 2.1.2) partiell geladen oder ionisch an die Oberfläche gebunden werden. Die Oberflächen-Spezies können auch vorher aus dem Volumen an die Oberfläche diffundiert sein (z.B. Verunreinigungen, Dotierungen). Bei ausreichend hoher Temperatur oder Feldstärke desorbieren die Ionen von der Oberfläche und können als Strom nachgewiesen werden. Es wird im Folgenden der Einfluß der Austrittsarbeit auf diesen Prozeß beschrieben.

2.3.1 Die Langmuir-Saha-Gleichung

Für ein System im thermischen Gleichgewicht folgt aus der Boltzmann-Statistik das Verhältnis von neutralen (n_a) zu ionisierten Molekülen (n_+) in der Gasphase (Ionisationsenergie I):

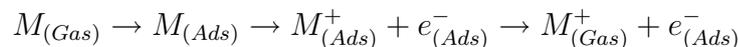
$$\frac{n_+}{n_a} \sim \exp\left(-\frac{I}{kT}\right)$$

Bei an der Oberfläche adsorbierten Molekülen kann die Festkörperoberfläche zusätzliche Energiebeiträge zur Ionisationsenergie liefern[VL77]. Diese Zusatzenergie kann dadurch erklärt werden, daß in Umkehrung zur Entfernung, bei der Abgabe eines Elektrons an den Festkörper (Ionisation) die Austrittsarbeit als Energie frei wird. Die Ionisationsenergie verringert sich um den Betrag von ϕ . Das Verhältnis von neutral zu ionisch desorbierenden Teilchen unter Berücksichtigung des Einflusses der Festkörperoberfläche wird durch die Saha-Langmuir-Gleichung (18) erfaßt:

$$\frac{n_+}{n_a}|_{Ads} \sim \exp\left(-\frac{I - \phi}{kT}\right) \quad (18)$$

Die experimentelle Untersuchung von Oberflächen-Ionisationsprozessen auf Basis von Gleichung (18) ist meist der Gestalt, daß ein Atomstrahl geringer Intensität (Vermeidung von starken Belegungen) auf eine Oberfläche mit bekannter Austrittsarbeit gelenkt und der von der Oberfläche desorbierende Ionenstrom gemessen wird[Alt92, AJM93, Kam66, KKS⁺96].

Der Oberflächenionisationsprozesses eines Atoms M verläuft dann oft nach dem folgenden Schema[INL⁺96]:



Die Subskripte beziehen sich auf adsorbiert (Ads) oder in der Gasphase (Gas) befindlich.

Alkalimetall	E_i
Li ⁺	2.55 ± 0.03
Na ⁺	2.30 ± 0.03
Ka ⁺	2.05 ± 0.02

Tabelle 2.2: Experimentell ermittelte Desorptionsenergien für Alkalimetall-Ionen, die von einer polykristallinen Wolframoberfläche im UHV desorbieren. [Kam66].

Der Mechanismus ist nicht auf die Ionisation einfallender Atomstrahlen beschränkt. Auch bereits auf der Oberfläche befindliche oder durch Segregation an die Oberfläche gelangte Atome und Moleküle tragen zu einem positiven Ionenstrom von der Oberfläche bei. In [Com98] wird eine Platin-Dünnschicht mit Alkali-Atomen (Li,Ka,Na) dotiert und bei Temperaturen über 400°C zur Emission von positiven Alkali-Ionen gebracht. Die durch Desorption verlorenen Alkali-Atome werden durch Diffusion bzw. Segregation aus dem Volumen ersetzt.

Für den Fall, daß die Austrittsarbeit größer als die Ionisierungsenergie ist, werden alle Moleküle mit einer Wahrscheinlichkeit $P = \frac{n_+}{n_a+n_+} = 1$ ionisch desorbiert.

Gleichung (18) macht keine Aussage über die Wahrscheinlichkeit einer Desorption und dem damit bei einer Temperatur T resultierenden Strom. Ein adsorbiertes Molekül desorbiert nach einer mittleren Verweilzeit $\tau_{a,i}$ (Subskript a=Atom, i=Ion). Im Fall der nicht-aktivierten Adsorption ist die Desorptionswahrscheinlichkeit umgekehrt proportional zur mittleren Verweilzeit an der Oberfläche[Kam66]:

$$P_{i,a} = \frac{1}{\tau_{i,a}} = \frac{1}{\tau_{i,a}^0} \exp\left(-\frac{E_{i,a}}{kT}\right) \quad (19)$$

Die Größen E_a und E_i bezeichnen die Desorptionsenergien für Atome und Ionen. Bei einatomigen Gasen entspricht das der Bindungsenergie[Kam66]. Die Größen E_a und E_i sind folgendermaßen verknüpft:

$$E_a = E_i - e(I - \phi) \quad (20)$$

Der Ionen-Strom von einer Oberfläche zeigt daher in Abhängigkeit der Größen ϕ, E_a und I die nachstehende Charakteristik:

$$I \sim \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \sim \exp\left(-\frac{E_a + e(I - \phi)}{kT}\right) \quad (21)$$

Typische Werte für E_i von Alkalimetallen auf reinem Wolfram sind in Tabelle 2.2 dargestellt[Kam66]. Die ionische Desorption von Oberflächenverunreinigungen ist nach Gleichung (18) im Wesentlichen durch die Parameter E_a und ϕ bestimmt. Im Fall einer Gasadsorption mit großer Bedeckung ändert sich meist sowohl die Desorptionsenergie E_a als auch die Austrittsarbeit ϕ . Bei heterogenen Oberflächen mit unterschiedlichen Adsorptionsplätzen resultieren noch komplexere Verhältnisse, so daß dann eine Beurteilung allein auf der Basis von Emissionsströmen schwierig erscheint.

2.3.2 Lokale Ladungsträgerbildung

Findet die Ladungsträgerbildung durch Ionisation dominierend im Volumen statt, so zeigt sich bei beiden Saugspannungspolaritäten ein resultierender Strom, der im Wesentlichen

durch Beweglichkeit und Rekombinationsverhalten der entstandenen Ionen und Elektronen bestimmt ist. Kann dieser Mechanismus vernachlässigt werden, so sind Elektroden-effekte zur Ladungsträgererzeugung heranzuziehen. Nimmt man die Erzeugung an nur einer Elektrode und auch nur einer Polarität an, so ergibt sich abhängig von der Polarität nur bei positiven oder nur bei negativen Saugspannungen ein resultierender Strom. Es kann durch die Saugspannungs-Polarität also selektiv eine Sorte von Ladungsträgern zur Gegenelektrode transportiert werden. Entstehen an der Elektrode dagegen beide Polaritäten so ist bei ausreichender Sensitivität des Meßaufbaus bei beiden Polaritäten ein Strom nachzuweisen. Das macht deutlich, daß die Charakterisierung der Proben sowohl bei positiven als auch bei negativen Saugspannungen erfolgen muß.

2.4 Ladungsträgerbewegung in Gasen

Die thermische Elektronenemission und die Oberflächenionisation können als Elementarvorgänge zur Bereitstellung von Ladungsträgern betrachtet werden. Durch sie entstehen freie Elektronen und Ionen.

Gelangen diese in ein Gas, so können sich durch den Zusammenstoß mit Gasteilchen weitere Elementarvorgänge, die zu einer Trägerumwandlung führen, anschließen. Die Stromdichte gemäß Richardson-Dushman gilt daher sicher nicht in Gasen, da sie von freien Ladungsträgern im Vakuum ausgeht.

Der folgende Abschnitt diskutiert zunächst die Bewegung von Ladungsträgern in Gasen und skizziert anschließend mögliche Trägerumwandlungs-Folgeprozesse, die Einfluß auf den gemessenen Strom haben.

Beweglichkeiten

Die in das Umgebungsgas emittierten Ladungsträger sind dem angelegten Saugfeld ausgesetzt. Der einsetzenden thermischen, isotropen *Schwirrbewegung*¹ (isotrope Geschwindigkeit v) überlagert sich eine gerichtete Trägerbewegung in Richtung der Feldlinien. Die Beschleunigung der Ladungsträger wird durch elastische Stoßprozesse und durch inelastische Wechselwirkungen behindert. Es kommt zur Einstellung eines Gleichgewichts mit einer resultierenden mittleren Geschwindigkeit. Bei hohen Gasdrücken (Normaldruck) und moderaten Feldstärken ist die erreichte Trägergeschwindigkeit u meist der Feldstärke E proportional:

$$u = \mu \cdot E$$

Der Proportionalitätsfaktor μ wird als Beweglichkeit bezeichnet.

Eine Molekül legt, bevor es mit einem Molekül, Atom, Ion oder Elektron der Umgebungsatmosphäre wechselwirkt, eine mittlere freie Weglänge λ zurück. Zwischen der Beweglichkeit und der mittleren freien Weglänge besteht die Beziehung:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \frac{e \cdot \lambda}{M \cdot v} \quad (22)$$

¹Die thermische Schwirrbewegung mit der Geschwindigkeit v führt im Mittel zu keinem meßbaren Strom

Ion-Gas	Beweglichkeit [cm^2/Vs]	Ion-Gas	Beweglichkeit [$10^3 cm^2/Vs$]
O_2^- -Luft	2.18	Li ⁺ -He	2.5
N ⁺ -Luft	2.09	Na ⁺ -Ne	8.95
H ⁺ -Luft	8.2	K ⁺ -Argon	2.8
Raumtemperatur, Normaldruck 1013 mbar		Rb ⁺ -Kr	1.6
		Cs ⁺ -Xe	1.0
		0°C , 1.33 mbar	

Tabelle 2.3: Tabelle der Beweglichkeiten einiger Ionen in verschiedenen Gasen aus [Eng55]. Temperatur und Gasdruck sind unter der Tabelle angegeben.

Die mittlere freie Weglänge ist dem vorherrschenden Gasdruck p oft umgekehrt proportional, so daß die Beweglichkeit dann als Funktion von E/p geschrieben werden kann: $\mu = \mu \left(\frac{E}{p} \right)$. Die um den Faktor 1000 geringere Masse von Elektronen schlägt sich in der Beweglichkeit mit dem gleichen Faktor nieder. Typische Ionen-Beweglichkeiten liegen bei Normaldruck im Bereich einiger cm^2/Vs , Elektronen zeigen dagegen einige $10^3 cm^2/Vs$. Tabelle 2.3 listet einige Werte für verschiedene Atmosphären und Temperaturen.

Aufgrund der geringen Masse erreichen Elektronen im Vergleich zu Ionen merklich höhere Geschwindigkeiten, was inelastische Prozesse (Anregung, Ionisation, Neutralisation etc.) begünstigt. Ein anderer Einfluß deutet sich in Gleichung 22 an. Dort wird die thermische Geschwindigkeit als unabhängig von der Feldstärke betrachtet, die feldinduzierte Trägergeschwindigkeit ist also kleiner als die thermische. Für Elektronen gilt das nicht, die theoretische Behandlung dieses Falls zeigt, daß die Beweglichkeit dann abnimmt [DM45].

Im Fall der Elektronen kann im Allgemeinen nicht davon ausgegangen werden, daß sie inert im Gas vorliegen. Das liegt an den möglichen Folgeprozessen, die zu einer Trägerumwandlung führen. Ein wichtiger Prozeß ist die nachfolgend beschriebene Elektronenanlagerung (electron-attachment).

Elektronenanlagerung

Durch Anlagerung eines Elektrons an ein neutrales Atom oder Molekül entsteht ein negatives Ion. Die Tendenz zur Anlagerung wird von der elektronischen Struktur der Valenzschale bestimmt, was durch die Elektronegativität bzw. Positivität ausgedrückt werden kann. Die meisten Metaldämpfe und Edelgase (He, Ne, Na, etc.) neigen aufgrund ihrer Konfiguration nicht zur Aufnahme von Elektronen. In diesem Fall liegen Elektronen und positive Ionen gleichzeitig im Gas vor (geringe Rekombination). Das entspricht dem Zustand in Gasentladungsröhren.

Elektronegative Elemente wie die Halogene und vor allem der Sauerstoff neigen dagegen leicht zur Bildung von Ionen. Die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung W nach ν Stößen ist folgendermaßen definiert:

$$\frac{e^-}{e_0^-} = \exp(-W\nu)$$

e_0^- bezeichnet dabei die ursprüngliche Anzahl freier Elektronen, e^- die Zahl der nach ν Stößen Verbleibenden. Der Rest hat sich in negative Ionen verwandelt. Die Wahrschein-

lichkeit W ist wiederum eine Funktion der Gasdichte p und der Feldstärke E . Die Auftragung in Abhängigkeit von E/p führt zu charakteristischen Kurven[DM45]. Als Folge der Anlagerung ist die gemessene Trägerbeweglichkeit kleiner als ursprünglich für Elektronen angenommen, da zwischen der Elektronen und Ionen-Beweglichkeit typischerweise ein Faktor 1000 liegt.

Komplex-Ionen Bildung

Bereits vorhandene Ionen sind in der Lage, weitere Gasteilchen über Dipolkräfte an sich zu binden. Haben die Gasteilchen ein permanentes oder feldinduziertes Dipolmoment, so werden sie im inhomogenen Feld des Ions angezogen. Es kommt zur Bildung von Komplexen. Die thermische Bewegung sucht diese Ansammlung zu zerstören. Aus dem Gleichgewicht resultiert die Komplexgröße. Die Beweglichkeit solcher Ansammlungen ist gegenüber der von einzelnen Ionen drastisch reduziert[DM45, Eng55].

Stromdichte

Der quantitative Beitrag eines Ladungsträgertyps q_r zum Gesamtstrom läßt sich mit der Definition der stoßbegrenzten Stromdichte $j_r = n_r \cdot q_r \cdot \mu_r \cdot E$ in einem elektrischen Feld E (n - Ladungsträgerdichte, μ -Beweglichkeit) erfassen:

$$j_{\text{Gesamt}} = \sum_r n_r \cdot q_r \cdot \mu_r \cdot E \quad (23)$$

Aufgrund der experimentellen Randbedingungen wird von einem Ladungsträgertyp ausgegangen. Die Aufnahme einer $I(U_S)$ Charakteristik sollte, wenn die Beweglichkeit von E unabhängig ist, nach Gleichung 23 eine lineare Saugspannungs-Abhängigkeit ergeben.

Eine umfassende Darstellung und Diskussion der möglichen Wechselwirkungen und den daraus folgenden Abweichungen kann in [Eng55, DM45] gefunden werden. Das primäre Ziel dieser Arbeit ist jedoch nicht die Untersuchung der Bewegung von emittierten Ladungsträgern, so daß den Kennlinien keine grundlegenden Mechanismen zugeordnet werden. Vielmehr wird die Charakteristik empirisch durch eine Gleichung der Form $i \sim |U_s|^x$ erfaßt.

2.5 Empirische Beschreibung der Emissionsströme

Durch den Betrieb an Atmosphärendruck können die ursprünglich nur im Vakuum geltenden Gleichungen für die thermische Elektronenemission und die Oberflächenionisation nicht direkt verwendet werden. Der folgende Abschnitt beschreibt empirisch modifizierte Versionen, die primär die thermische Abhängigkeit erfassen sollen.

Negative Emissionsströme

Aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit der Gasatmosphäre und der Verwendung von realen, mit Adsorbaten vorbelegten Oberflächen, wird der negative Emissionsstrom in der vorliegenden Arbeit nicht auf Basis der Richardson-Dushman Gleichung behandelt. Zur Anwendung kommt die folgende, empirisch motivierte Gleichung zur Beschreibung der negativen Stromdichte j :

$$I = j \cdot A = C_0(E) \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (24)$$

Die Variable $C_0(E)$ wird als Funktion der Feldstärke E angenommen (vgl. Abschnitt 2.2.1). Sie beschreibt eine gemittelte Wechselwirkung der Elektronen mit der umgebenden Gasatmosphäre. Durch die Verwendung der gleichen Feldstärke in allen später diskutierten Fällen, wird C_0 dann primär als materialspezifische Konstante diskutiert werden können. Eine Materialunabhängigkeit kann aufgrund des Betriebs an Atmosphäre nicht zwingend erwartet werden, da die Oberfläche hier nicht nur durch die Austrittsarbeit charakterisiert wird, sondern auch spezifische Oberflächen-Gas Grenzschichten die Elektronenbewegung z.B. unterschiedlich behindern können. Alle emissionsbeeinflussenden Oberflächen-Parameter können erstmal nicht als bekannt vorausgesetzt werden, so daß materialtypische Konstanten auftreten können. Eine Materialabhängigkeit ergibt sich wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, auch schon im Vakuum.

Die Größe E_a ist eine die Emission bestimmende Aktivierungsenergie und wird der Austrittsarbeit ϕ als direkt proportional angenommen. Eine Änderung von E_A wird daher direkt als Austrittsarbeitänderung $\Delta\phi$ betrachtet. Gleichung 24 ist danach die Grundlage, um aus Änderungen des Emissionsstroms auf Änderungen von ϕ zu schließen.

Positive Emissionsströme

Die thermische Abhängigkeit der positiven Emissionsströme wird analog zu Abschnitt 2.3 durch

$$I \sim \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

erfaßt. Eine Arrhenius-Darstellung des Stroms führt bei der richtigen empirischen Beschreibung der Emissionscharakteristik zu einer Geraden.

2.6 Definition der Gassensitivität

In der Sensorik wird unter der Sensitivität S oft die Ableitung des Meßsignals A nach der zugrundeliegenden Abhängigkeit x in einem Arbeitspunkt M verstanden:

$$S = \left. \frac{\partial A}{\partial x} \right|_M$$

In Abbildung 2.11 kann das Meßsignal A ein Strom, ein Widerstand, ein Widerstandsverhältnis etc. sein. Als Arbeitspunkte M kommen Temperaturen, Gaskonzentrationen usw. in Frage. Die vorliegende Arbeit legt jedoch eine andere Definition zugrunde.

Die Adsorption eines Gases an der Oberfläche der emittierenden Kathode führt nach den vorhergehenden Abschnitten zu einer Änderung der Austrittsarbeit von ϕ nach $(\phi + \Delta\phi)$. Als **Sensitivität S** wird in dieser Arbeit das Verhältnis der Stromdichten vor und während der Adsorption eines Gases definiert. Nach Gleichung (9) gilt der Zusammenhang:

$$S = \frac{j_{\text{Gas}}}{j_{\text{Luft}}} = \frac{I_{\text{Gas}}}{I_{\text{Luft}}} = \exp\left(-\frac{\Delta\phi}{kT}\right) \quad (25)$$

Das ist die zentrale Gleichung zur Beschreibung von gasinduzierten Stromänderungen. Sie verbindet die Größen Sensitivität und Austrittsarbeit-Änderung. Die resultierenden

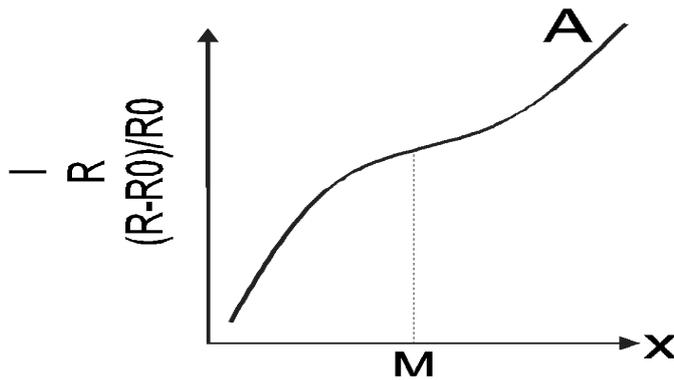


Abbildung 2.11 : Ergänzende Skizze zur Definition einer allgemeinen Sensitivität im Text. I bezeichnet einen Strom, R einen Widerstand und $(R-R_0)/R_0$ eine relative Widerstandsänderung als Meßsignal A .

$\Delta\phi$ -Werte können anschließend anhand von Isothermen diskutiert werden (vgl. Abschnitt 2.1.3). Die Nomenklatur in Gleichung (25) ist der Gestalt, daß sich die Probe vor einer Adsorption in alleiniger Luft befindet und eine Stromdichte j_{Luft} emittiert. Durch Hinzumischen eines Gases zur Luft kommt es aufgrund der Gas-Schichtwechselwirkung zur neuen Stromdichte j_{Gas} . Das Verhältnis der beiden Stromdichten ist der Austrittsarbeitänderung exponentiell proportional, wodurch der Emissionsstrom empfindlich und weit über den Prozentbereich hinaus beinflußt wird. Darin liegt der wesentliche Vorteil der signalgebenden thermischen Emission im Vergleich zu Kelvin-Sonden oder anderen Methoden, die $\Delta\phi$ nur linear messen.

Die Erhöhung der Austrittsarbeit führt aufgrund der Stromerniedrigung zu Werten kleiner Eins, bei negativen $\Delta\phi$ Werten (Austrittsarbeitserniedrigung) dagegen zu Sensitivitäten über 1. In Abhängigkeit von $\Delta\phi$ zeigt Abbildung 2.12 die nach Gleichung (25) errechnete Sensitivität. Die grauschattierte Fläche macht deutlich, daß sich ϕ zum Erreichen einer

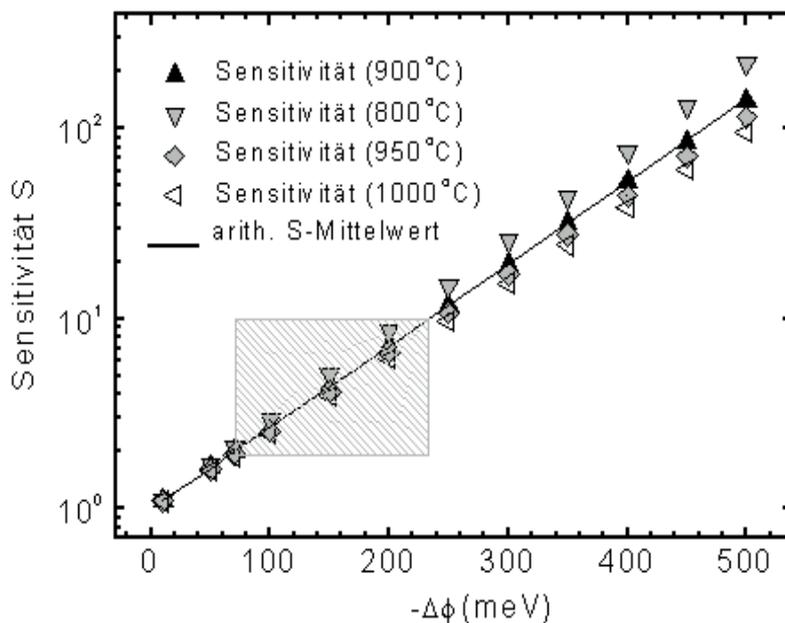


Abbildung 2.12 : Darstellung der Sensitivität in Abhängigkeit der negativen Austrittsarbeitänderung mit der Temperatur als Parameter. Die durchgezogene Linie ist das arithmetische Mittel von S im Bereich von 800-1000°C .

Sensitivität $S = 2$ um etwa 70 meV ändern muss, während $S = 10$ aus $\Delta\phi = 230$ meV resultiert.

Zur sicheren Detektion eines Gases wird in dieser Arbeit eine Sensitivität von mindestens $S = 2$ gefordert. Die damit korrespondierende Austrittsarbeitsänderung von 70 meV ist jedoch unter Vorbehalt zu betrachten, da die bei Gasadsorption zumeist auftretenden Temperaturänderungen bereits Sensitivitäten von 1.5 verursachen können. Der Grund liegt in der exponentiell abhängigen, thermischen Aktivierung der Ströme. Dieser Umstand ist bei der Beurteilung von Austrittsarbeitsänderungen zu beachten.

Die Sensitivitätsdefinition führt bei gasinduzierter Stromverringerng zu Werten kleiner Eins. In der Praxis treten sowohl die Erniedrigung als auch die Erhöhung und demzufolge auch Werte größer und kleiner 1 auf. Für eine direkte Vergleichbarkeit ist daher bei Werten kleiner 1 in den Abbildungen meist die reziproke Sensitivität $1/S$ aufgetragen. Dadurch lassen sich die gasinduzierten Sensitivitäten bei unterschiedlichen Proben typen besser vergleichen.

3 Experimentelles

Das vorhergehende Kapitel zur Theorie der thermischen Emission macht deutlich, daß die Größenordnung der zu erwartenden Ströme im Femto- bis Nanoampere Bereich liegt. Es ist daher unabdingbar, einen Meßaufbau zu konstruieren, der die reproduzierbare Detektion derart geringer Ströme gewährleistet. Der Aufbau und die Charakterisierung eines solchen Meßplatzes ist Thema des folgenden Abschnitts. Daran anschließend erfolgt eine Beschreibung des verwendeten Systems zur Bereitstellung definierter Gasgemische. Angaben zur Probenpräparation und eine Materialcharakterisierung schließen das experimentelle Kapitel ab.

3.1 Meßaufbau zur Detektion thermischer Emissionsströme

Aufgrund der zu erwartenden Ströme im Femto- bis Nanoampere-Bereich ist es notwendig, eine Meßumgebung bereitzustellen, die unerwünschte Leckströme minimiert und reproduzierbare, allein von der Probe bestimmte Meßsignale aufnimmt. Die Anforderungen an eine solche Meßumgebung sind:

- der Nachweis von Strömen größer 100 fA
- vernachlässigbare elektro-magnetische Ankopplung der Umgebung
- ein Leckstromverhalten, daß idealerweise unabhängig von der Umgebungs-Atmosphäre (Feuchte !) ist

Aus diesen Anforderungen ergeben sich Konsequenzen für die Wahl der Isolationsmaterialien und des Stromnachweisprinzips. Nach einer kurzen Beschreibung möglicher Leckstromquellen und dem daraus resultierenden Aufbau der Meßmimik folgt eine Charakterisierung der verwendeten Meßgeräte.

3.1.1 Leckstrom-Quellen

Der folgende Abschnitt skizziert mögliche Leckstromquellen und Gegenmaßnahmen.

- Reibungselektrizität
- Isolatordeformation
- Feuchte- und Verunreinigungs-Kontamination
- Elektrostatische Kopplung
- Shunt-Widerstände und dielektrische Absorption
- Meßgerät Offset-Strom

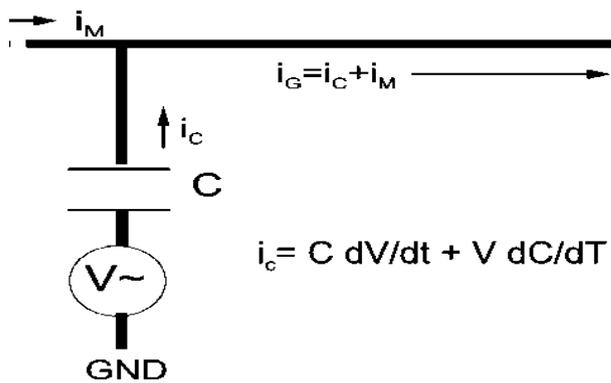


Abbildung 3.1 : Zur Entstehung von Leckströmen auf Grund von kapazitiver Kopplung: I_M bezeichnet das zu messende Signal, I_G ist der in der Summe auftretende Strom.

1. **Die Reibung** zwischen Materialien (z.B. zwischen Isolationsumwicklung und Leitungsdraht) kann eine statische Aufladung bewirken, die sich in zeitabhängigen Entladungsströmen bemerkbar macht. Ist dieser Effekt klein gegen das Meßsignal, so ist er meist als Rauschquelle zu bemerken. Das Problem der Metall-Isolator Reibung in Meßkabeln kann durch spezielle Low-Noise Kabel, die zwischen Leiter und Isolator einen dünnen Graphitmantel besitzen, gemindert werden. Der reibungsverminderte Kontakt kann die Entstehung von statischen Aufladungen drastisch reduzieren. In dieser Arbeit wurden Low-Noise Kabel der Firma Keithley vom Typ 7078-TRX verwendet. Es muß jedoch angemerkt werden, daß ein Vibrieren des Aufbaus oder der Meßkabel trotzdem noch Einfluß auf das Meßsignal haben kann. Vibrationen konnten in der vorliegenden Arbeit jedoch vernachlässigt werden.

2. **Isolatordeformation:** Materialien mit piezoelektrischem Verhalten induzieren bei mechanischer Belastung Ladungen und Spannungen in das zu untersuchende System. Abhilfe schafft eine vibrationsarme Installation in Kombination mit Isolationsmaterialien, die kein oder nur geringes piezoelektrisches Verhalten zeigen. Geeignet sind Saphir und Polyethylen, während Poly-Tetra-Flour-Ethlyen (PTFE, Teflon) aufgrund seiner piezoelektrischen Eigenschaften weniger gut geeignet ist[Kei99].

3. Der Isolationswiderstand vieler Materialien wird durch (Luft-)Feuchte merklich beeinflußt. Poröse Keramiken wie Al_2O_3 absorbieren Feuchte und gewinnen dadurch meist eine merkliche Leitfähigkeit. Das Phänomenen ist gut untersucht und findet als Sensorprinzip bereits kommerzielle Anwendung [CLL99, SAM96, SYA83]. Auch (oft ionisch verunreinigte) Wasserfilme an der Oberfläche können zusätzliche Leitfähigkeitspfade eröffnen. Abhilfe kann die Messung in trockener Umgebung schaffen. In jedem Fall dürfen die verwendeten Isolationsmaterialien keine hohe Affinität zur Adsorption von Feuchte haben (Dipolmoment !). Diesbezüglich gut geeignet sind PTFE(Teflon), PVC und Saphir, Keramiken eignen sich dagegen meist sehr schlecht[Kei99].

4. **Elektrostatiche Kopplung** An den Meßaufbau sind im Allgemeinen zusätzliche, störende Signalquellen angekoppelt. Abbildung 3.1 veranschaulicht eine kapazitiv gekoppelte, fiktive Signalquelle V . Dabei kann es sich um eine elektrostatisch aufgeladene Person oder um einen Transformator in der Nähe des Aufbaus handeln. Ändert sich die Spannungsamplitude (z.B. Bewegung einer Person, 50 Hz Netzfrequenz-Streufeld etc.) oder die Kapazität, so bewirkt die Kopplung über den Kondensator C einen Leckstrom der Größe $I_c = C \cdot dV/dt + V \cdot dC/dt$. Bei geringen Proben-Meßströmen ist dieser additive Strom

oft nicht zu vernachlässigen. Abhilfe schafft eine gut leitende, metallische Abschirmung, die eine Ladungsinduktion am Aufbau verhindert. Mangelnde Abschirmungen des Aufbaus können meist durch Änderungen des Meßwerts bei Personenbewegung in der Nähe (Gummisohlen !) identifiziert werden.

5. Shunt-Widerstände und dielektrische Absorption

Der spezifische Widerstand der verwendeten Isolationsmaterialien sollte bei Spannungsapplikation nur Leckströme erzeugen, die um mindestens eine Größenordnung geringer als die erwarteten Meßströme sind. Weiterhin darf das Isolationsmaterial keine hohe dielektrische Absorption aufweisen. Darunter versteht man eine zeitweise Polarisation von Materialien nach dem Anlegen hoher Spannungen. Nach dem Entfernen der Spannung relaxiert die Probe zum ungeladenen Zustand. Die induzierten, zeitabhängigen Ströme sind nicht nur unerwünscht, sondern zumeist auch schlecht reproduzierbar.

Selektion des Isolationsmaterials

Die Wahl des Isolationsmaterial fiel in dieser Arbeit auf PTFE, im Handelsnamen auch Teflon genannt. Es überzeugt hinsichtlich hohem spezifischen Grundwiderstand, geringer dielektrischer Absorption und sehr geringer Feuchte-Affinität. Sein nachteiliges piezoelektrisches Verhalten[Kei99] kommt in dieser Arbeit nicht zum Tragen. Der spezifische Widerstand liegt gleichauf mit dem spez. Oberflächenwiderstand von typisch $\geq 10^{18}$ Ohm-cm und ist damit ausreichend hoch. Die Dielektrizitätskonstante von solidem Teflon zeigt über einen großen Frequenzbereich beginnend bei Null geringe Werte von 2.1[Cre01]. Daraus erklärt sich die extrem geringe Affinität zur Adsorption von Dipolmolekülen wie Wasser. Die Spannungsfestigkeit wird zu mehr als ausreichenden 24 kV / mm angegeben[Cre01] und nach Versuchen mit maximalen Feldstärken von 30 V pro mm ließ sich auch kein dielektrisches Absorptionsverhalten erkennen. PTFE überzeugte daher in allen relevanten Punkten als Isolationsmaterial.

Nach der Wahl des Grundisolationsmaterials wurde ein Meßaufbau gemäß Abbildung 3.2 konstruiert:

3.1.2 Meßaufbau: das Halterungs-Grundelement

Der Aufbau untergliedert sich in eine Grundplatte zur Halterung der Proben und elektrischen Kontaktierung sowie in eine Kollektor-Halteplatte, von der aus die emittierten Ströme zum Amperemeter geleitet werden. Beide Elemente sind durch zwei Metallzylinder mit Radius 2 mm, die in die Teflon-Grundplatte geschraubt sind, verbunden. Die kreisförmige Kollektorelektrode aus Kupfer ist an ihrer Oberseite mit einem Kupfer-Gewindestab verbunden, der variabel in die Teflon-Halteplatte eingeschraubt wird. Damit kann der Abstand zwischen Emissions- und Kollektorelektrode variiert werden.

Die auf einem Sockel montierte Emissionsprobe (vgl. Abbildung 3.16) wird in der Teflon-Grundplatte fixiert. Dazu sind passgenaue Aussparungen für die Sockelstifte vorhanden. Das Grundelement selbst wird an der metallischen Meßkammer mit Hilfe eines Stiftes fixiert. Die Grundplatte enthält 6 Metallstifte zum Aufstecken von Verbindungskabeln mit 1.5 mm^2 Querschnittsfläche, durch die die elektrische Kontaktierung am Probensockel erfolgt.

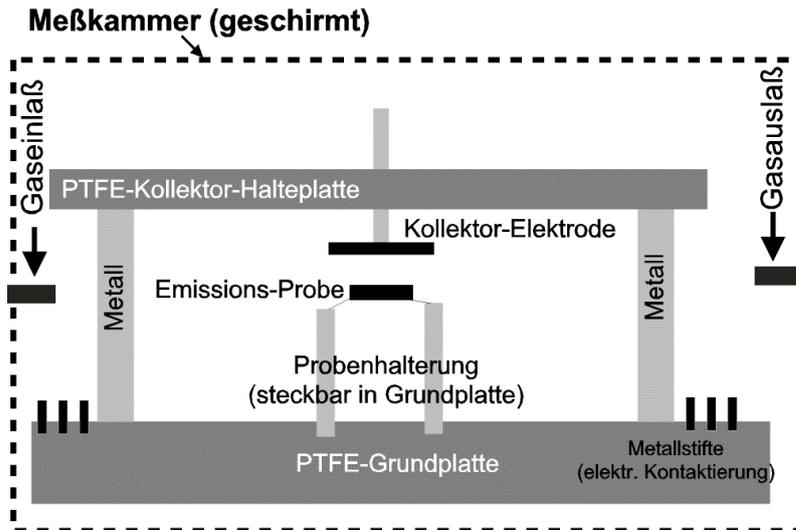


Abbildung 3.2 : Mechanischer Aufbau des Low-Current Meßplatzes.

3.1.3 Aufbau der metallischen Meßkammer und der Anschluß-Frontplatte

Die metallische Meßkammer mit den Maßen 140 mm x 105 mm x 105 mm (Breite/Höhe/Tiefe) dient primär zur Abschirmung von unerwünschten elektrischen Einstreuungen. Die Vorderseite ist abnehmbar und besitzt in der Mitte eine Ausfräsung, in die eine Teflonplatte eingesetzt und mit TORR-SEAL Vakuump-Kleber gasdicht versiegelt wurde. Die Teflonplatte beherbergt 5 Bananen- und eine BNC-Buchse zum Anlegen elektrischer Signale. Sämtliche Isolationselemente in den BNC-Buchsen bestanden aus PTFE (Teflon). Sinn der Teflonplatte ist es, eine möglichst gute Isolation zwischen den einzelnen Anschlußbuchsen zu gewährleisten, insbesondere zur im unteren, linken Teil der Frontplatte angebrachten TRIAX Buchse, die als Low-Current Ausgang dient (siehe Abbildung 3.3). Die beiden inneren Leiter der TRIAX-Buchse sind durch Teflon-Isolierungen elektrisch vom Metall-Gehäuse getrennt. Der Außenleiter liegt dagegen direkt auf dem Potential des Gehäuses (GND). Kammer und Platte werden durch 8 M2.5 Schrauben verbunden. Um die Gasdichtigkeit der verschraubten Metallflächen zu erhöhen, sind die

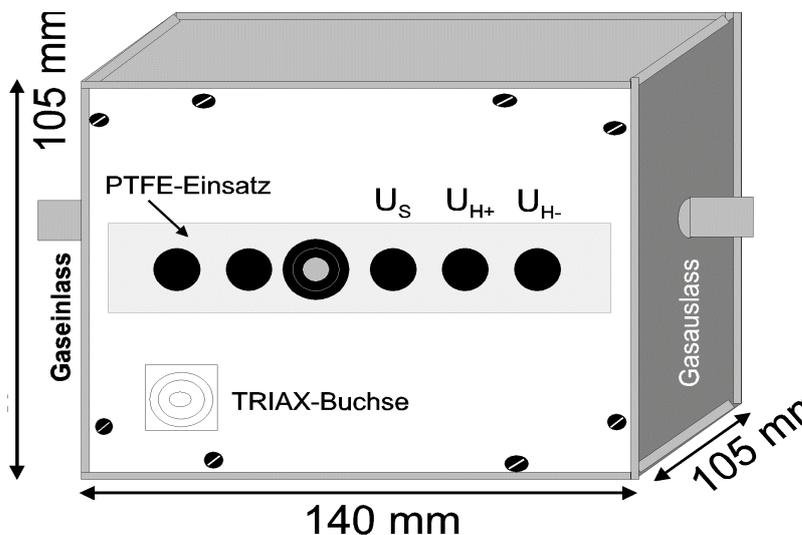


Abbildung 3.3 : Skizze zum Aufbau der Meßkammer und der Frontplatte inklusive Anschlußbuchsen.

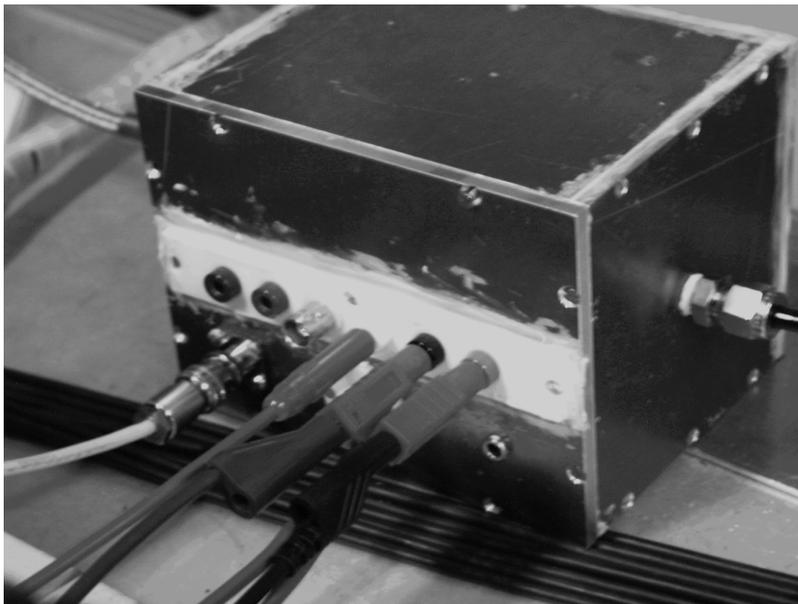


Abbildung 3.4 : Abbildung der Meßkammer. Im Vordergrund ist die Anschluß-Frontplatte zu erkennen. Rechts und links an der Kammer befinden sich Gasein- und Auslaß.

Kontakt-Kanten zusätzlich mit Teflonband belegt. Die elektrische Kontaktierung zwischen Grundelement und Frontplatte wird durch Kabel mit 1.5 mm^2 Querschnittsfläche erledigt, die mit Lötflähen auf entsprechende Stifte in der Frontplatte gesteckt werden. Es handelt sich dabei um die Anschlüsse für Saug- und Heizspannung sowie um den Abgriff für den Emissionsstrom. Bei jedem Zusammenbau wurde drauf geachtet, daß die Kabel eine definierte Führung besaßen und die Isolierungen sich nicht berührten, da sonst Leckströme im pA- Bereich zu beobachten sind.

3.1.4 Elektrische-Charakterisierung des Meßaufbaus

Der folgende Abschnitt beschreibt die prinzipielle elektrische Verschaltung des Aufbaus anhand von Abbildung 3.5. Im kinematischen Bild der Ladungsträgerbewegung gelangen die an der Kollektorelektrode aufgefangenen Träger durch das Elektrometer zum GND Anschluß, der als Referenzanschluß dient. Durch die geringe Burden-Spannung des Elektrometers von maximal $200 \mu \text{ V}$ (vgl. Abschnitt 3.1.5) befindet sich die Kollektorelektrode quasi auf GND-Potential. Die emittierende Fläche (Emissionselektrode) wird durch die bipolare Saugspannungsquelle auf ein Potential U_s relativ zur Kollektorelektrode gelegt. Das entstehende elektrische Feld dient zum Transport der von der Emissionselektrode emittierten Ladungsträger zur Kollektorelektrode. Die Emissionsprobe selbst wird durch Ansteuerung der Heizerstruktur (vgl. Abschnitt 3.3.1) auf eine definierte Temperatur gebracht. Die dazu angelegte Spannung U_H kann relativ zu GND oder zu U_s gewählt werden (siehe Linie in Abbildung 3.5). Bei typischen Saugspannungen von bis zu -300 V bildet sich über dem Proben-Substrat (Dicke: 0.68 Millimeter) bei GND-Referenzierung eine unerwünscht hohe Feldstärke aus, so daß in dieser Arbeit meist eine Referenzierung relativ zu U_s gewählt wurde. Die Art der Referenzierung besitzt keinen signifikanten Einfluß auf die Größe des emittierten Stroms.

Eignung des Meßaufbaus

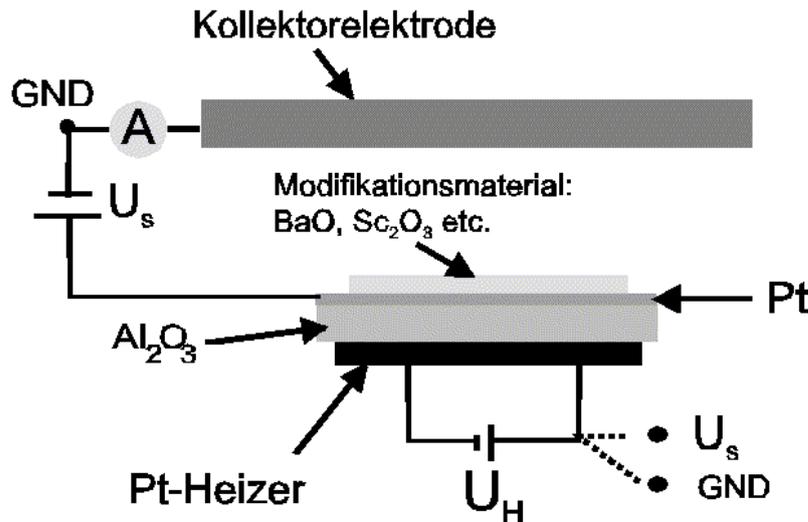


Abbildung 3.5 : Prinzipansicht der elektrischen Verschaltung des Low-Current Meßaufbaus

Um Ströme im fA-nA Bereich definiert nachzuweisen, darf der Meßaufbau bei der Applikation der Saug- und Heizspannungen keine Leckströme in der Größenordnung des erwarteten Meßstroms produzieren. Es wurde daher zu Beginn der Arbeit sichergestellt, daß der Aufbau allen Anforderungen hinsichtlich Leckstrom, Einstreu- und Hochspannungs-DC Verhalten genügt.

Insbesondere konnte nach Versuchen auf eine Schirmung des Triax-Innenleiters im Inneren der Metallkammer verzichtet werden, da die kapazitive Kopplung von Saugspannungs- und TRIAX Anschluß selbst bei Applikation von $|U_s|=300$ V nur zu kurzzeitigen Strömen von maximal 250 fA führte.

Aufgrund der Elektrodenabmessungen von 3 mm x 3 mm (Emitter) bzw. 10 mm² (Kollektorelektrode) wurde der Elektrodenabstand bei allen Messungen zu maximal 1 mm gewählt, um ein weitgehend homogenes Feld zu gewährleisten.

Die kapazitive Kopplung zwischen Emissions- und Kollektorelektrode führt bei Anlegen eines Potentials U_s gemäß $I = C \frac{dU_s}{dt}$ zu einem Stromfluß. Die durch das Elektrometer gleichgerichteten Ströme liegen im Bereich von 10 pA und klingen typischerweise innerhalb von 10 s auf den Meßaufbau- bzw. Elektrometer-Ruhewert von 30-50 fA ab. Bei den späteren Messungen muß also nach Anlegen der Meßspannung etwa 10 Sekunden bis zum Aufnehmen des endgültigen Meßwerts gewartet werden. In der Praxis wurde meist wesentlich länger gewartet. Das Ausschalten der Spannung führt zu einem im Vergleich zum Einschaltvorgang gegengerichteten Stromfluß identischer Größe mit gleichem Abklingverhalten.

Relaxationsströme aufgrund vorheriger Ladungstrennung in den Isolatormaterialien wurden in keinem Fall festgestellt; eine merkbare dielektrische Absorption liegt also nicht vor.

Zusammenfassend ergaben die Untersuchungen, daß der verwendete Meßaufbau den Anforderungen entspricht. Unter allen Betriebsbedingungen lagen die Ruhe-Leckströme zwischen 30 und 50 fA typisch. Zur Sicherheit wird im Folgenden der doppelte Wert von 100 fA als Nachweisgrenze für Emissionsströme definiert.

Auflösung	100 aA	1 ato ampere= 10^{-18} A
Burden-Voltage	$\leq 200 \mu\text{V}$	
Input-Bias-Current	3 fA T_{Cal}	(0.5 fA pro °C)
Bias-Rauschen	750 aA (peak to peak)	offen, aber geschirmt

Tabelle 3.1: Spezifikationen des verwendeten Elektrometers vom Typ Keithley 6517A.

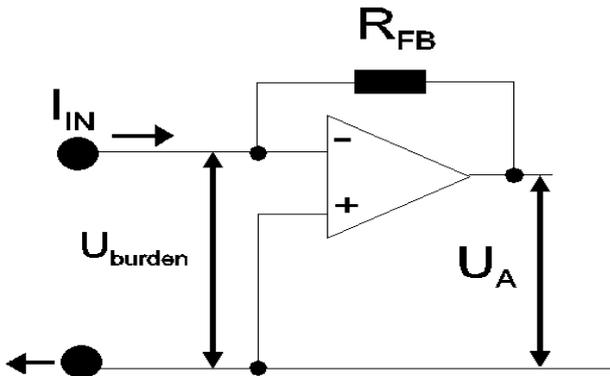


Abbildung 3.6 : Vereinfachtes Prinzipschaltbild der Eingangsstufe eines Feedback-Elektrometers

3.1.5 Kurze Charakterisierung der verwendeten Meßgeräte

Um die im Laboraufbau gewünschten 100 fA definiert messen zu können, wurde ein hochempfindliches Feedback-Elektrometer vom Typ 6517A der Firma Keithley verwendet. Die in Tabelle 3.1 gezeigten Spezifikationen sind die Basis für eine definierte Messung von Strömen im fA- bis nA-Bereich:

Die in der Tabelle erwähnte maximale Burden Voltage von $200 \mu\text{V}$, die dem Spannungsabfall über dem Elektrometer (hier Amperemeter) entspricht, gilt im 200 pA Strommeßmodus. Bei Verwendung des kleinsten Meßbereichs von 20 pA sinkt die maximale Belastungsspannung auf $20 \mu\text{V}$. Im Vergleich weisen Shunt-Amperemeter höhere Belastungsspannungen von einigen hundert Millivolt und mehr auf [Kei99].

Die Verwendung eines Feedback-Amperemeters hat Vorteile in Bezug auf das zeitliche Antwortverhalten des Meßaufbaus. Der folgende Abschnitt beschreibt daher den prinzipiellen Aufbau einer Feedback-Verstärkerstufe gemäß Abbildung 3.6. Die Basis bildet ein Operationsverstärker mit extrem hochohmigen Eingängen und einer sehr hohen Differenzverstärkung A_d . Das Spannungs-Ausgangssignal U_a ist über $U_a = I_{In} \cdot R_{FB}$ mit dem Eingangsstrom und dem Rückkopplungswiderstand R_{FB} verknüpft. Ein wesentlicher Vorteil dieses bekannten Schaltungsprinzips besteht im Ausbilden einer sehr geringen Burden-Spannung $U_{Burden} = U_a/A_d$ zwischen dem positiven und dem negativen Eingang. Bei entsprechend hohen Werten A_d gelangt man zu Werten von einigen zehn Mikrovolt. Das erklärt die Tatsache, daß sich die Kollektorelektrode in Abbildung 3.5 quasi auf Ground-Potential befindet.

Die geringe Burden-Spannung führt zum schnellen Erreichen eines stabilen Endwertes, da die Kapazität des Meßaufbaus (Quelle) nur auf wenige Mikrovolt (U_{Burden}) geladen werden muß. Die Quellenkapazität kann demnach auch sehr große Werte annehmen, ohne das Erreichen eines stabilen Endwertes merklich zu behindern. Bei Shunt-Amperemetern

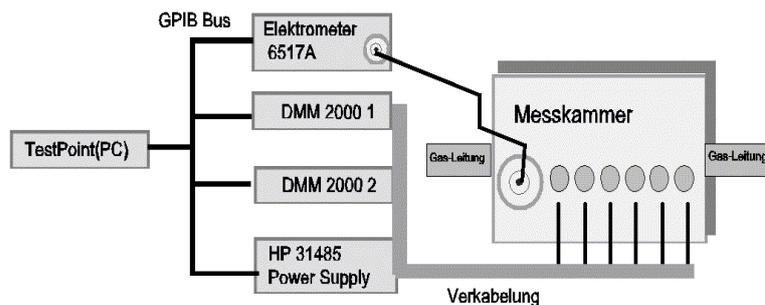


Abbildung 3.7 : Schematische Darstellung des Gesamtaufbaus.

(Shunt Widerstand R_s) muß das Eingangs-RC-Glied $R_s \cdot C_{All}$ dagegen erst auf dessen Burden-Spannung

$$U_{Burden} = I_{in} \cdot R_s$$

aufgeladen werden ($C_{All} = C_{Source} + C_{Kabel} + C_{Elektrometer}$). Diese Burden-Spannung ist um Größenordnungen größer als die von Feedback-Amperemetern [Kei99]. Daher nimmt die Quellenkapazität bei Shunt-Amperemetern merklichen Einfluß auf das Zeitverhalten des Ausgangssignals.

Zur Charakterisierung von AC-Störungen (Einstreuungen) kann das Eingangssignal direkt hinter dem Vorverstärker (skaliert auf 0-2 V) abgegriffen und mit einem Oszilloskop beurteilt werden. Zu Beginn jeder Messung wurde dieses Signal kontrolliert, um signifikante Einstreuungen (50 Hz Netzbrummen etc.) auszuschließen.

3.1.6 Aufbau und Steuerung

Die Datenaufnahme wurde mit einem Computer, der die Geräte über einen GPIB-Bus oder die RS232 Schnittstelle ansteuert, automatisiert. Mit dem kommerziell erhältlichen Programm TESTPOINT der Firma CAPITAL EQUIPMENT wurden Applikationen zur systematischen Aufzeichnung von Strom(Zeit), Strom(Saugspannung), Strom(Temperatur) oder Strom(Gas, Zeit) Charakteristiken erstellt.

Die in Abschnitt 3.2 beschriebene Gasmischeinheit mußte zum Low-Current-Meßplatz synchronisiert werden. Das wurde durch die Implementation eines RS-232 basierten Protokolls auf der Gasmischeinheit und dem Meßplatz gelöst. So konnte der Low-Current-Meßaufbau vom Gasmeßplatz ferngesteuert werden (Anlegen verschiedener Saug- und Heizspannungen etc., um z.B. $I(T)$ oder $I(U)$ Kennlinien unter Gasexposition aufzunehmen). Das Blockdiagramm in Abbildung 3.7 veranschaulicht die gesamte Meßumgebung.

3.2 Präparation von Gasgemischen

Die gassensitiven Proben wurden in einem bestehenden vollelektronischen Gasmeßplatz vermessen, dessen Prinzipschaltbild Abbildung 3.8 zeigt. Die Anlage kann aus insgesamt zwölf Kanälen bis zu neun Gase in unterschiedlichen Konzentrationen zusammenmischen. Der maximal drei Liter pro Minute betragende Gesamtfluß wurde immer zu **einem Liter pro Minute** gewählt. Der Gasfluß in den Kanälen wird durch analoge und digitale Massendurchflußregler (MFC's) eingestellt. Diese werden in Einheiten von je vier Stück

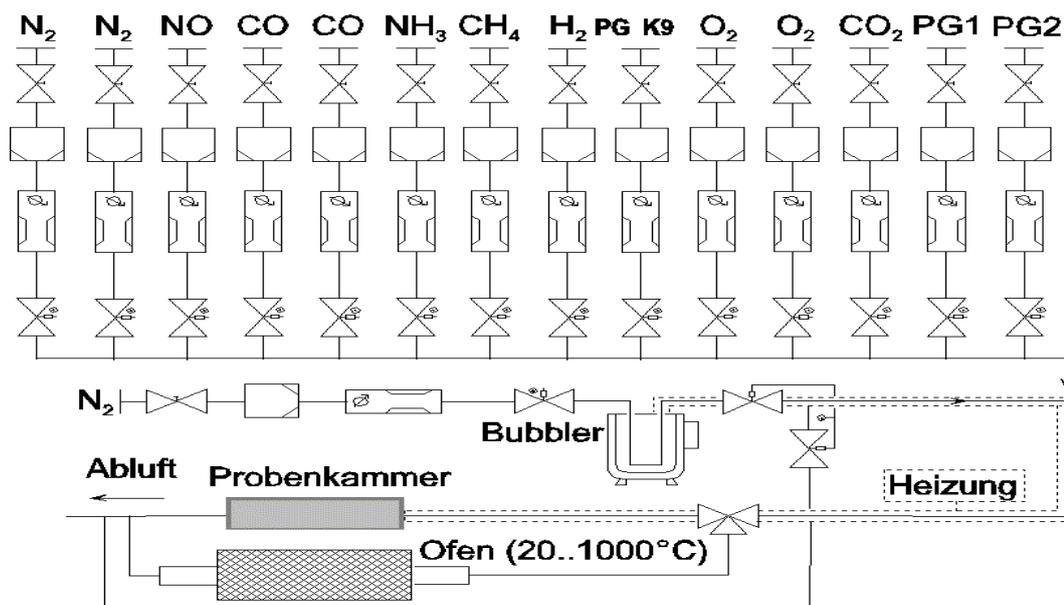


Abbildung 3.8 : Schematische Darstellung des Gasmeßplatzes. Die mit PG1 und PG2 bezeichneten Anschlüsse kennzeichnen die Stellen, an denen zwei beliebige, portable Prüfgasflaschen angeschlossen werden.

zusammengefaßt und von einem GPIB adressierbaren Steuergerät bedient. Eine eingebaute speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) verhindert die Bildung explosiver oder toxischer Gemische. Die gewünschten Gase werden einem Trägergas (hier Stickstoff) beigemischt. Die Heizung der Gasleitung verhindert die Kondensation von Wasser und Gasen an den metallischen Wänden. Zusätzlich kann eine definierte Befeuchtung des Gasstroms mit einer Gaswaschflasche (Bubbler) erfolgen. Die Feuchtigkeit des Gases ist damit im Bereich von nahe 0 % bis zu etwa 80% relativer Feuchte variierbar. Typischerweise wurde mit 40% relativer Feuchte bei 23 °C gemessen. Das erzeugte Gasgemisch wird abschließend in die Probenkammer geleitet, die über zwei 6 mm Swagelok-Anschlüsse für den Gasein- und Auslaß verfügt.

3.3 Präparation der Proben

In diesem Kapitel soll die Herstellung der Proben und die dazu verwendete Technik beschrieben werden. Den Prozeßschritten zur Herstellung eines Basis-Elements folgt die Darstellung der Schritte, um emittierende Proben zu erhalten. Aufgrund der Gassensitivität der Proben wird im folgenden auch der Begriff Sensor verwendet.

3.3.1 Das Platin-Basis-Element

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Materialien sind auf ein Platin-Basis Element aufgebracht. Dabei handelt es sich um ein planares, keramisches Substrat, das auf der Oberseite eine ganzflächige Platin-Elektrode und auf der Unterseite eine mäanderförmige Heizerstruktur enthält[Fle92]. Das Platin besitzt beim Hochtemperaturbetrieb über

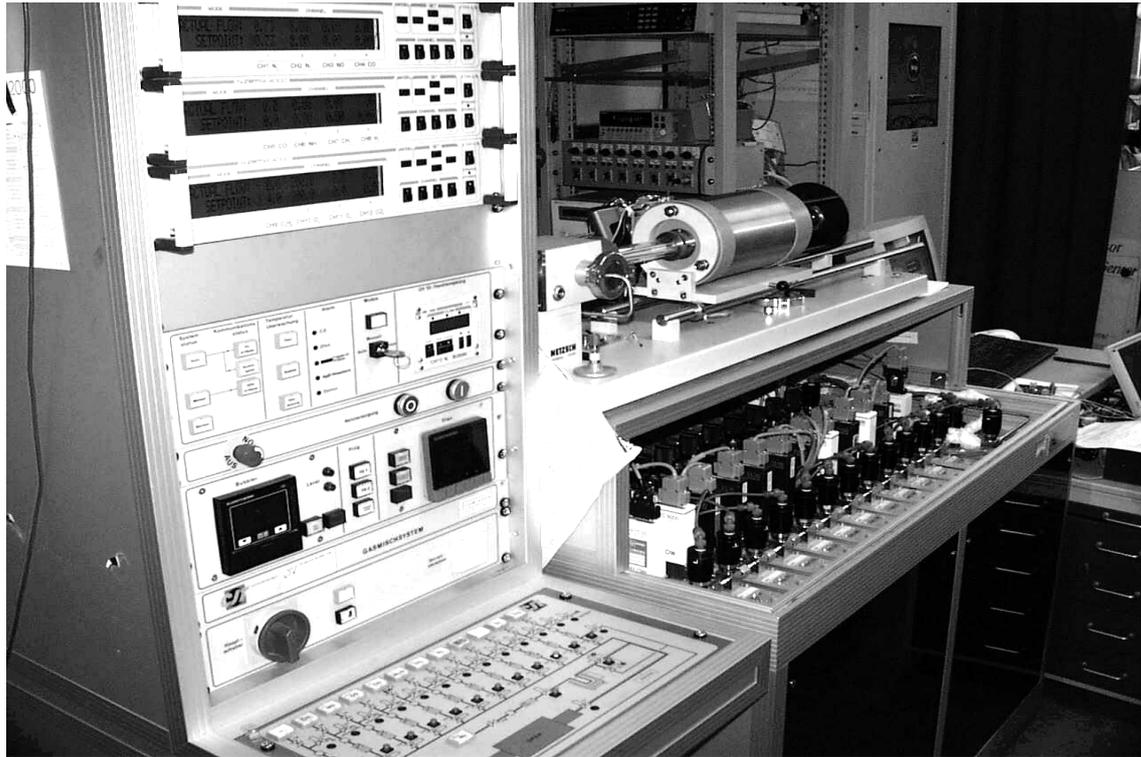


Abbildung 3.9 : Abbildung der Gasmischeinheit mit Kontrollelektronik.

500°C an oxidierenden Atmosphären eine gute Stabilität. Es bildet dort bei Temperaturen zwischen 400°C und 450°C lediglich geringe Verfärbungen (dünner PtO₂-Film), die auch mit steigender Temperatur nur gering zunehmen[Bec95]. Oberhalb einer kritischen Temperatur von etwa 900°C sind die Oxidfilme jedoch nicht stabil. Es kommt zum Verflüchtigen der Oxide und zum Sublimieren von metallischem Platin. Die Metalloberfläche bleibt wegen des hohen Zersetzungsdrucks der Oxide frei (keine Bildung von festen oder flüssigen Oxiden). Diese Eigenschaften sind die Grundlage für einen stabilen Betrieb an sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

Als Substratausgangsmaterial dient keramisches Korund (Al₂O₃) der Fa. Hoechst CeramTec (Typ Rubalit 710, Reinheit 99,6%), das in unbehandelter Form in einer planaren Rechteckform mit den Maßen 50.8 mm x 50.8 mm x 0.68 mm vorliegt. Der erste Prozeß-Schritt besteht im Aufbringen einer ganzflächigen 2 µm dicken Pt Schicht durch Zerstäubung (Sputtering). Anschließend wird auf dieser Fläche mit einer fotolithografischen Maske die gewünschte Heizmäanderstruktur (siehe Abbildung 3.10) abgebildet und belichtet. Das Ätzen in Natriumhydroxid entfernt den unbelichteten Fotolack und mit einem Argon-Ionenätzen werden die gewünschten Platin-Heiz-Strukturen erzeugt. Das folgende Ausheizen des Substrats auf etwa 950°C in einem Rohrofen entfernt verbliebene Lackreste. Anschließend erfolgt eine Sputter-Passivierung der Platin-Schicht durch Al₂O₃, da Pt bei hohen Temperaturen ($T \geq 800^\circ\text{C}$) seine flüchtigen Oxide PtO und PtO₂ bildet[Bec95].

Auf die Oberseite des Substrats wird durch Kathoden-Zerstäubung eine ganzflächige, 2 µm dicke Platin-Schicht aufgebracht. Diese dichte Fläche bildet die Unterlage der Emissi-

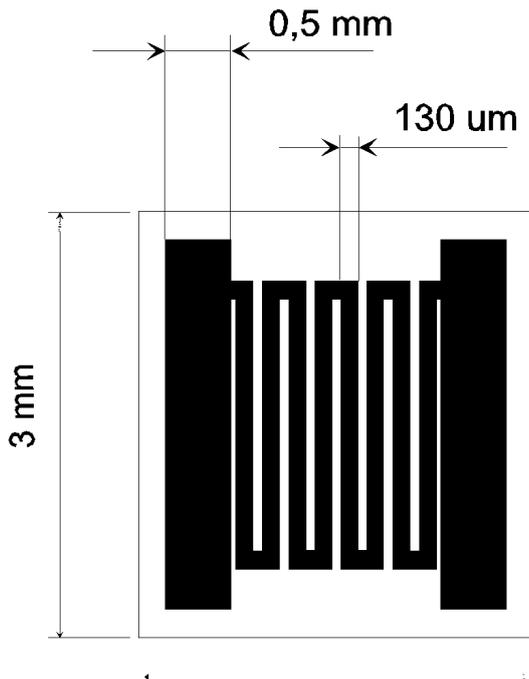


Abbildung 3.10 : Ansicht der Platin-Heizmäander-Struktur. Typische Heizspannungen liegen im Bereich von 0 bis 10 V (Raumtemperatur bis 1050°C).

onselektrode. Anschließend können darauf zusätzliche Emissionsmaterialien abgeschieden werden.

Auf der Rückseite des Substrats sind durch Laser-Ritzung Sollbruchstellen aufgebracht, durch die im folgenden Prozeßschritt einzelne Proben der Größe 3 mm x 3 mm gewonnen werden. Die Abmessungen einer vereinzelt Probe und der sich darauf befindlichen Strukturen sind aus Abbildung 3.10 zu entnehmen.

3.3.2 Modifikationen

Zur Erzielung eines hohen Emissionsstroms und geeigneter gassensitiver Eigenschaften, muß das Basis-Element auf der Oberseite mit zusätzlichen Materialien beschichtet werden. Das wurde mit naßchemisch präparierten Siebdruck-Pasten durchgeführt. Der Herstellungsprozeß ist im Folgenden angegeben:

- Abwiegen einer bestimmten Menge des pulverförmigen Ausgangsmaterials (typisch Milligramm)
- Ansetzen einer definierten Menge von viskosem Siebdruckpasten-Binder²
- Vermischung der beiden Komponenten auf dem Magnetrührer bei gleichzeitiger Temperierung auf 50°C
- Homogenisierung der entstandenen Pasten auf einem Walzenstuhl bei Bedarf.

²Es handelt sich dabei um eine Kombination aus Ethylzellulose und dem hochsiedenden Alkohol Terpeneol.

Nach der Herstellung besaßen die Pasten im Idealfall eine homogene Struktur mit gewünschtem Fließverhalten, was im wesentlichen durch das Verhältnis von Binder zu Pulver bestimmt ist. Die Auftragung erfolgte durch Pinseln. Anschließend wurden die Proben auf einer Heizplatte für 20 Minuten bei etwa 80°C getrocknet. Dabei sollte sich makroskopisch bereits eine homogene Oberflächenstruktur ergeben. Zur Entfernung des Binders und zum Sintern der aufgetragenen Materialien wurden die Proben dann in einem Ofen an Luft auf 1050°C gebracht.

Dauer und Temperatur dieser Temperung haben merklichen Einfluß auf das resultierende Emissionsverhalten. Die Regelbehandlung bestand im Aufheizen mit 2 K/Minute auf 500°C zum Entfernen der organischen Bestandteile. Nach 1 Stunde wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 4K/Minute auf 1050°C erhöht und 1 Stunde auf diesem Wert gehalten. Danach wurde die Probe langsam bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Zusätzlich sind bestimmte Proben auch für 10 Stunden getempert worden.

Eine Reaktion mit dem Binder, die sich in einer bräunlichen Verfärbung der Schicht äußert, ist unter allen Umständen zu vermeiden. Diese Reaktion ist bei einigen der untersuchten Materialien wie Sc_2O_3 aufgrund des langsamen Aufheizens des Ofens begünstigt. Durch eine schnellere Erhöhung der Temperatur konnte die emissionsschädliche Reaktion verhindert werden. Dazu wurden solche Proben selbstbeheizt an Luft getempert. Die Heizspannung wurde mit einer Rate von 0.5 V/Minute gesteigert. Das entspricht einer minütlichen Änderung von etwa 50°C .

Durch das Aufpinseln konnten nach dem Tempern Schichtdicken zwischen 50 und 500 Mikrometern erzielt werden. Die Bestimmung erfolgte mit einem mechanischen Schichtmeßgerät *ALPHASTEP* der Firma *TENCOR*.

Anmerkungen zur BaO Präparation

Pulverförmiges Barium-Oxid ließ sich im verwendeten Terpeneol-Binder nicht lösen. Bei Anwesenheit von Feuchte bildeten sich sofort klumpige Konglomerate aus Barium-Hydroxid (BaOH). Eine gleichmäßige Auftragung nach längerer Standzeit der Paste war nicht möglich. Um eine definierte Präparation dennoch zu gewährleisten, wurde in der folgenden Weise vorgegangen: 1. Vermischen von trockenem, pulverförmigem BaO mit Siebdruckpasten-Binder. 2. Erwärmung auf 50 Grad, um die Viskosität des Binders zu erhöhen. 3. Rühren entweder manuell mit Spatel oder durch einen Magnetrührer. 4. Sofortiges Aufbringen der entstandenen Dispersion. 5. Trocknung. 6. Temperung. Der 3. Punkt ist vor dem Auftragen unbedingt anzuwenden, da sonst BaO und der Binder wieder in getrennten Phasen vorliegen. Unmittelbar nach dem Mischen ließ sich das Gemisch weitgehend homogen auftragen.

3.4 Materialcharakterisierung

Die Proben wurden nach dem Tempern und teilweise auch nach Gasbeaufschlagung im Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) charakterisiert. Die folgenden REM-Oberflächen-aufnahmen bei Vergrößerungen zwischen 1000 und 10000 zeigen die typischen Eigenschaften siebgedruckter und gepinselter Dickschichten. Dazu gehört eine im Vergleich zu

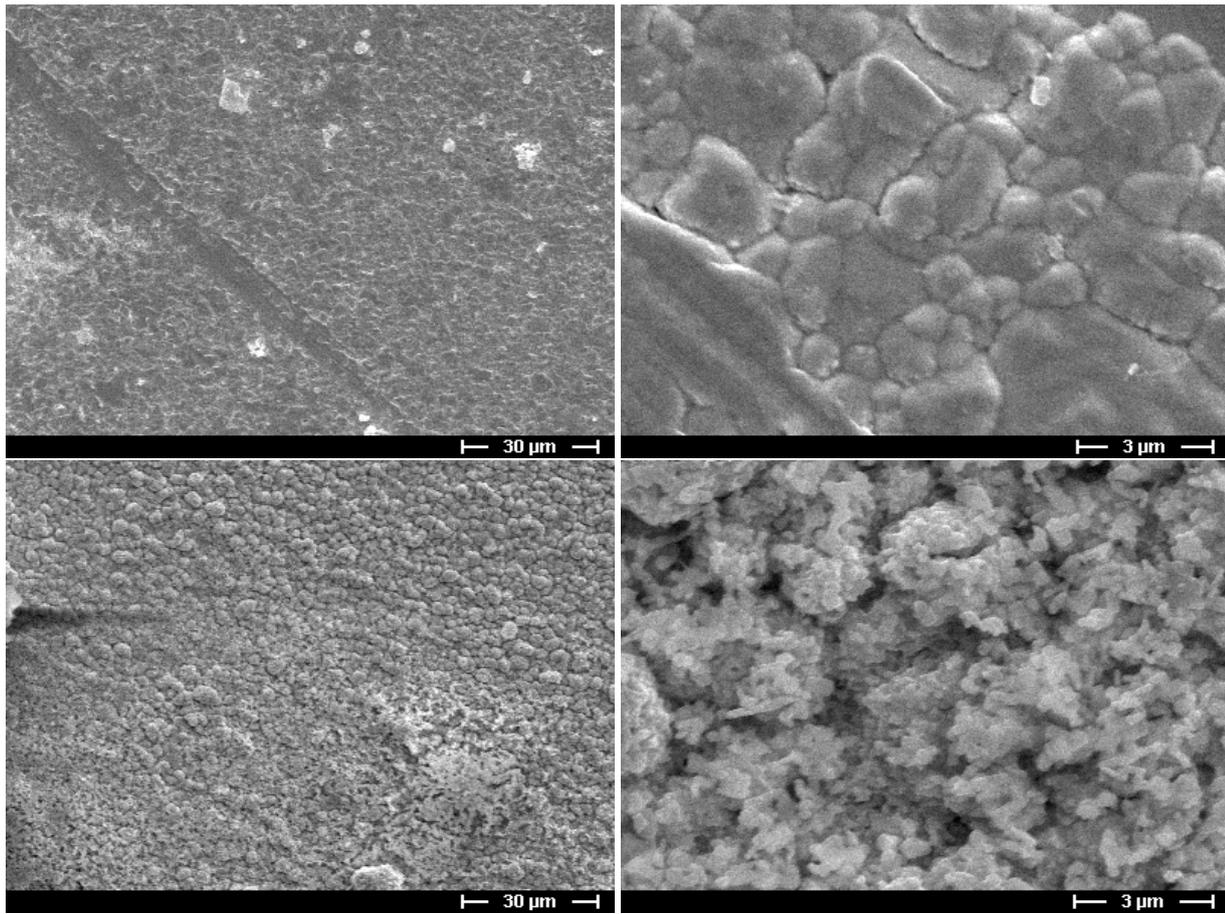


Abbildung 3.11 : REM-Oberflächen-Abbildung einer BaO-modifizierten Probe bei 1000 und 10000-facher Vergrößerung. Die Probe der oberen Reihe wurde 1h bei 1050°C an Luft getempert, die Untere 10 Stunden.

Sputter-Schichten poröse Morphologie und Korngrößen, die in erster Linie durch das verwendete Pulver bestimmt sind.

Die Darstellung einer für 1 Stunde bei 1050°C getemperten BaO-modifizierten Probe in Abbildung 3.11 zeigt eine weitgehend homogene Oberflächenstruktur mit typischen Korngrößen von 1 Mikrometer. Bei einer 10h getemperten Probe zeigt sich dagegen eine rauhere Oberflächenstruktur, die durch kleine Kristallite in der Größenordnung von 100-300 Nanometern gebildet wird.

Sc₂O₃-modifizierte Proben zeigen in Abbildung 3.12 bei 10 stündiger Temperung (1050°C) an Luft nur gering größere und homogenere Kornstrukturen als bei 1 stündiger Temperung. Eine geringe Schicht-Porösität ist auch hier zu erkennen.

Cer-Oxid Proben wurden nach 1 stündiger Temperung im REM-charakterisiert. Abbildung 3.13 gibt bei 1000-facher Vergrößerung eine relativ homogene Struktur mit kleinen Kristalliten, deren mittlere Korngröße sich bei 10000-facher Vergrößerung zu wenigen hundert Nanometern bestimmt.

Die in Abbildung 3.14 gezeigte Sc₂O₃ – BaO-modifizierte Probe zeigt bei 1000-facher Vergrößerung eine homogen poröse Oberflächenstruktur. Den Oberflächenkristalliten las-

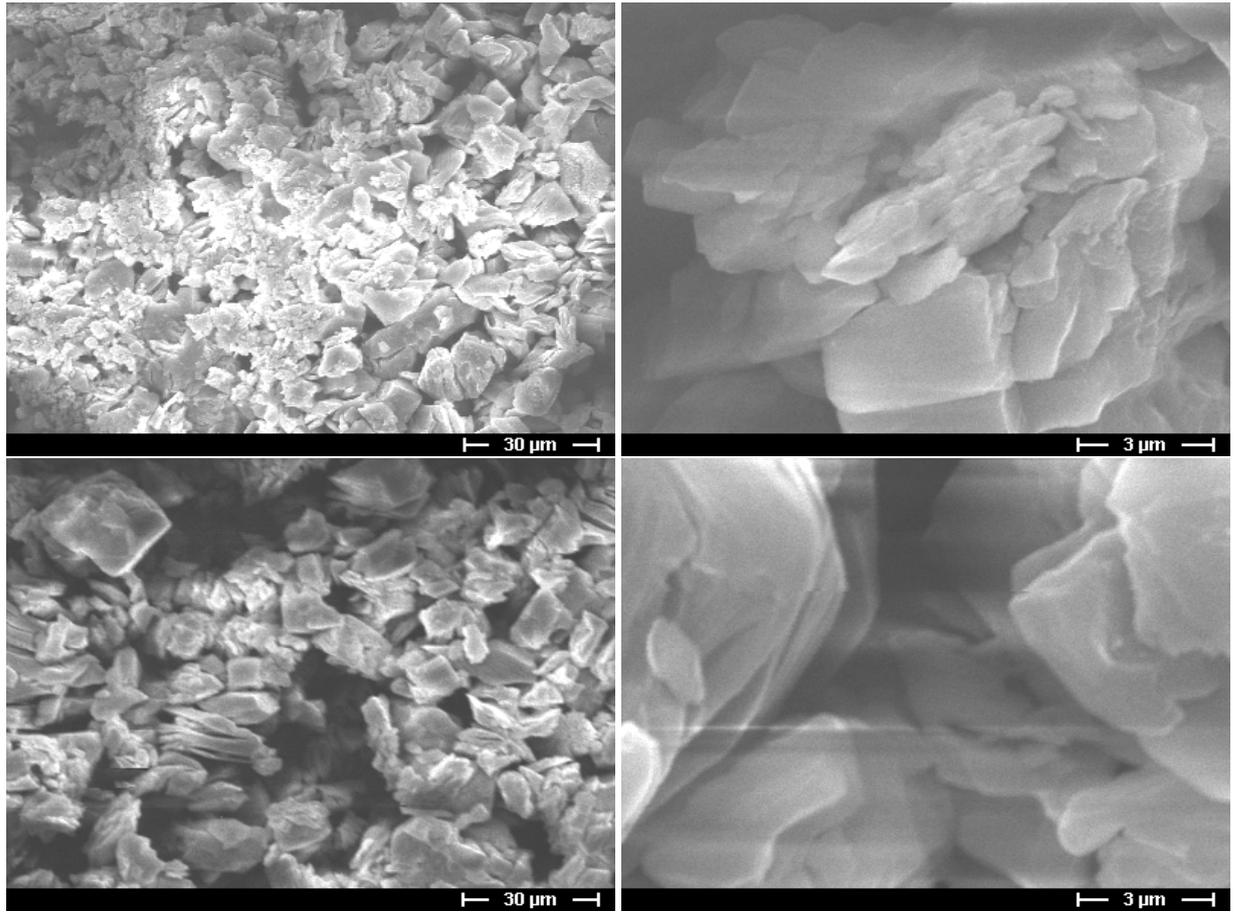


Abbildung 3.12 : REM-Oberflächen-Abbildung einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe bei 1000 und 10000-facher Vergrößerung. Die Probe der oberen Reihe wurde 1h bei 1050°C an Luft getempert, die Untere 10 Stunden.

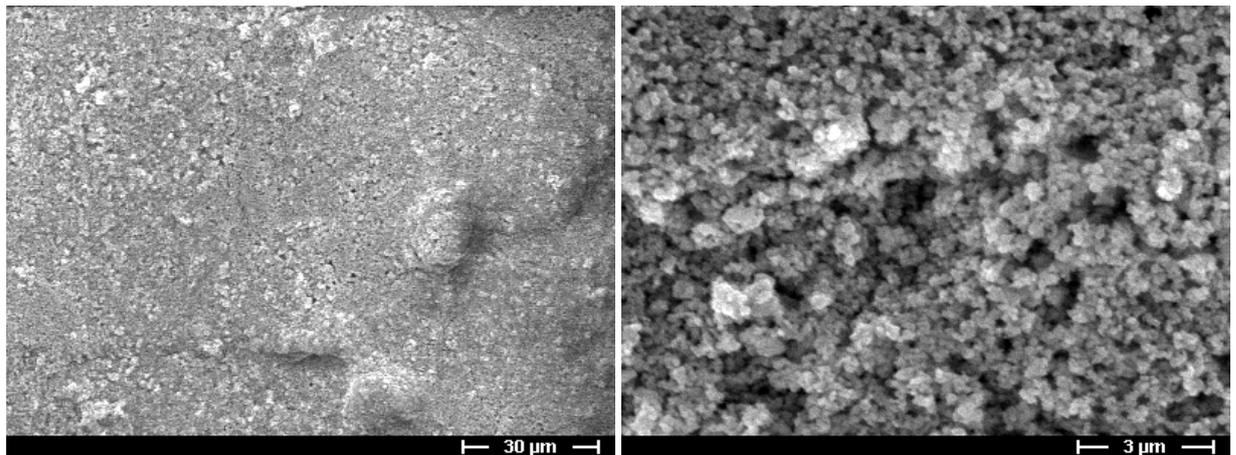


Abbildung 3.13 : REM-Oberflächen-Abbildung einer CeO_2 -modifizierten Probe bei 1000 und 10000-facher Vergrößerung. Die Probe wurde 1h bei 1050°C an Luft getempert.

sen sich im rechten Bild Ausmaße von 500 nm bis zu einem μm zuordnen. Die Probe war zuvor einige Stunden im Gasmeßplatz vermessen worden, die dabei maximal verwendete

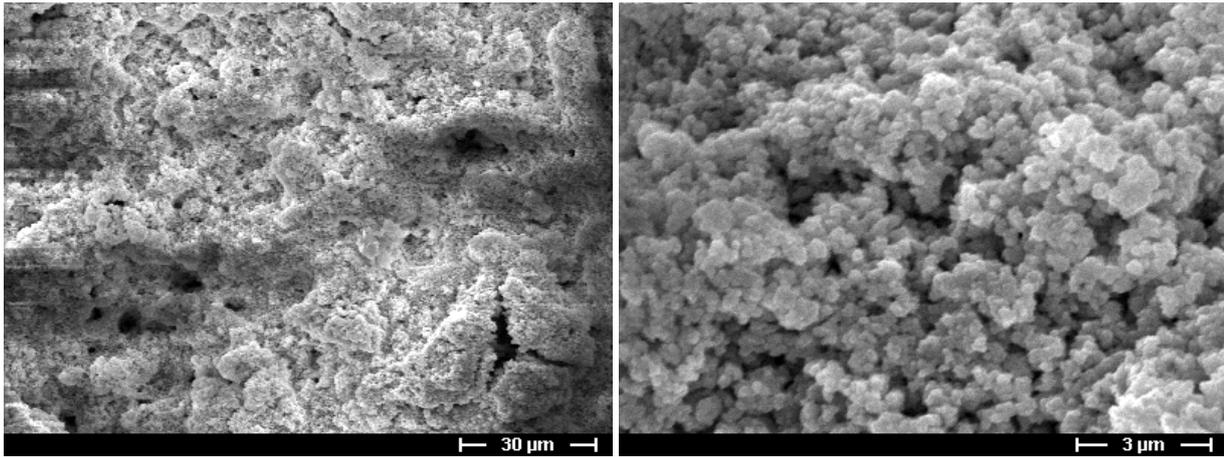


Abbildung 3.14 : REM-Oberflächen-Abbildung einer Sc_2O_3 – BaO -modifizierten Probe bei 1000 und 10000-facher Vergrößerung. Die Probe wurde bereits mehrere Stunden im Gasmeßplatz charakterisiert. Die maximal verwendete Temperatur betrug 1050°C .

Temperatur betrug 1050°C .

Auch BaO – CeO_2 -modifizierte Proben zeigen in Abbildung 3.15 bei 3000- und 10000-facher Vergrößerung eine raue, poröse Körnerstruktur mit Größen im Bereich von 500 nm bis zu einigen Mikrometern.

Zusammenfassend zeigen alle präparierten Proben eine poröse Oberflächenstruktur mit Kristalliten in der Größenordnung von wenigen hundert Nanometern bis zu einigen Mikrometern.

Kontaktierung

Nach der Beschichtung mit dem Emissions-Material wurden die Proben mit 0.1 mm dicken Platin-Drähten auf einem vergoldeten Röhrensockel montiert. Abbildung 3.16 zeigt eine schematische Ansicht nach dem Aufbau mit Aufblick auf die Platin- bzw. Emissionselek-

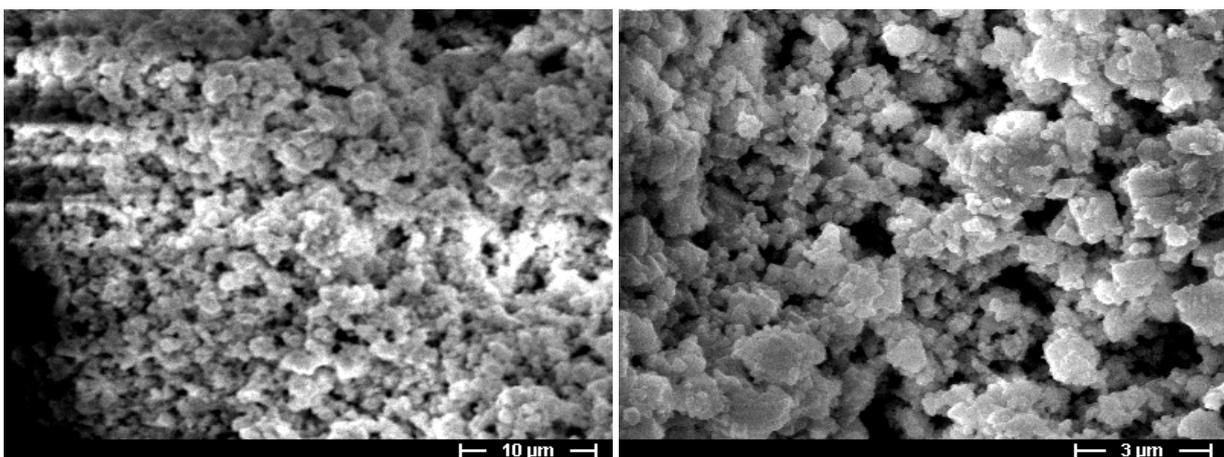


Abbildung 3.15 : REM-Oberflächen-Abbildung einer BaO – CeO_2 -modifizierten Probe bei 3000 und 10000-facher Vergrößerung. Die Probe wurde 1h bei 1050°C an Luft getempert.

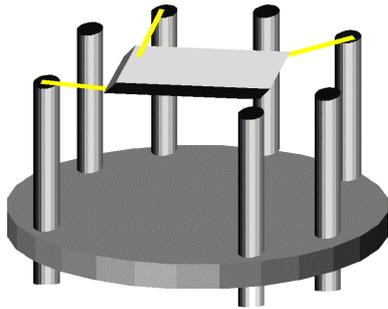


Abbildung 3.16 : Ein komplett auf einem Röhrensockel montierter Sensor in der schematischen Aufsicht.

trode. Der Sockel wird anschließend nach Abschnitt 3.1.2 im Grundelement des Meßaufbaus installiert.

3.5 Messung der Proben-Temperatur

Zur Temperaturbestimmung der Proben bietet sich die Messung mit einer optischen Pyrometerkamera an. Diese nutzt die von einem Körper ausgesandte Intensität I der Infrarot-Strahlung zur Berechnung der als homogen verteilt angenommenen Temperatur. Die Grundlage bildet das Stefan-Boltzmann Gesetz:

$$I = A\epsilon T^4$$

Dabei ist A die Boltzmannkonstante, ϵ die sogenannte Emissivität und T die Temperatur in Kelvin. Für schwarze Körper gilt $\epsilon = 1$. Im Fall von realen Körpern variiert ϵ im Bereich von nahe 0 bis 1. Ohne genaue Kenntnis von ϵ ist im Einzelfall keine genaue Temperaturmessung möglich. Unter Berücksichtigung der Vielzahl der in dieser Arbeit präparierten Materialien und der jeweiligen Unkenntnis von ϵ , erschien die Pyrometermessung ungeeignet.

Daher wurde der temperaturabhängige Widerstand des Platin-Heizmäanders zur Temperaturmessung herangezogen. Das hat den zusätzlichen Vorteil, daß der Widerstand und damit die Temperatur bzw. Änderungen während einer Messung ausgewertet werden können. Gasinduzierte Temperaturänderungen (Oxidationswärme etc.) lassen sich so direkt nachweisen.

Das Temperatur-Widerstandsverhalten der Proben im untersuchten Bereich (bis 1200°C) läßt sich durch

$$R(T) = R_0(1 + \alpha T + \beta T^2) \quad (26)$$

beschreiben. Durch Auflösen der Gleichung nach T erhält man bei bekanntem Raumluft-Grundwiderstand R_0 aus dem gemessenen Widerstand $R(T)$ die Proben-Temperatur. Genau genommen die Temperatur des untenliegenden Heizelements, die um wenige Grad von der Temperatur an der Oberfläche abweichen kann.

Der Literatur entnimmt man $3.9 \cdot 10^{-3}$ für α und $5.8 \cdot 10^{-7}$ für β [Kuc89]. Abteilungsintern wurden die Parameter für die verwendeten Platin-Strukturen nochmal optimiert. Dazu sind Proben in einen sehr genau geregelten Ofen gebracht und anschließend Widerstands-Temperaturkennlinien ermittelt worden [Fra97]. Die Bestimmung der Parameter liefert mit $\alpha = 3.5510^{-3}$ und $\beta = 6.010^{-7}$ nur gering von der Literatur abweichende Werte.

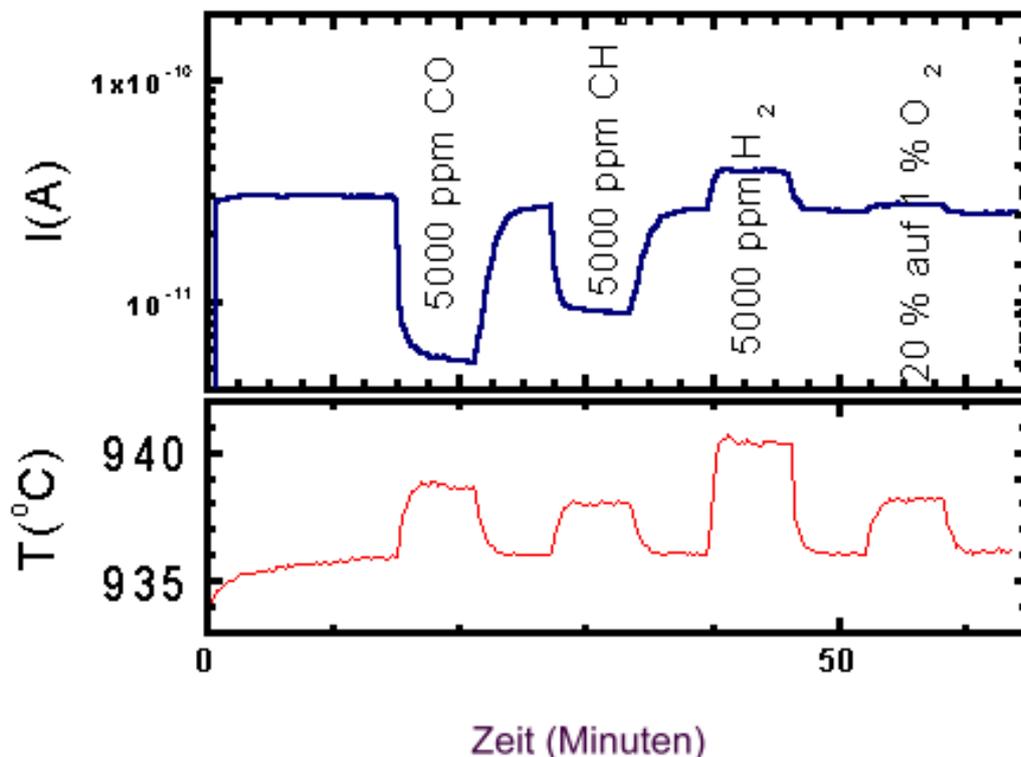


Abbildung 3.17 : Verlauf von Meßsignal (oben) und Temperatur (unterer Abschnitt) einer Probe während der Messung mit zeitweiliger Gasapplikation. Die Zeitintervalle in denen Gas appliziert wurde, sind aus dem Temperatursignal zu erkennen. Die Änderungen betragen bis zu 5K.

Zu Beginn einer Messung wird an Raumluft der Heizer-Grundwiderstand R_0 (4-Punkt Messung) ermittelt. Während der Messung wird dagegen der aktuelle Widerstand $R(T)$ gemessen. Mit Formel 26 ergibt sich die Temperatur T zu:

$$T = T_0 + \sqrt{\left(\frac{\frac{R(T)}{R_0} - 1}{\beta} + \frac{\alpha^2}{4\beta^2}\right)} - \frac{\alpha}{2\beta}$$

Zur Abschätzung der Temperaturungenauigkeit betrachtet man das totale Differential dT :

$$dT = \frac{dT}{dR_0} \cdot dR_0 + \frac{dT}{dR} dR \quad (27)$$

$$dT = \left| \frac{R(T)}{2R_0^2\beta\sqrt{\left(\frac{\alpha}{\beta} + \frac{\alpha^2}{4\beta^2}\right)}} \right| \cdot dR_0 + \left| \frac{-1}{2R_0\beta\sqrt{\left(\frac{\alpha}{\beta} + \frac{\alpha^2}{4\beta^2}\right)}} \right| dR(T) \quad (28)$$

Um den Fehler zu maximieren sind $R(T)$ als 30Ω und R_0 zu 7.5 Ohm angenommen, was praxisrelevanten Werten entspricht. Die numerische Auswertung ergibt

$$dT \approx 15.4 \cdot dR_0 + 14.7 \cdot dR$$

was bei $dR(T) = dR_0 = 1\Omega$ Temperaturungenauigkeiten von maximal 50 Kelvin entspricht. Das betrifft den Absolutwert der Temperatur, interessieren lediglich Temperaturänderungen, dann ist der Fehler drastisch kleiner:

Bestimmung von Temperaturänderungen

Betrachtet man lediglich kleine Temperaturänderungen von T_1 nach T_2 , so ist anstatt $R(T)/R(T_0)$ der Koeffizient $\frac{R(T_2)}{R(T_1)}$ auszuwerten. In diesem Fall ergeben sich analog den vorherigen Überlegungen Ungenauigkeiten von lediglich einigen zehntel Grad. Die Parameter α und β sind dabei als fehlerfrei angenommen.

In Abbildung 3.17 ist die während einer Messung aufgenommene Temperatur einer Probe dargestellt. In den Zeitabschnitten mit Gasapplikation ist die Temperaturvariation deutlich zu erkennen. Aus den Änderungen ergeben sich oft zusätzliche Hinweise auf die Art der Gaswechselwirkung. Die Auswertung solcher gasinduzierter Temperaturänderungen wird bereits zur Gasdetektion genutzt[Tak00, Fis97].

3.5.1 Scheinbare Temperaturänderungen

Bei Temperaturen über 1050°C ist die verwendete Heizung aufgrund der Entstehung von flüchtigen Platin-Oxiden[Bec95] und Defekten in der Heizstruktur, nicht in der Lage, langzeitstabil zu arbeiten. Es kommt zu einem langsamen Ansteigen des Heizerwiderstands und der Grundwiderstand weicht nach Abkühlung auf Raumtemperatur um bis zu einigen Ohm vom Ursprungswert ab. Der bereits während der Messung stattfindende Anstieg suggeriert eine steigende Temperatur, obwohl die Temperatur aufgrund von Leistungsverlust real abfällt. Der Widerstandsanstieg ist daher nicht durch eine steigende Temperatur sondern durch den Wegfall von Leitfähigkeitspfaden verursacht.

Dieser Anstieg ist in den Messungen leicht zu identifizieren, da die Zeitkonstante einige Minuten beträgt. Bei gasinduzierten Änderungen treten T-Änderungen innerhalb weniger Sekunden auf. Der Konsistenz halber ist in allen Abbildungen trotzdem der Widerstand $R(T)$ in eine Temperatur umgerechnet und diese angezeigt. Sind scheinbare Temperaturerhöhungen durch die genannten Defekt-/Oxidbildungen verursacht, so wird im Text darauf hingewiesen. Es sei aber nochmals angemerkt, daß der Effekt merklich nur über 1050°C und sehr selten bei geringeren Temperaturen auftritt.

3.6 Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit

Bei der Messung von Strömen im Bereich von Femto- bis Nanoampere stellt sich in besonderem Maße die Frage nach der Reproduzierbarkeit einer Messung.

Zur Abschätzung wurde der Emissionsstrom einer Scandium-Bariumoxid modifizierten Probe (aus Abschnitt 4.6) bei einer Temperatur von 850°C zweimal hintereinander mit einer Pause von 60 s als Funktion der Saugspannung ermittelt. Den Vergleich der Ströme zeigt Abbildung 3.18. Es sind Abweichungen von 10% festzustellen. Eine Darstellung mit 10% Fehlerbalken umschließt die gemessenen Werte.

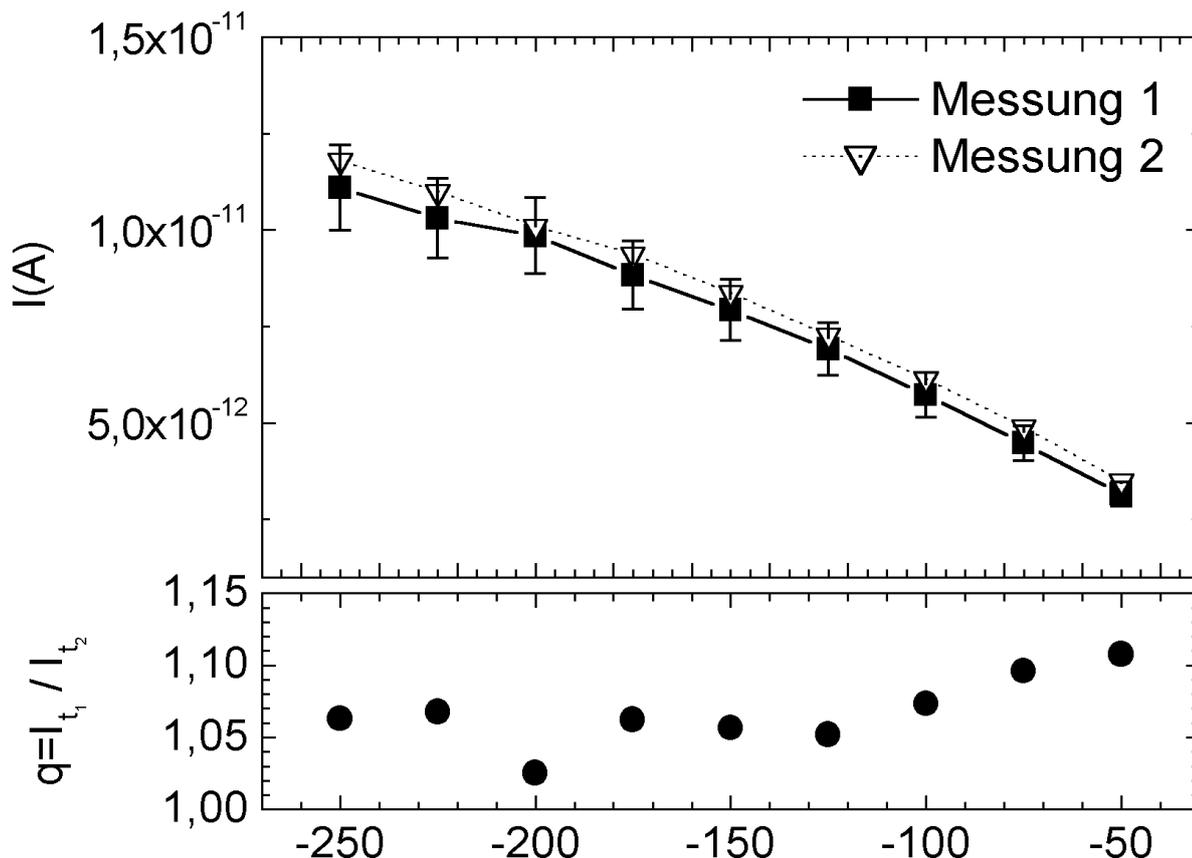


Abbildung 3.18 : Verlauf des Emissionsstroms einer Sc_2O_3 – BaO -modifizierten Probe in trockener synthetischer Luft. Die Messung wurde zweimal durchgeführt und die relativen Stromgrößen im unteren Teil verglichen. Typische Abweichungen liegen bei 10%.

Eine zweimalige Messung am vermeintlich gleichen experimentellen Zustand wird im Folgenden als 10% fehlerbehaftet betrachtet. Das hat Einfluß auf die Beurteilung von Saugspannungs- und Feuchteinflüssen etc. Da auch diese Charakteristiken oft durch zweimalige Messung ermittelt werden, ist eine Schwankung der Meßwerte um 10% daher experimentell nicht signifikant und wird vernachlässigt.

Geht man zur Sicherheit von einem mit 20% Fehler behafteten Wert aus, so sind Variationen in den abgeleiteten Größen wie der Sensitivität von bis zu 50% ($1.2 / 0.8 \cdot I/I$) möglich. Daher wird in der vorliegenden Arbeit als gesicherter Wert zur Feststellung von Einflüssen eine Stromänderung bzw. Sensitivität von mindestens Faktor 2 gefordert.

3.7 Kelvin-Schwinger-Methode

Die Kelvin-Schwinger Methode gestattet die Messung von Kontaktpotentialdifferenzen (V_{CPD}) zwischen zwei Materialien und wird in jüngerer Zeit oft zum Nachweis gasinduzierter V_{CPD} -Änderungen verwendet. Die Methode eignet sich zum Betrieb in Vakuum

oder an Atmosphäre und wird daher in Kapitel 6 als zusätzliche Methode zur Bestimmung von Austrittsarbeitsänderungen eingesetzt. Der folgende Abschnitt beschreibt die experimentellen Grundlagen.

Sind die beiden Materialien Metalle, dann entspricht die Kontaktpotentialdifferenz nach Kapitel 2 direkt der Austrittsarbeitsdifferenz. Sind aber auf den Metallen weitere Stoffe abgeschieden, handelt es sich also um Schichtsysteme, dann ist die Interpretation des Meßwerts bzw. seiner Änderung schwierig und entspricht zumeist nicht mehr der reinen Austrittsarbeitsdifferenz $\Delta\phi$. Doch hat sich die Verwendung des Begriffs Austrittsarbeit auch bei der Verwendung von Schichtsystemen und Isolatoren eingebürgert [Ost00].

Das Meßprinzip

Abbildung 3.19 veranschaulicht schematisch das Meßprinzip. Hauptbestandteil der Kelvin-Schwinger-Methode ist ein Kondensator, der zunächst aus 2 Metallen gebildet wird. Eine Beschichtung der Elektroden wird zur vereinfachten Darstellung vorerst vernachlässigt.

Zwischen den Elektroden bildet sich gemäß Abschnitt 2.1 ein Volta-Potential V_{CPD} aus, daß $1/e$ mal der Austrittsarbeitsdifferenz der beiden Materialien ist. CPD steht dabei für Contact-Potential-Difference.

Die Idee des Meßprinzips liegt in der periodischen Variation der Kondensatorkapazität:

$$C(t) = C_0 \frac{1}{1 + m \cos \omega t}$$

C_0 ist die Grundkapazität ohne Schwingung, ω die Schwingungsfrequenz und $m = d_A/d_0$ das Verhältnis aus Schwingungsamplitude d_A und Normalabstand d_0 der beiden Platten. Zur Ausbildung eines weitgehend homogenen Feldes sollte der Abstand zwischen den Elektroden nicht größer als $1/3$ des Elektroden-Durchmessers sein.

Durch die periodische Kapazitätsänderung kommt es zu einem Stromfluß, der am Widerstand R_M (und seiner Kapazität C_R) als Signalspannung abgegriffen wird. Um das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern, wird die Spannung mit einem phasenempfindlichen Dektector (Lock-In) gemessen und damit eine Regelquelle U_G angesteuert, die den Strom im Kreis zum Verschwinden bringt. Im Regelfall herrscht im Kelvin-Kondensator also kein Feld: $E = 0$, das ist gleichbedeutend mit $U_G = V_{CPD}$. Der Wert der Regelspannung

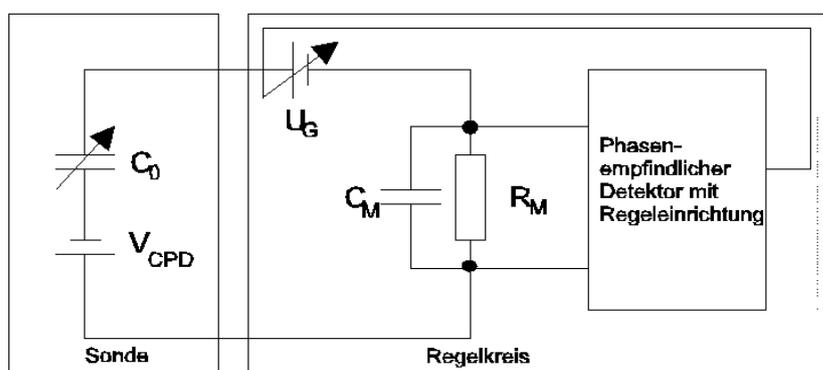


Abbildung 3.19 : Ersatzschaltbild eines idealen Kelvin-Meßaufbaus zur Bestimmung von Austrittsarbeitsdifferenzen. Ideal meint die Vernachlässigung von Störgrößen.

entspricht also der vorhandenen Kontaktpotentialdifferenz. Dabei gehen die Schwingungsamplitude und der Elektrodenabstand in den Wert von U_G nicht ein, was experimentell erwünscht ist. Der induzierte Meßstrom aber hängt sehr wohl vom eingepprägten Abstand ab, so daß durch dessen Variation die Signalqualität bzw. das Signal-Rauschverhältnis günstig beeinflusst werden kann.

Eine weitergehende Diskussion der Meßtechnik und möglicher Fehlerquellen kann in [CR70, Ost00] gefunden werden.

Beschichtung einer Elektrode

Durch die Beschichtung der Elektroden bzw. nur einer Elektrode können oft interessantere Gasreaktionen als mit Metallen allein erreicht werden. Es können sowohl leitfähige Schichten als auch Isolatoren aufgebracht werden. Bei den Ersteren ist dann die Austrittsarbeit der Beschichtung und nicht mehr die des Grundmetalls für die nachgewiesene Austrittsarbeitdifferenz maßgebend. Ist die Schicht dagegen ein Isolator, so bestimmen die Austrittsarbeit des Basismetalls, die Dielektrizitätskonstante der Schicht und Grenzflächen-Dipolschichten den Wert von V_{CPD} [RP68].

Für eine kontinuierliche Emission ist eine Mindestleitfähigkeit des Beschichtungsmaterials notwendig, da es sonst zu emissionshemmenden Aufladungen kommt bzw. der Schichtwiderstand den maximal zu entnehmenden Strom verringern kann. Im Fall der technischen Oxidkathoden versucht man beispielsweise die Schicht- bzw. Übergangswiderstände möglichst gering zu halten, da der Emissionsstrom sonst empfindlich abnimmt[LF90].

Trotz der primären Verwendung von gering leitfähigen Oxiden in dieser Arbeit, ist die folgende Betrachtung der Verhältnisse am Isolator instruktiv zum Verständnis von Kelvin-Schwinger-Messungen.

Die bei einer Isolator-Beschichtung auftretenden Potentialverhältnisse sind aus Abbildung 3.20 zu entnehmen. Die Grenzfläche Metall-Isolator führt zu einem Potentialsprung χ_2 . Eine Doppelschicht an der Oberfläche des Isolators wird durch χ_1 erfaßt. Die Ursachen der Dipolschicht-Entstehung sind in Abschnitt 2.1.2 beschrieben. Mit Hilfe der Poisson-Gleichung und den Randbedingungen folgt für das Feld im Luftspalt:

$$E = \frac{\phi_B - \phi_A + \chi_1 + \chi_2}{x_1 + \frac{l-x_1}{\epsilon_r}}$$

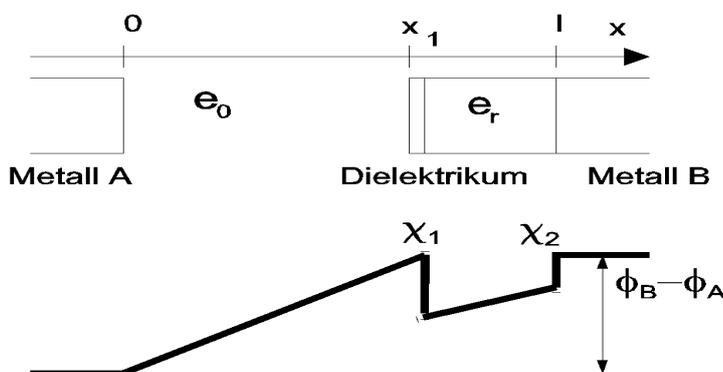


Abbildung 3.20 : Potentialverlauf zwischen zwei Metallen, von denen Eines zusätzlich mit einem Isolator beschichtet ist. ϵ_r ist die Dielektrizitätskonstante des Isolators und $\phi_B - \phi_A$ die Kontaktpotentialdifferenz zwischen den Metallen.

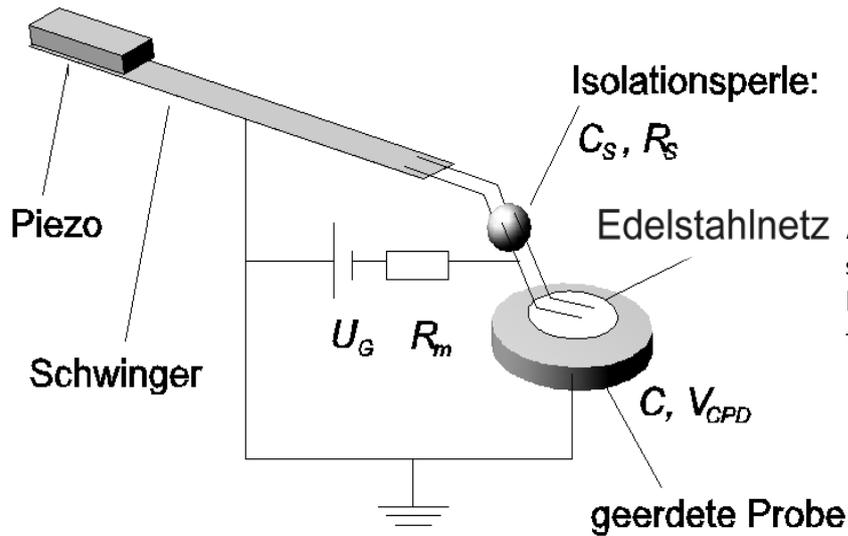


Abbildung 3.21 : Prinzipsicht des Kelvin-Schwingers inklusive Piezo-Mimik und elektrischer Verschaltung.

Die Regelbedingung $E = 0$ liefert für die Kontaktpotentialdifferenz:

$$V_{CPD} = \phi_B - \phi_A + \chi_1 + \chi_2$$

Sind auf dem Beschichtungsmaterial zusätzlich Oberflächenladungen vorhanden, dann ergibt sich die Potentialdifferenz zu:

$$V_{CPD} = (\sigma_r - P)(l - x_1)$$

P bezeichnet die Polarisierung der Probe, σ_r die Oberflächenladung und $(l - x_1)$ die Proben Dicke. Auch hier gehen der Probenabstand und die Schwingungsamplitude nicht in den Wert von $U_G = V_{CPD}$ ein.

Die bei der Beschichtung mit einem Halbleiter zusätzlich auftretenden Potentiale bzw. Änderungen können aus Abbildung 2.2 in Kapitel 2.1.1 entnommen werden.

3.7.1 Experimenteller Aufbau des Kelvin-Schwingers

Dieser Abschnitt beschreibt die experimentelle Realisierung eines Kelvin-Schwingers. Als hochtemperaturstabile Referenzelektrode stand ein Al_2O_3 -beschichtetes Edelstahlnetz zur Verfügung. Aufgrund des Schmelzpunkts waren die üblicherweise verwendeten Goldnetze ungeeignet. Dem Edelstahlnetz gegenüber wird die zu untersuchende Probe plaziert. Es ist anzumerken, daß Kelvin-Messungen nach Kenntnis des Autors meist unter 300°C durchgeführt werden und demnach nur wenig über die Charakteristik der Kelvin-Messung bei hohen Temperaturen bekannt war. Die hier beschriebenen Untersuchungen sind demnach als erste Versuche zur Messung bei Temperaturen über 500°C zu sehen. Abbildung 3.21 zeigt die Referenzelektrode des Kelvinkondensators inklusive der zugehörigen Piezo-Schwingungsmimik. Letztere dient zur periodischen Variation der Kapazität. Die Ansteuerung der Sonde erfolgt durch eine kommerziell erhältliche *Kelvin Control* Elektronik der Firma Besocke GmbH. Sie enthält zugleich den phasenempfindlichen Detektor, die Gegenspannungsquelle und die Piezo-Ansteuerung. In der vorliegenden Ausführung schwingt

die Referenzelektrode, die gegenüberliegende Probe ist geerdet. Die Resonanzfrequenz der Sonde zwischen 130 und 170 Hz wird durch die Piezo-Ansteuerelektronik angeregt und nachgeführt, dabei kann die Schwingungsamplitude zwischen 60 und 300 Mikrometern geregelt werden.

Vor einer Messung wurde die Frequenz- und Amplitudenstabilität mit einem Oszilloskop überprüft. Außerdem wurde damit der Elektrodenabstand zur Erzielung eines guten Signal-Rauschverhältnisses eingestellt. Der maximal eingestellte Abstand betrug etwa 1 Millimeter.

Der gesamte Aufbau wurde in ein gasdichtes Kleinflansch-T-Stück eingebaut und über 6 mm Swagelok-Anschlüsse an die in Kapitel 3.2 beschriebene Gasmischeinheit gekoppelt.

In ersten Versuchen wurde überprüft, ob der Meßaufbau bei Probertemperaturen bis zu 950°C stabile Signale lieferte. Es zeigte sich, daß über 900°C meist keine harmonische Schwingung mehr erreicht werden kann. Der Grund liegt wahrscheinlich in der zu starken konvektiven Luftströmung. Ausserdem kann die Emission geladener Träger das Feld im Kondensator zeitabhängig verzerren und damit nicht mehr die Regelung des Meßstromes zu Null erlauben. Bei Temperaturen bis 850°C konnten diese Effekte weitgehend vermieden werden, wobei BaO das unkritischste Verhalten zeigte. Möglicherweise ist das nur gering positiv emittierende Verhalten der Probe (vgl. Abschnitt 5.2) dafür verantwortlich. Diese Abhängigkeit vom Probertyp macht vor jeder Messung eine Signalqualitäts bzw. Schwingungszustands-Prüfung mit dem Oszilloskop notwendig.

Die der Elektronik entnommene Kontaktpotentialdifferenz V_{CPD} wurde mit Hilfe eines Keithley 2000 Multimeters direkt aufgezeichnet. Es gilt:

$$V_{CPD} = \Psi^{Edelstahl} - \Psi^{Probe} = \frac{\phi^{Probe} - \phi^{Edelstahl}}{e}$$

Die Richtung der V_{CPD} Änderung gibt also direkt die Austrittsarbeits-Variation der Probe wieder, die Konstanz der Gegenelektrode vorausgesetzt.

4 Untersuchung der negativen Emissionsströme

4.1 Motivation

Den Messungen in dieser Arbeit liegt ein Kondensatoraufbau zugrunde. Eine erhitzte Elektrode emittiert Ladungsträger, die von der gegenüberliegenden Kollektorelektrode aufgefangen und als Strom nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 3.1).

Die Bildung von Ladungsträgern in der Luft oder an der Kollektorelektrode kann ausgeschlossen werden, da die Kollektorelektrode nicht heißer als 100°C wird und die von initialen Ladungsträgern auf ihrer mittleren freien Weglänge aufgenommene Energie unterhalb des Ionisationslimits der Luft liegt (typisch 1 V pro Mikrometer) [ZYF91, RBOJ95]. Der gemessene Strom ist daher nur durch die Eigenschaften der heißen Emissions-Kathode bestimmt.

Die Oberflächenionisation und die thermische Elektronenemission (vgl. Abschnitt 2) sind in der Lage, Träger mit positiver oder negativer Polarität zu erzeugen. Wesentlich ist, daß die Ladungsträger lokal an der Emissionselektrode entstehen. Durch geeignete Wahl der Saugspannungs-Polarität kann ein selektiver Nachweis von nur positiv oder nur negativ geladenen Trägern an der Kollektorelektrode erreicht werden. Wird nur eine Polarität gebildet, so ergibt sich in einer Richtung ein Strom, während das Umpolen zu keinem Strom führt. Werden dagegen beide Polaritäten gebildet, so ist sowohl bei positiver als auch negativer Saugspannung ein Strom meßbar, die Empfindlichkeit der Anordnung vorausgesetzt. Da der Strom den Gasraum durchlaufen muß, ist die Größe entscheidend von der Beweglichkeit der entstandenen Träger bestimmt. Das macht deutlich, das eine Charakterisierung der Proben sowohl bei positiven als auch bei negativen Saugspannungen erfolgen muß.

Der folgende erste Teil beschreibt die Messungen mit negativen Saugspannungen, durch die negative Ionen und Elektronen an der Kollektorelektrode nachgewiesen werden. Anhand der Ergebnisse dieses Kapitels kann beurteilt werden, ob eine Gasdetektion mit thermischen Elektronen-Emissionsströmen von Festkörperoberflächen möglich ist.

In Abschnitt 5 ist die analoge Charakterisierung für positive Spannungen zu finden. Den Ergebnissen vorgreifend, ist das Verhalten je nach Ladungsträgerpolarität grundsätzlich unterschiedlich. Das betrifft sowohl die Stromgröße als auch die Gassensitivität.

Um das Emissionsvermögens der auf das Platin-Basis Element aufgebrauchten Materialien (vgl. Abschnitt 3.3.1) beurteilen zu können, muß zuvor die Emission des Basis-Elements selbst untersucht werden.

Vorwegnehmend sei gesagt, daß Platin-Basis-Elemente unterhalb von 1050°C keine meßbaren Ströme emittieren und erst zusätzlich aufgebrauchte Materialien zu merklichen Stromdichten führen. Diese materialspezifischen, negativen Emissionsströme werden in den folgenden Unterkapiteln näher charakterisiert. Sie geben einen Überblick über vier ausgewählte Emissionsmaterialien, bei denen es sich um BaO, Sc₂O₃, Sc₂O₃ – BaO und BaO – CeO₂ handelt. Die gassensitiven und emissiven Eigenschaften der Proben werden durch $I(T)$, $I(U_s)$ und $I(\text{Gas})$ Kennlinien erfaßt. Dabei entspricht T der Temperatur, U_s der angelegten Saugspannung und Gas bezeichnet die eingestellte Gasatmosphäre.

Den Ergebnissen vorgreifend, sind die in diesem Kapitel gemessenen, negativen Emissionsströme stark von der umgebenden Gas-Atmosphäre abhängig. Die in Kapitel (5) bei positiven Saugspannungen gemessenen Ströme sind dagegen nahezu gasunabhängig.

4.2 Emission von Platin-Basis-Elementen

Dieser Abschnitt beschreibt die an Platin-Basis Elementen mit negativer Saugspannung U_s durchgeführten Messungen. Es wird untersucht, inwieweit ein möglicher negativer Emissionsstrom von der Temperatur, der Saugspannung und der Gasatmosphäre abhängt.

4.2.1 I(T) Charakteristik an Luft

Um festzustellen, ob Platin-Basis Elemente bei negativen Saugspannungen meßbare Ströme emittieren, wurde ein Basis-Element im Abstand von 1 mm vor der Kollektorelektrode plaziert, eine Saugspannung U_s von -250 V angelegt und 20 Sekunden bis zum

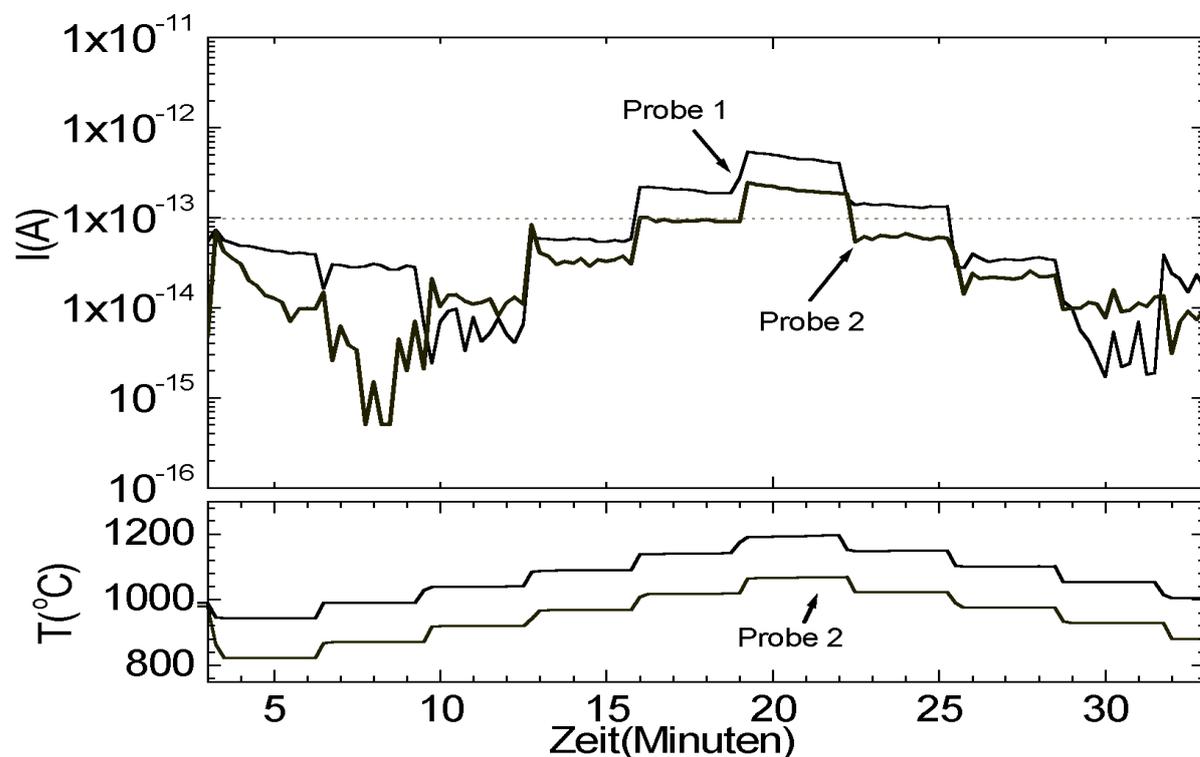


Abbildung 4.1 : Zeitverlauf des Emissionsstroms zweier Platin-Basis Elemente als Funktion der Temperatur in synthetischer feuchter Luft ($U_s = -250$ V).

Abklingen der kapazitiv induzierten Ströme gewartet (vgl. Abschnitt 3.1.4). Anschließend wurde die Probe durch Anlegen der benötigten Heizspannung auf eine konstante Temperatur gebracht. Das wurde durch Erreichen eines stabilen Heizerstroms nach typischerweise 20 Sekunden überwacht. Anschließend wurde die Temperatur sukzessive im Bereich von 780°C bis 1200°C variiert und der zugehörige Emissionsstrom jeweils vermerkt. Das treppenartige Profil der Temperatur spiegelt sich im Verlauf des Emissions- und Heizungsstroms wieder, was in Abbildung 4.1 anhand von zwei Proben gut zu erkennen ist.

Als Ergebnis der Messung ist festzustellen, daß bei Temperaturen unter 1050°C keine negativen Ströme über 100 fA nachgewiesen werden konnten. Dieses Ergebnis wurde an

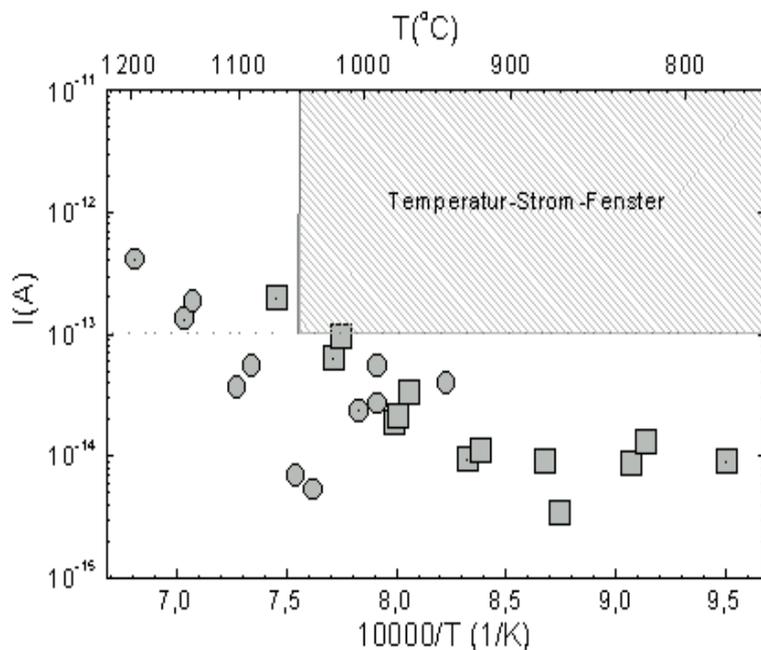


Abbildung 4.2 : Arrhenius-Darstellung des negativen Emissionsstroms von zwei Platin Basis-Elementen in Luft zwischen 780°C und 1200 °C . Die Saugspannung betrug $U_s = -250$ V .

8 Proben reproduziert. Erst bei Annäherung an 1100°C sind in Abbildung 4.1 bei einer der beiden Proben Ströme über 100 fA zu detektieren. In diesem Temperaturbereich ist die Heizung jedoch nicht in der Lage, stabil zu arbeiten: der Strom fällt im Zeitverlauf bei beiden Proben innerhalb von 3 Minuten um etwa 30% ab. Daß es sich dabei um Heizungsinstabilitäten handelte, wurde durch einen nach der Messung ermittelten erhöhten Heizungsgrundwiderstand bei beiden Proben überprüft. Der in Abbildung 4.2 gezeigte Arrheniusplot des Emissionsstroms der beiden Proben macht abschließend deutlich, daß die Emissionsströme von Platin-Basis Elementen nicht im der Messung zugänglichen Temperatur-Strom-Fenster liegen. Es bestimmt sich aus der Nachweisgrenze von 100 fA (bedingt durch Aufbau und Elektrometerverstärker) und der Stabilität der Heizung. Damit sind zwei Begrenzungslinien des Fensters fest vorgegeben: Ströme über 100 fA und Temperaturen unter 1050°C . Es wurde in diesem Abschnitt kein Richardson-Dushman Plot (vgl. Abschnitt 2.2.1) gewählt, da der Arrhenius-Plot eine direktere Zuordnung von Strom und Temperatur ermöglicht. Das Verfehlen des zugänglichen Meßfensters wird damit sofort offensichtlich.

Anmerkend sei erwähnt, daß die Temperaturbegrenzung bei kurzzeitigen Messungen durchaus zu höheren Werten hin verschoben werden kann. Bei Sc_2O_3 -modifizierten Proben (siehe Abschnitt 4.4) waren auch Untersuchungen bei Temperaturen um 1100°C sinnvoll, da sich in diesem Bereich sehr starke Gassensitivitäten zeigten. Vorteilhafterweise lagen die Emissionsströme dort im Bereich von einigen pA und nicht wie bei Platin-Basis Elementen sehr nahe am Detektionslimit von 100 fA.

4.3 Emission von Barium-Oxid modifizierten Proben

Die hervorragende Eignung von BaO als Kathoden-Emissionsmaterial wurde schon Anfang des 20. Jahrhunderts erkannt und technisch verwertet [HW50]. Seine geringe Austrittsarbeit von lediglich etwa 1 eV [Wea77] in polykristalliner Form prädestiniert es als Material für hohe thermische Emissionsstrom-Dichten. Die problemlose Verwendung von Barium-Oxid wird jedoch durch die Tatsache erschwert, daß es bei Raumtemperatur bei Anwesenheit von Feuchte sehr leicht das Hydroxid BaOH bildet. Das führt zu instabilen, brüchigen Schichten, die leicht abplatzen können. Weiterhin reagiert BaO mit dem Kohlendioxid der Umgebungsatmosphäre unerwünschterweise zum Karbonat BaCO₃. Zur stabilen Lagerung der Schichten müßte die Probe daher immer auf einigen hundert °C Celsius gehalten werden. Über 800°C kann die Karbonatbildung verhindert werden, es wandelt sich dann in Barium-Oxyd um.

Die Bildung des Hydroxids kann durch Lagerung unter Feuchteabschluß verhindert werden. Diese Probleme führten im Zeitalter der Röhrenkathoden-Produktion dazu, daß die Fertigung der Schicht nicht mehr an Raumluft, sondern im Innern der Röhre vorgenommen wurde. Unter den dort vorherrschenden Vakuum- und Feuchtebedingungen konnten trotz mehrwöchiger Präparations- und Produktionszyklen reproduzierbare und stabile Schichten hergestellt werden [HW48].

Zur Vermeidung der oben geschilderten Probleme mit der Karbonat- und Hydroxidbildung wurden die Proben in dieser Arbeit vor einer Messung immer mindestens 60 Minuten bei 950°C gehalten. Bei kurzzeitiger Lagerung der Proben an normaler Raumluft (typischerweise Tage) wiesen die Proben eine befriedigende Stabilität auf, es kam nicht zum Abplatzen der Schicht.

Analog zu den Messungen in Kapitel 5 wird der Emissionsstrom von BaO modifizierten Proben bezüglich der Temperatur, der Saugspannung und der Gasatmosphäre charakterisiert.

Den Ergebnissen vorgreifend, erwiesen sich BaO modifizierte Schichten auch in dieser Arbeit als effektive Emittier, deren Emissionsstrom stark von der umgebenden Gasatmosphäre beeinflußt wird.

4.3.1 I(T) Charakteristik

Um zu erfassen, ob BaO modifizierte Proben meßbare Ströme emittieren, wurde analog zu Abschnitt 4.2 eine Probe im Abstand von 1 mm vor der Kollektorelektrode plaziert. Die Messung beginnt mit dem Anlegen einer definierten Saugspannung von -250 V. Anschließend wird die Probe durch Anlegen der benötigten Heizspannung auf eine konstante Temperatur gebracht, was durch Erreichen eines stabilen Heizstroms nach typischerweise 20 Sekunden überwacht wurde. Für jede eingestellte Temperatur im Bereich von 750°C bis 950°C wurde der zugehörige Emissionsstrom ermittelt. Durch sukzessive Variation der Temperatur ergibt sich in Abbildung 4.3 ein treppenartiges Profil von Emissions- und Heizungsstrom. Aufgrund einer ausreichenden Vorwärmzeit des Elektrometers sind auch hier Ströme unter 100 fA noch sauber zu detektieren. Diese Grenze ist in der Abbildung als

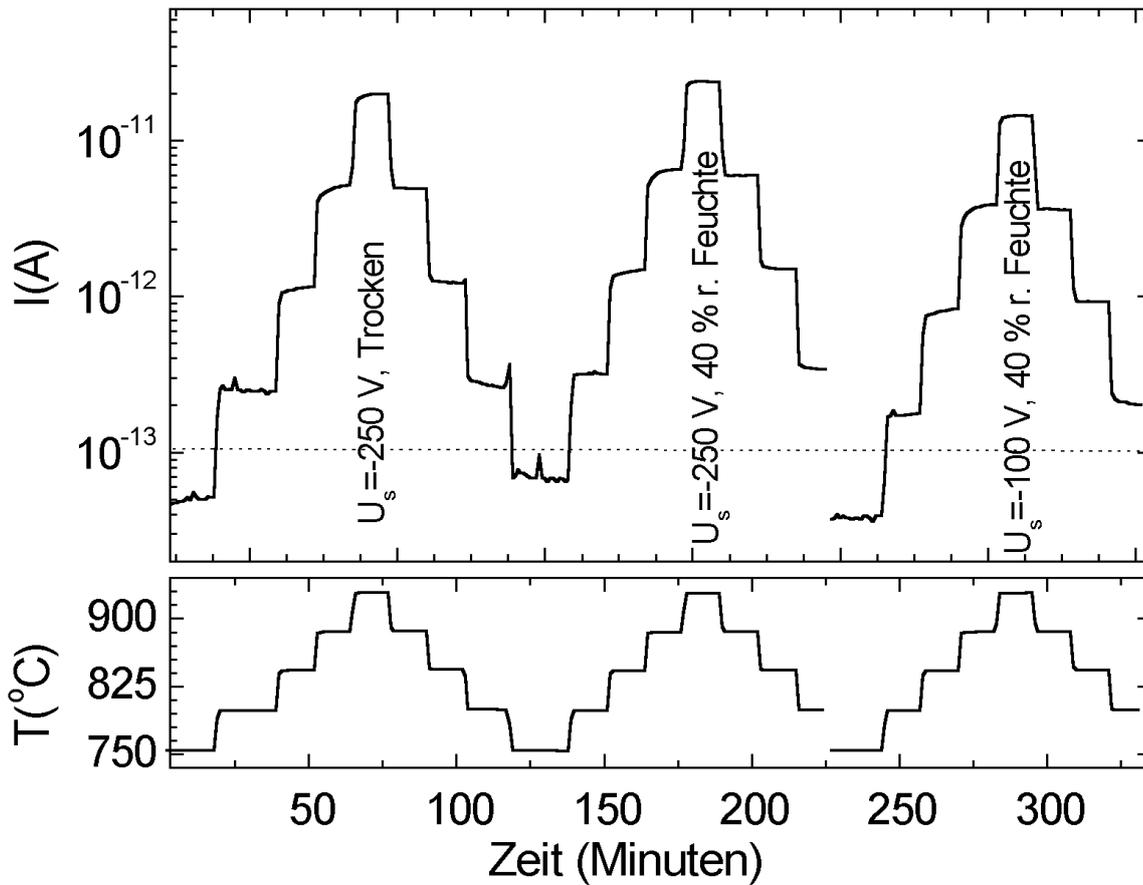


Abbildung 4.3 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer BaO modifizierten Probe bei Temperaturen zwischen 750°C und 950°C . Die applizierten Saugspannungen und die vorherrschende Luftfeuchte sind in der Grafik vermerkt. Die gestrichelte Linie signalisiert die angenommene untere Stromnachweisgrenze von 100 fA

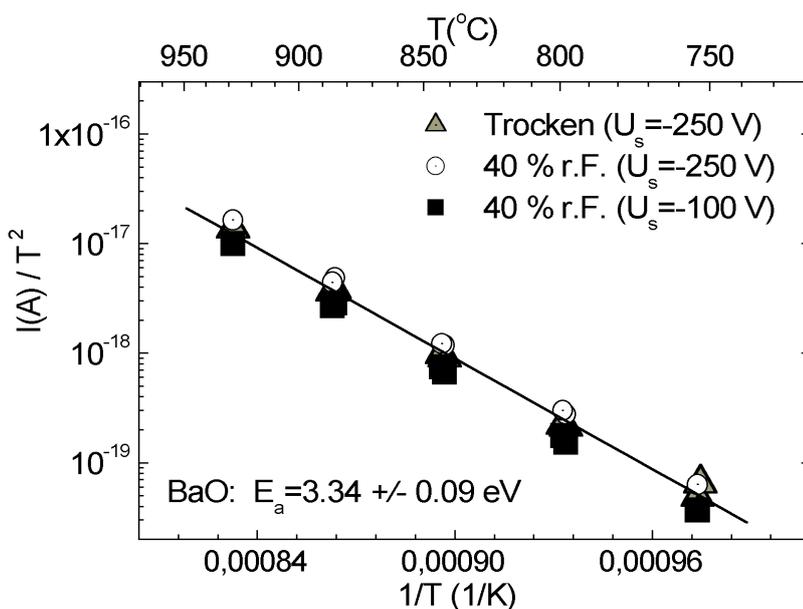


Abbildung 4.4 : Richardson-Dushman-Plot des negativen Emissionsstroms einer BaO-modifizierten Probe bei zwei Saugspannungen und Feuchten.

gestrichelte Linie notiert. Nur Meßpunkte oberhalb davon wurden in die spätere Berechnung von Parametern einbezogen. Der im oberen Teil gezeigte Emissionsstrom folgt dem treppenartigen Temperatur-Profil. Dies wurde einmal an feuchter und einmal an trockener Luft durchgeführt. Abschließend wurde noch die Saugspannung auf -100 V verändert und ebenfalls ein Temperaturprofil durchfahren. Der jeweils für die Saugspannung U_s verwendete Wert ist in der Abbildung vermerkt.

Augenscheinlich ist kein signifikanter Einfluß des Feuchtegehalts im untersuchten Bereich von 0% bis 40% r.F. auf den Emissionsstrom feststellbar. Diese Tatsache wird auch durch Abbildung 4.4 belegt. Sie zeigt für die aus Abbildung 4.3 gewonnenen Daten einen Richardson-Plot. Dem Emissions-Strom läßt sich daraus nach $i \sim T^2 \exp(-E_a/kT)$ eine Anregungsenergie von $E_a \approx 3.34$ eV zuordnen. Diese Anregungsenergie ergibt sich für sämtliche untersuchten Saugspannungen im Bereich von $U_s = -50$ bis -250 V.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß BaO modifizierte Proben im Temperaturbereich von 700°C - 1000°C Ströme in der Größenordnung einiger pA mit vernachlässigbarem Feuchteinfluß emittieren. Das ist im Gegensatz zum Verhalten von Platin-Basis Elementen, die bei Temperaturen unter 1050°C keine nachweisbaren Ströme zeigen. Das emissive Verhalten wird demnach durch BaO drastisch modifiziert.

4.3.2 $I(U_s)$ Charakteristik

Um zu klären, wie der Emissionsstrom von der Saugspannung abhängt, wurden für 1 mm und 3 mm Elektrodenabstand $I(U_s)$ Kennlinien im Temperaturbereich von 800°C bis 950°C aufgenommen. Das deckt den untersuchten Betriebsbereich der BaO-Proben ab. Qualitativ ist der Emissionsstrom eine monoton ansteigende Funktion der Saugspannung, die sich empirisch durch $i \sim |U_s|^x$ beschreiben läßt.

Der linke Teil von Abbildung 4.5 zeigt für einen Elektrodenabstand von 1 mm den emittierten Strom als Funktion der Saugspannung. Die Temperatur ist als Parameter aufgeführt. Die Kennlinie wurde einmal mit steigender und einmal mit fallender Spannung durchlaufen. Augenscheinlich ist keine Hysterese festzustellen, die Meßpunkte liegen bei gleichen Spannungen nahezu aufeinander. Bei Vergrößerung des Elektrodenabstands auf 3 mm ergibt sich qualitativ das gleiche Verhalten, was im rechten Teil von Abbildung 4.5 zu sehen ist. Der dort größere Strom resultiert aus der im Vergleich zum linken Teil höheren Temperatur.

Die Verbindungslinien einzelner Meßpunkte wurden gemäß einem Fit $i \sim |U_s|^x$ ermittelt. Abbildung 4.6 zeigt die ermittelten Parameter x , die einen wenig systematischen Zusammenhang als Funktion der Temperatur vermitteln. Die Werte schwanken um einen Mittelwert von 0.75.

4.3.3 $I(\text{Gas})$ Charakteristik

Zur Untersuchung der gassensitiven Wechselwirkung wurden jeweils 5000 ppm der Gase C_3H_8 , H_2 , CH_4 und CO bei vier verschiedenen Temperaturen in feuchter synthetischer Luft angeboten. Zwischen den Segmenten mit Prüfgas wurde nur synthetische Luft allein

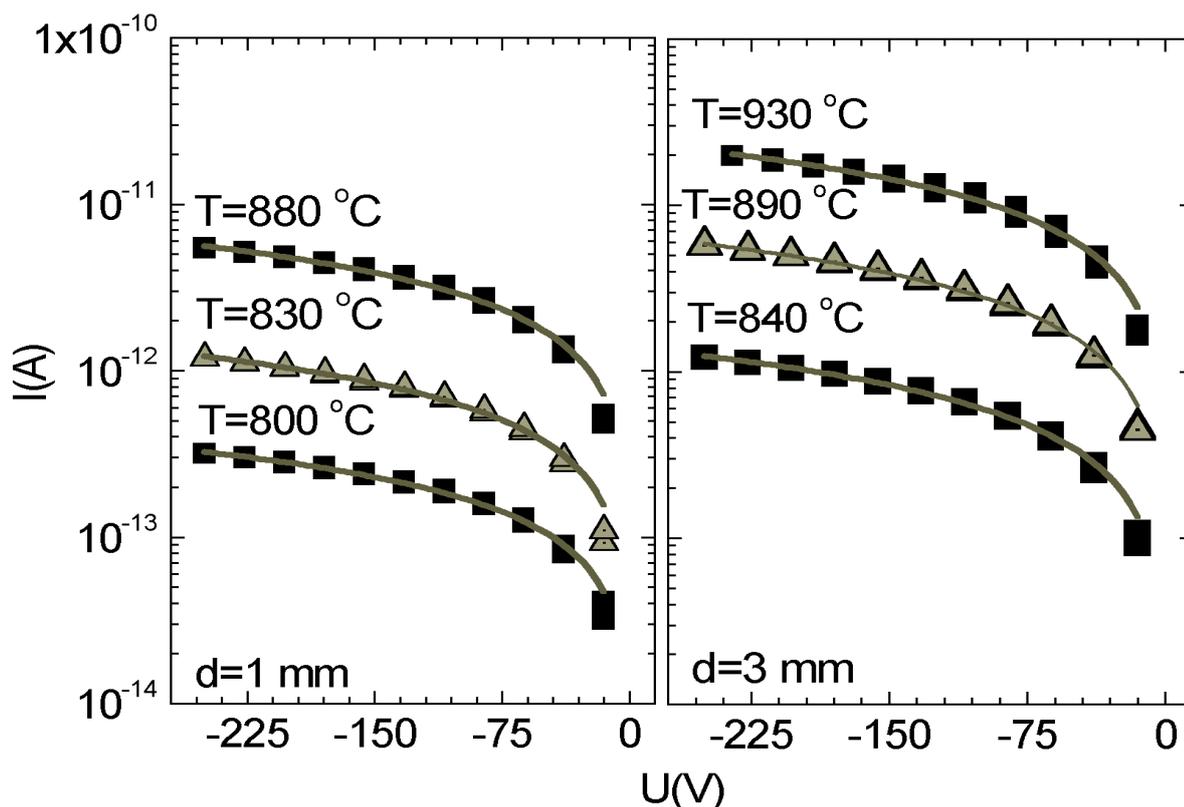


Abbildung 4.5 : $I(U)$ Charakteristik einer BaO modifizierten Probe an Luft bei 3 Temperaturen und Elektrodenabständen von 1 mm und 3 mm.

appliziert. Dieses Programm wurde mit 3 verschiedenen Saugspannungen durchlaufen, so daß sich $I[\text{Gas}(T)]$ und $I[\text{Gas}(U_s)]$ Kennlinien ableiten lassen.

Den Zeitverlauf dieser Messung bei einer Saugspannung von -50 V zeigt Abbildung 4.7. Generell ist eine stabile und reversible Reaktion auf die angebotenen Gase festzustellen. Sämtliche angebotenen Gase erhöhen den Emissionsstrom, was nach Gleichung 9 (Seite 15) einer Austrittsarbeit-Verminderung entspricht. Der genaue Ablauf der Messung ist wie folgt: Zu jeder Temperatur gehören 3 Segmente, in denen sequentiell synthetische Luft (SL), dann SL+ 5000 ppm Gas (entweder Propan, Kohlenmonoxid, Methan oder Wasserstoff) und anschließend wieder SL appliziert wurde. Welches Gas im Mittelsegment appliziert wurde, ist über dem jeweiligen Grafikabschnitt vermerkt. Nach diesen 3 Segmenten wurde die Temperatur erniedrigt. Andeutungsweise ist zu erkennen, dass die Stromänderung bei Gasapplikation eine Funktion der Temperatur ist. Diese Temperatur- und eine etwaige Saugspannungsabhängigkeit werden in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

Nähere Untersuchung der H_2 -Wechselwirkung

Variiert man die Probestemperatur und ermittelt zu jeder Temperatur die Wasserstoff-Sensitivität, so ergibt sich ein charakteristischer Sensitivitätsverlauf $S(T)$ (vgl. Abschnitt 2.6). Dazu zeigt Abbildung 4.8 den Zeitverlauf der Messung für zwei Saugspannungen -100 V und -50 V. Die Grafik zeigt auch hier rauschfreie Signale, die eine gute Beurteilung der reversiblen und reproduzierbaren Gaswechselwirkung zulassen. Die Auswertung der

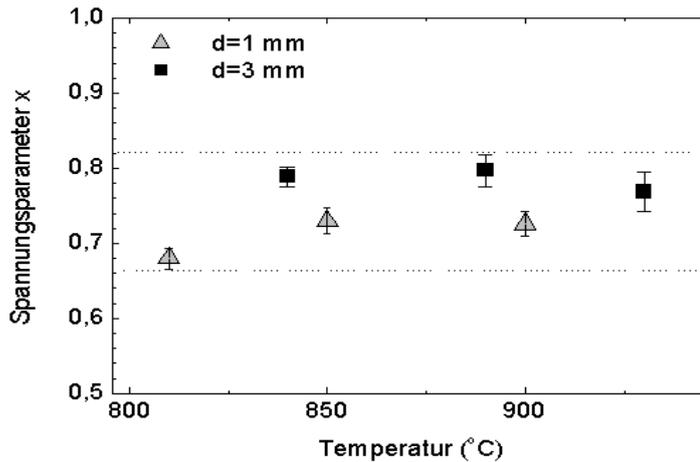


Abbildung 4.6 : Ermittelte Parameter x für einen Fit der Form $i \sim |U_s|^x$ einer BaO modifizierten Probe als Funktion der Temperatur. Der Elektrodenabstand ist als Parameter variiert worden.

H₂-Sensitivität in Abhängigkeit von Temperatur und Saugspannung zeigt Abbildung 4.9. Danach reagieren die Proben mit steigender Temperatur immer weniger empfindlich auf Wasserstoff. Die Abnahme ist bei -250 V Saugspannung drastischer als bei -50 V und -100 V.

Feuchteabhängigkeiten

Gas-Festkörper Wechselwirkungen sind in vielen Fällen durch Feuchte-Anwesenheit beeinflusst [RFMG94, MM89]. Um diesen Einfluß näher zu bestimmen, wurde die H₂-Sensitivität getrennt in trockener und feuchter synthetischer Luft (40 % r.F.) bestimmt.

Abbildung 4.10 zeigt das Ergebnis der Messung bei 840°C . Signifikante Sensitivitätsunterschiede zwischen der Reaktion in feuchter oder trockener Luft sind nicht erkennbar. Zur quantitativen Belegung sind in Abbildung 4.11 die Sensitivitäten in Abhängigkeit der Konzentration jeweils für feuchte und trockene Luft aufgetragen. Die Stromniveaus bei unterschiedlichen H₂-Konzentrationen sind gut zu unterscheiden und die Gasreaktion erfolgt reversibel. Die ermittelten Sensitivitäten von $S \approx 6$ korrelieren sehr gut mit den Daten aus Abbildung 4.8.

Quantitativ ergibt sich, daß die H₂-Sensitivität bei Anwesenheit von Feuchte etwa 10-15 % unter der in trockener Luft liegt, was aber innerhalb der Schwankungsbreite der Meßdaten liegt. Daher kann nicht von einem signifikanten Unterschied ausgegangen werden.

Zusammenfassend läßt sich bei 850°C eine typische Sensitivität auf 5000 ppm Wasserstoff von $S \approx 6$ festhalten.

Nähere Untersuchung der Propan-Wechselwirkung

Im folgenden wird das Verhalten bei Propan-Gas Angebot näher beschrieben. Abbildung 4.12 zeigt die Strom-Reaktion auf 5000 ppm Propan für drei Saugspannungen -50 V, -100 V, -250 V und Temperaturen zwischen 750°C und 900°C . Daraus läßt sich eine Saugspannungsabhängigkeit der Gasreaktion erkennen. Bei -250 V tritt bei allen Temperaturen nahezu keine Gassensitivität auf, lediglich bei 900°C , der höchsten Temperatur, ist eine geringe Stromänderung feststellbar.

Mit fallender Saugspannung nimmt die Sensitivität dagegen zu. Die Auftragung in Abhängigkeit von Temperatur und Saugspannung verdeutlicht das in Abbildung 4.13.

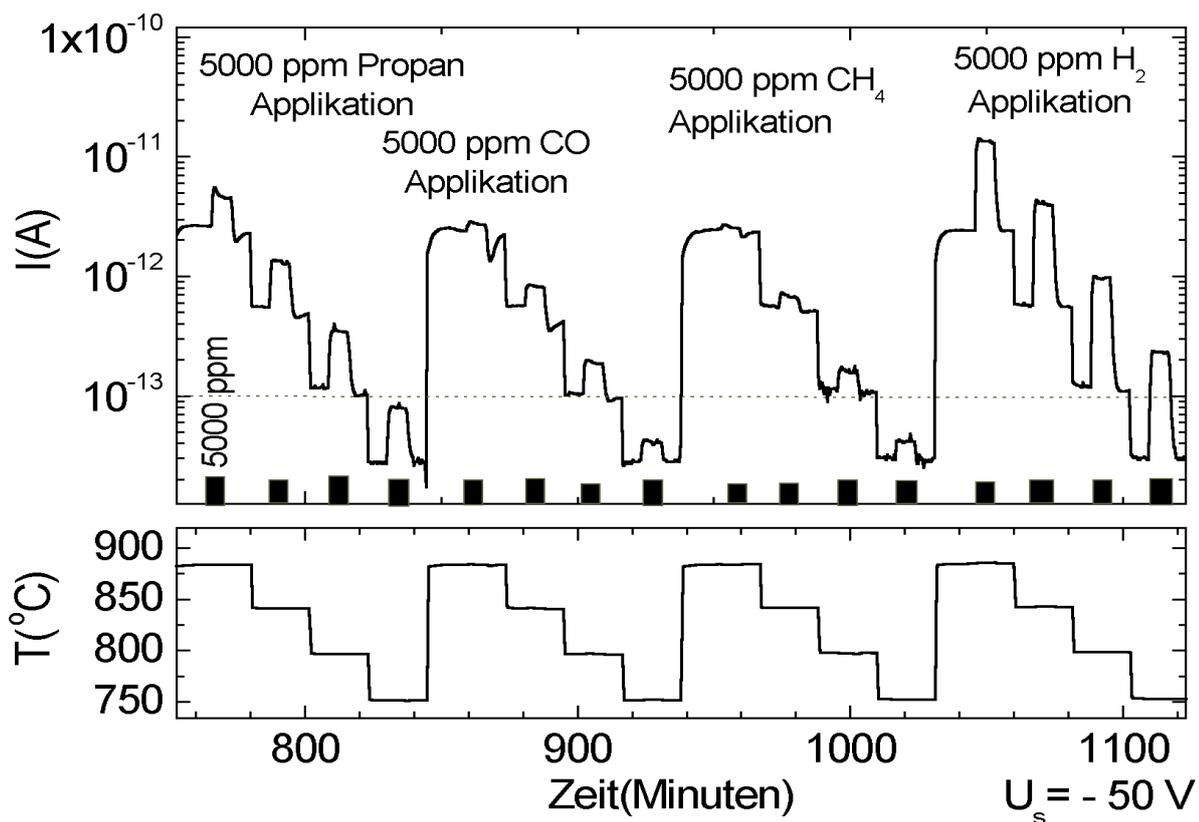


Abbildung 4.7 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer BaO-modifizierten Probe bei Applikation verschiedener Gase in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Saugspannung von -50 V in feuchter synthetischer Luft.

In Abbildung 4.12 wird die untere Stromnachweisgrenze bei etwa 800°C unterschritten, so daß in diesem Bereich keine Sensitivitäten ermittelt wurden.

Aus den gewonnenen Daten läßt sich für S ein Höchstwert von 3 auf 5000 ppm Propan bei einer Temperatur von 800°C und -50 V Saugspannung angeben .

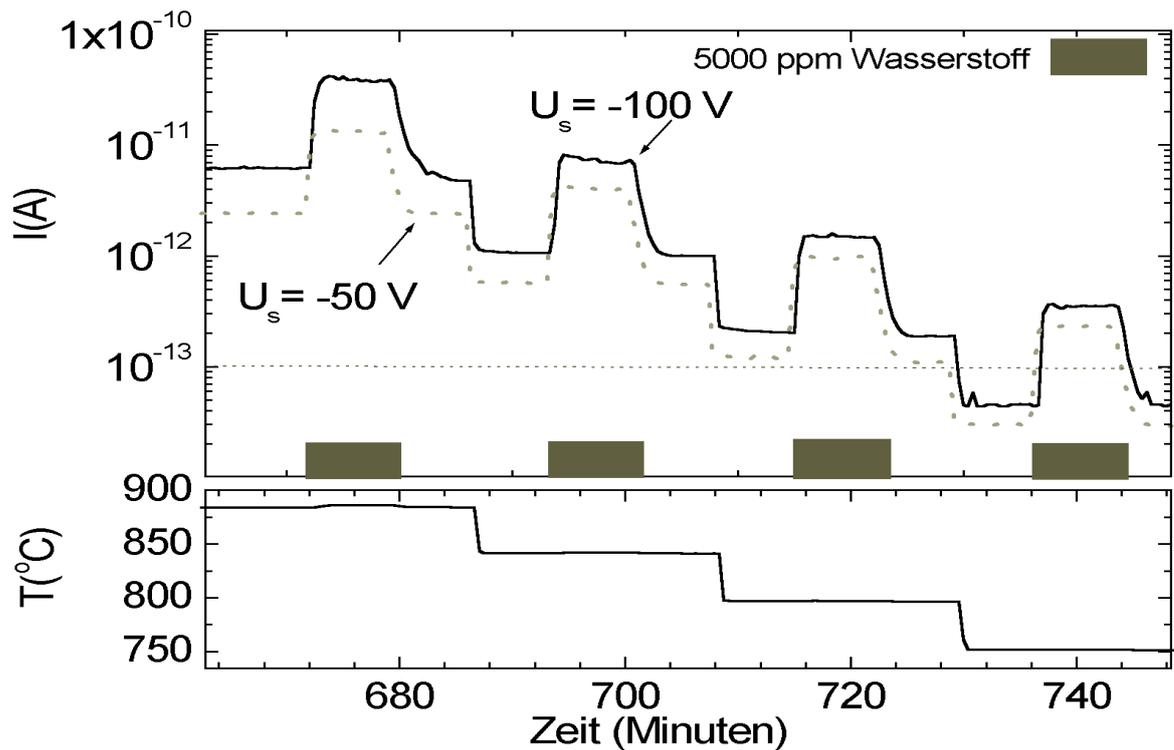


Abbildung 4.8 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer BaO modifizierten Probe bei zeitweiliger Applikation von 5000 ppm Wasserstoff und variiertem Temperatur in feuchter (40% r.F.) synthetischer Luft. Es sind die Meßkurven für -100 V und -50 V Saugspannung aufgetragen.

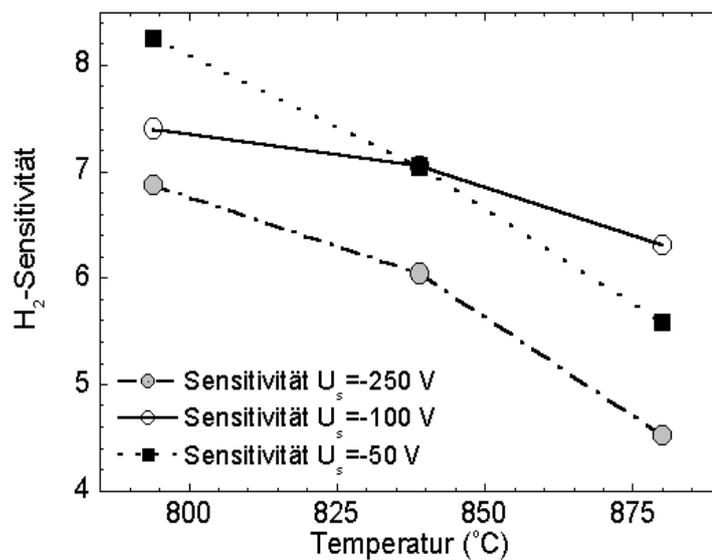


Abbildung 4.9 : Die Wasserstoff-Sensitivität einer BaO modifizierten Probe als Funktion der Temperatur in feuchter Luft.

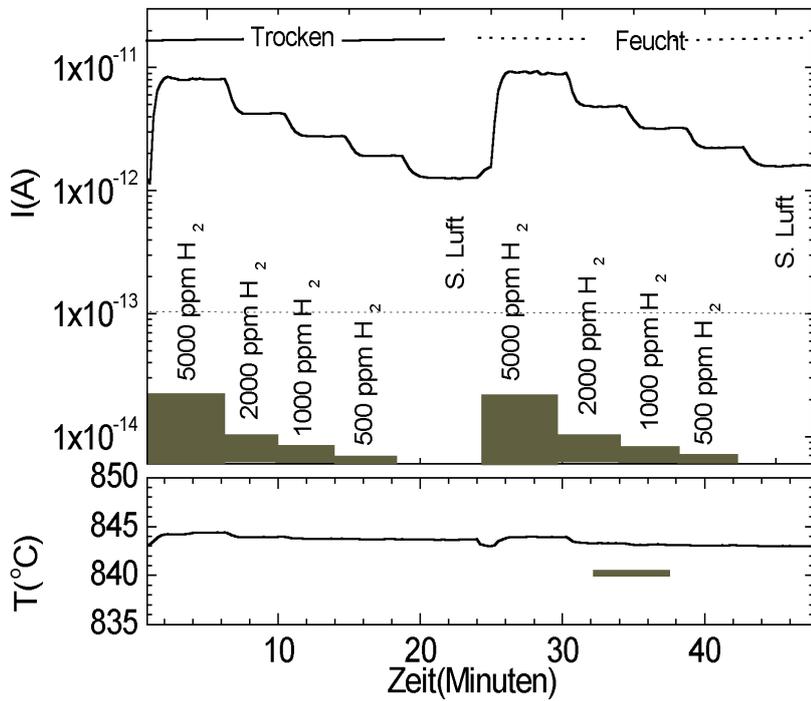


Abbildung 4.10 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer BaO modifizierten Probe bei Applikation verschiedener Wasserstoffkonzentrationen in feuchter und trockener Luft bei 840°C .

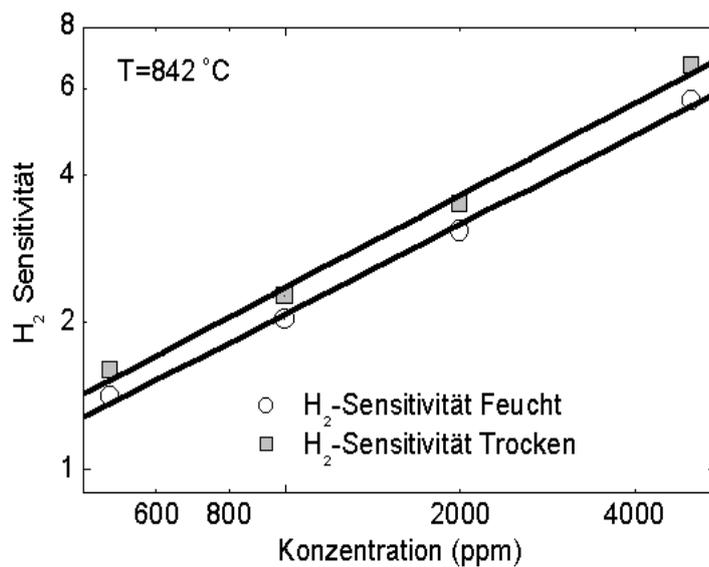


Abbildung 4.11 : Sensitivität einer BaO modifizierten Probe bei Applikation verschiedener Wasserstoffkonzentrationen in feuchter (40 % r.F.) und trockener synthetischer Luft bei 840°C .

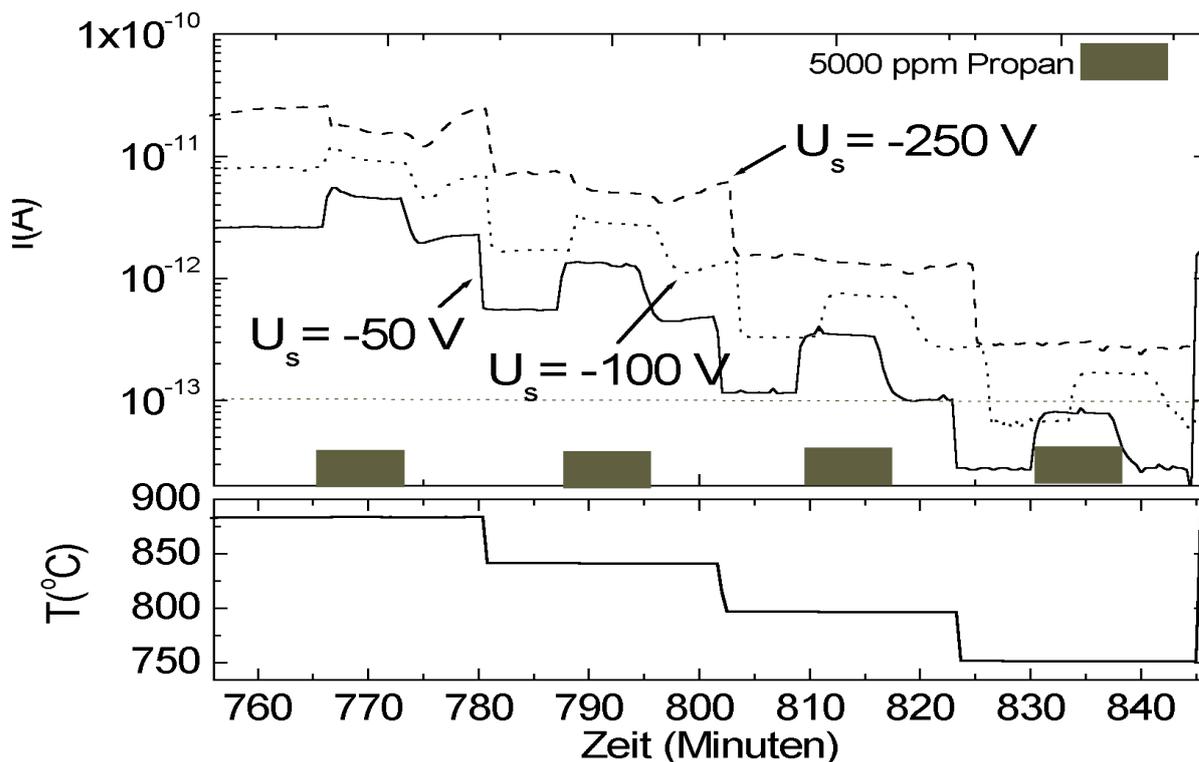


Abbildung 4.12 : Zeitverlauf des negativen Emissionsstroms einer BaO- modifizierten Probe bei zeitweiliger Applikation von 5000 ppm Propan und variiertem Temperatur in feuchter synthetischer Luft. Es sind die Meßkurven für -250, -100 und -50 V Saugspannung aufgetragen.

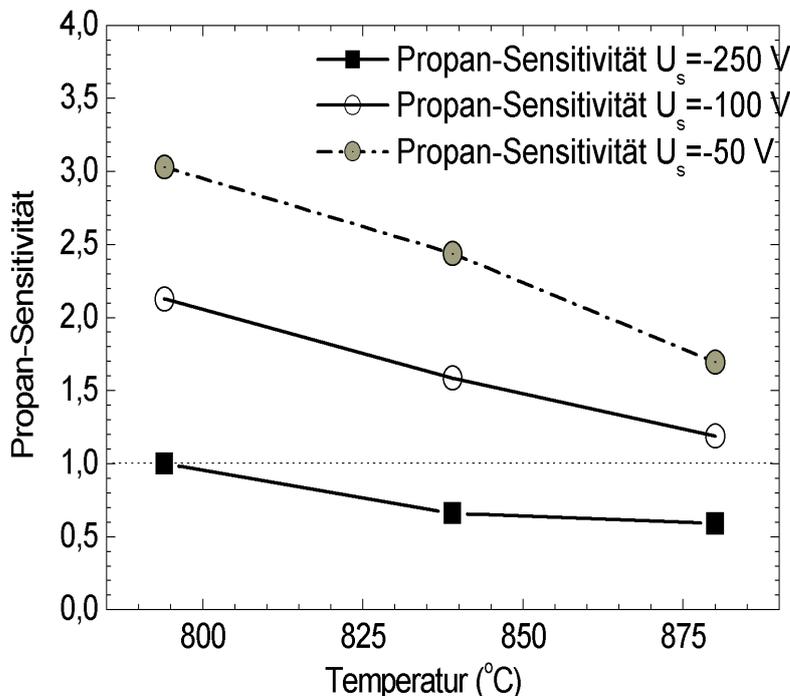


Abbildung 4.13 : Darstellung der Propan-Sensitivität einer BaO-modifizierten Probe in feuchter synthetischer Luft (40% r.F.) bei verschiedenen Temperaturen. Als Parameter ist die Saugspannung aufgetragen.

4.3.4 Formierung der Oberfläche

Die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts wurden für drei identisch präparierte Proben qualitativ reproduziert. Sie waren während des Tempervorgangs (vgl. Abschnitt 3.3.2) bei maximal 1050°C betrieben. Betreibt man die Proben dagegen für etwa 30 Minuten über 1150°C in Laborluft, so ergeben sich merklich veränderte Gassensitivitäten. Dieser Abschnitt behandelt die Auswirkungen einer solchen Formierung.

Die nachstehend charakterisierte Probe wurde einmal in feuchter und einmal in trockener Luft vermessen. Es folgen als erstes die Ergebnisse für feuchte Luft (40% r.F.).

Formierung und Messung in feuchter Luft

Zu Beginn wurde eine bereits gemäß dem vorherigen Abschnitt charakterisierte Probe für 10 Minuten auf 1150°C geheizt, das sind 100°C mehr als die Maximal-Temperatur bei der Herstellung. Anschließend wurde sie im Gasmeßplatz vermessen. Zu Beginn der Messung wurde die Probe etwa 60 Minuten an feuchter Luft bei 825 °C gehalten. Das entspricht bis auf das Ausheizen dem bisherigem Betrieb und der bisherigen Aufbewahrung. Den daraus gewonnen Zeitverlauf des Emissionsstroms gibt Abbildung 4.14 wieder. Im Zeitverlauf der Temperatur, unterer Bildabschnitt, ist ein scheinbar stetiges Ansteigen zu erkennen. Nach den Erläuterungen in Abschnitt 3.5.1 handelt es sich dabei jedoch um das Ansteigen des Heizer-Grundwiderstands und demzufolge um eine Temperatur-Abnahme. Konsequenterweise fällt auch der Emissionsstrom. Bei Angebot reduzierender Gase wie Propan, Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff in dieser Reihenfolge ergeben

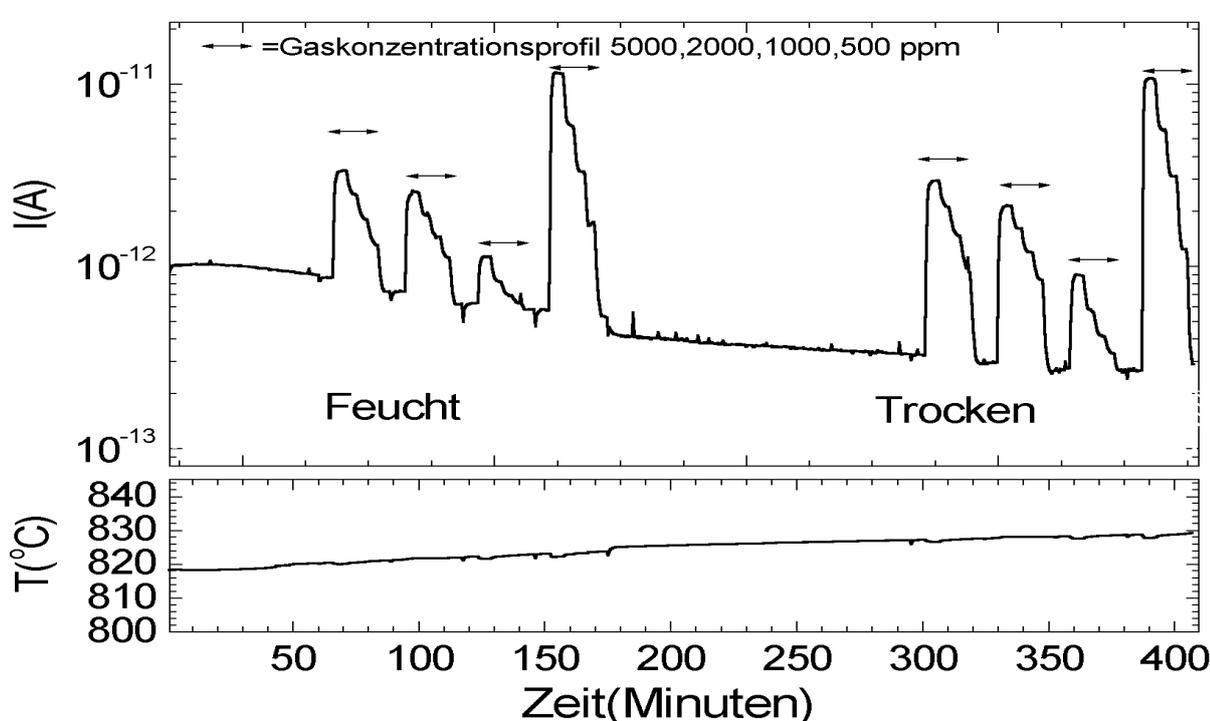


Abbildung 4.14 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer BaO-modifizierten Probe nach vorheriger 60-minütiger Formierung bei 1150°C und anschließendem Gasangebot bei 825°C und -250 V Saugspannung. Die Gase und ihre Reihenfolge sind im Text beschrieben.

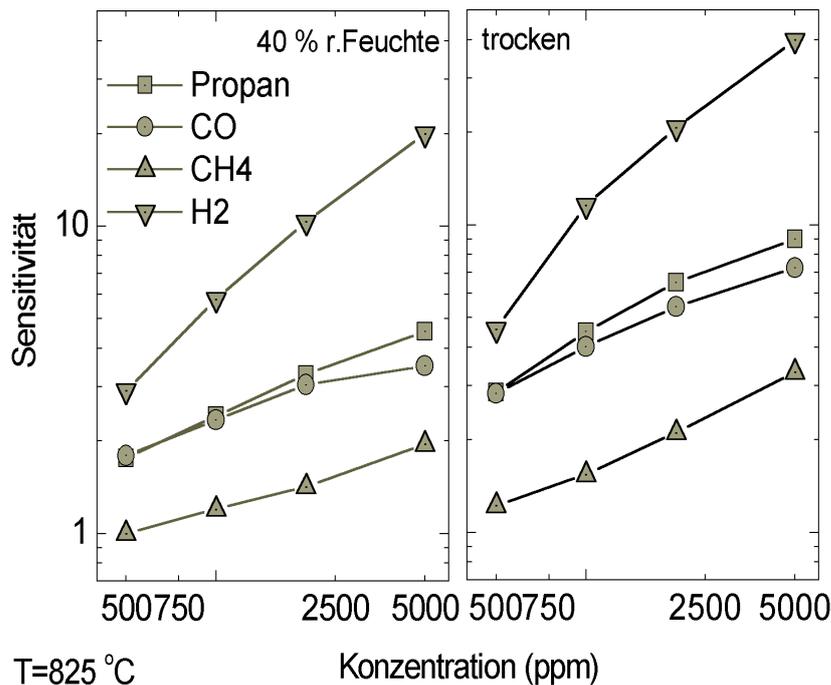


Abbildung 4.15 : Sensitivität einer BaO-modifizierten Probe auf reduzierende Gase in trockener und feuchter Luft (40% r.F.) bei 825°C nach einer vorausgegangenen Formierung in Laborluft bei 1150°C . Die Saugspannung betrug jeweils -250 V

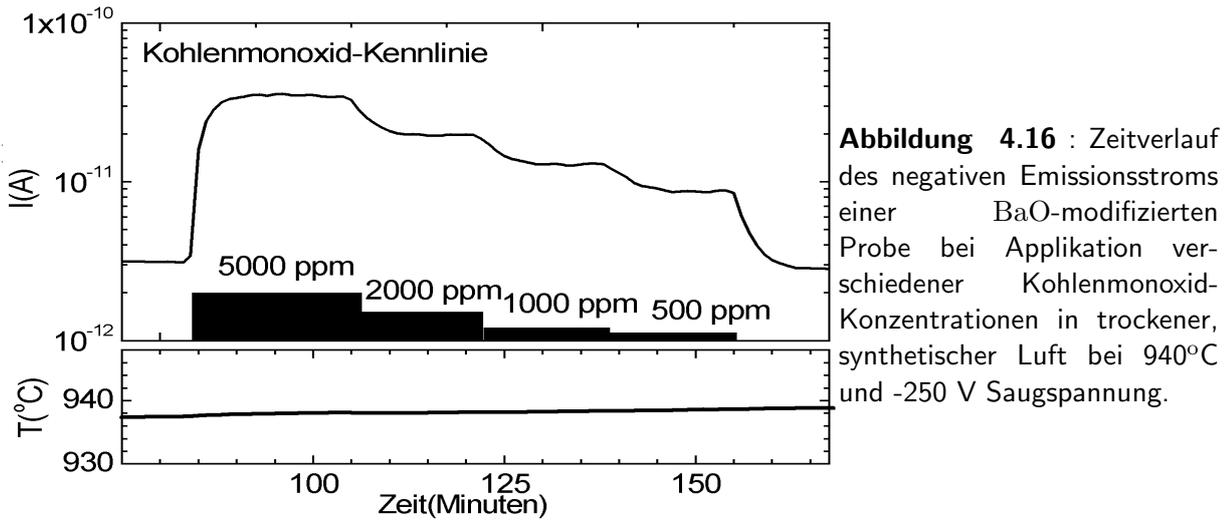
sich bis auf Wasserstoff sehr ähnliche Sensitivitäten wie bei den nicht formierten Proben. Auf Wasserstoff dagegen steigt die 5000 ppm-Sensitivität bis auf den Faktor 20 an (siehe Abbildung 4.15, links). Das ist nahezu drei mal mehr als ohne Ausheizen. Die Gas-Wechselwirkungseigenschaften der BaO-modifizierten Probe haben sich demnach merklich verändert.

Messung in trockener Luft

Zur weiteren Charakterisierung der Formierung wurde die gleiche Probe anschließend für 120 Minuten bei 820°C an trockener Luft betrieben (in Abbildung 4.14 ab Zeitpunkt 180) und wie zuvor die gleichen Gase appliziert. Das Ergebnis ist eine auch in trockener Luft auf alle Gase gesteigerte Sensitivität. Abbildung 4.14 gibt das im rechten Bildabschnitt deutlich zu erkennen.

Die Darstellung der Gas-Sensitivitäten an trockener Luft in Abbildung 4.15 (rechts) zeigt die ermittelten Gas-Sensitivitäten. Ein Vergleich ergibt, daß die Applikation von 5000 ppm in trockener Luft bei allen Gasen zu einer nahezu Verdopplung der Sensitivität gegenüber der Messung in feuchter Luft führt. Der Emissionsstrom ändert sich bei Beaufschlagung mit 5000 ppm H₂ beispielsweise um den Faktor 40, während 5000 ppm Kohlenmonoxid eine relative Stromänderung von Faktor 7 bewirken.

Die Erhöhung der Temperatur auf 940°C mit anschließender Aufnahme einer Kohlenmonoxid-Kennlinie bei -250 V Saugspannung ergibt den in Abbildung 4.16 gezeigten Stromverlauf. Es ist eine stabile Reaktion auf die variierte CO Konzentration festzustellen. Die Beaufschlagung mit 5000 ppm CO führt zu einer relativen Stromänderung von Faktor 11,5, das bedeutet im Vergleich zur Messung bei 825°C eine Steigerung um den Faktor 1,6. Tendenziell nimmt die Gassensitivität mit steigender Temperatur also zu.



Reproduzierbarkeit der Formierung

Um die Reproduzierbarkeit der Formierung bei verschiedenen Proben zu testen, wurde eine weitere Probe präpariert, 1h an synthetischer feuchter Luft (40% r.F.) bei 1150°C formiert und anschließend vermessen. Im Gegensatz zu der im Nachhinein formierten Probe des vorherigen Abschnitts, wurde diese direkt nach der Präparation formiert. Der

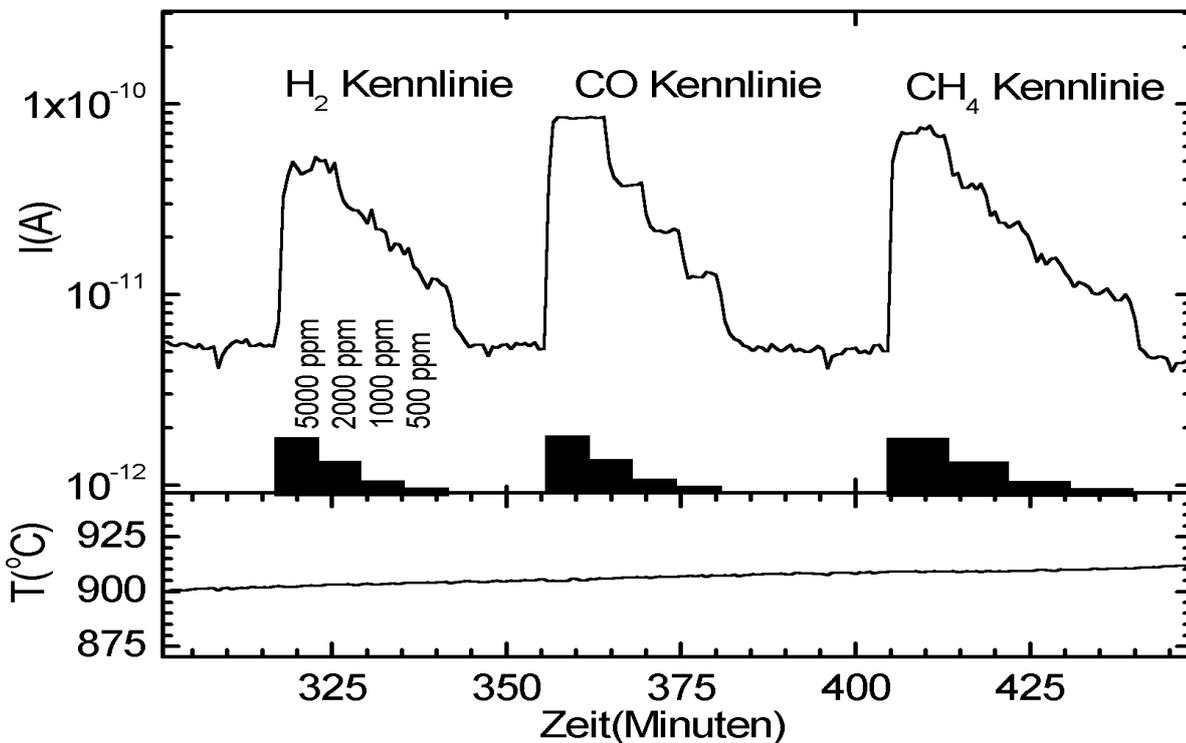


Abbildung 4.17 : Zeitverlauf des negativen Emissionsstroms einer BaO- modifizierten Probe nach 60 Minuten Formierung bei 1150°C an feuchter synthetischer Luft und anschließender Applikation verschiedener Gase. (Betriebsparameter: 900°C und -250 V Saugspannung).

in Abbildung 4.17 gezeigte Zeitverlauf ergibt eine reversible Reaktion auf die angebotenen Gase. Die Heizung war auch in diesem Fall nicht langzeitstabil, was im unteren Teil der Grafik ersichtlich ist. Zum scheinbaren Ansteigen der Temperatur siehe die Diskussion in Abschnitt 3.5.1.

Die aus Abbildung 4.17 ermittelten Sensitivitäten liegen über denen des vorherigen Abschnitts. So werden bei $T=900^{\circ}\text{C}$ und $U_s=-250\text{ V}$ die folgenden Sensitivitäten erreicht:

Gas	Konzentration	Sensitivität
Wasserstoff H_2	5000 ppm	9.5
Kohlenmonoxid CO	5000 ppm	16.4
Methan CH_4	5000 ppm	13.2

Demnach zeigt sich ein starker Einfluß der Temperbedingungen, was auch durch den Unterschied zwischen der Messung in feuchter und trockener Luft für normale und formierte Proben angedeutet wird.

Zusammenfassung

BaO modifizierte Proben weisen im Vergleich zu den Probentypen $\text{Sc}_2\text{O}_3, \text{BaO} - \text{CeO}_2$ und CeO_2 ein höheres Emissionsvermögen von typischerweise 40 pA bei 950°C ($U_s=-250\text{ V}$) auf. Eine Temperung über 1100°C führt reproduzierbar zu einer merklichen Sensitivitäts-Steigerung gegenüber lediglich bei 1050°C behandelten Proben. Die Vermessung der formierten Proben bei relativ tiefen Temperaturen um 820°C ergibt eine signifikante Feuchte-Abhängigkeit der Sensitivität. Die Variation der Sensitivitäten macht deutlich, daß die Wechselwirkungseigenschaften sehr stark von der Formierung bzw. Temperung abhängen.

4.4 Emission von Scandium-Oxid modifizierten Proben

Scandium-Oxid findet in einer Vielzahl technischer angewandter Kathoden Verwendung ([LF90, Mül97, CH90]) und wurde daher zu einer Untersuchung seiner emissiven und gassensitiven Eigenschaften ausgewählt.

4.4.1 I(T) Charakteristik an Luft

Analog zur Charakterisierung von Barium-Oxid modifizierten Proben in Kapitel 4.3, untersucht der folgende Abschnitt Scandium-Oxid Proben hinsichtlich ihres temperaturabhängigen Emissionsvermögens. Dazu wurde eine Probe im Abstand von 1 mm vor der Kollektorelektrode plziert und eine Saugspannung von -250 V angelegt. Anschließend wird die Probe durch eine geeignete Heizspannung auf konstante Temperatur gebracht. Das Erreichen eines stabilen Heizstrom-Endwerts nach typischerweise 20 Sekunden wurde auch hier als Merkmal der Temperaturkonstanz herangezogen. Für jede eingestellte Temperatur zwischen 900°C und 1050°C wurde nun der zugehörige Emissionsstrom ermittelt. Die sukzessive Variation der Temperatur ist in Abbildung (4.18) als treppenartiges Profil zu erkennen. Die angenommene sichere Nachweisgrenze von 100 fA ist als gestrichelte

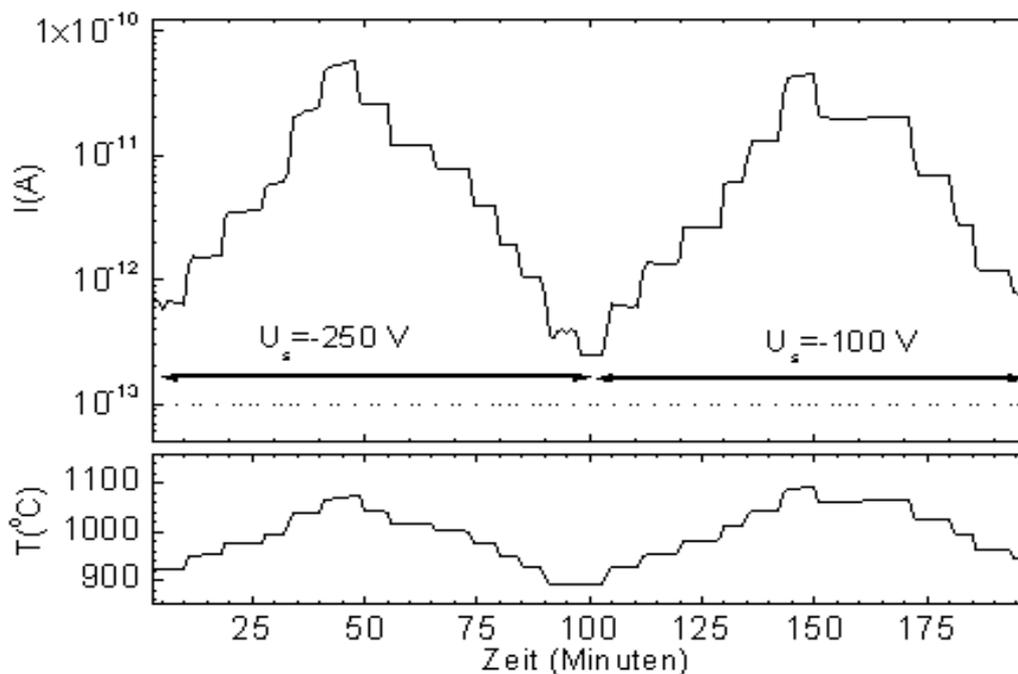


Abbildung 4.18 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe als Funktion der Temperatur und Saugspannungen von -250 V und -100 V. Die Probe wurde zuvor 1 Stunde bei 1050°C getempert.

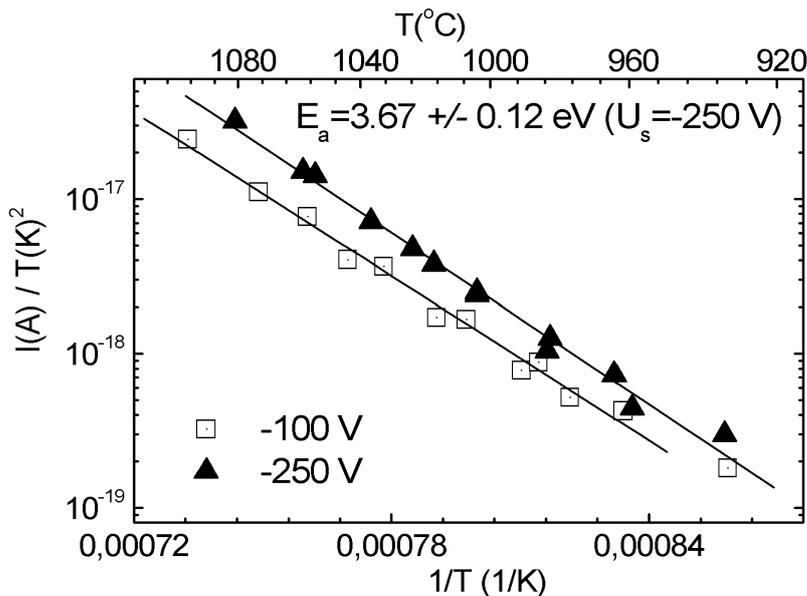


Abbildung 4.19 : Richardson-Plot des negativen Emissionsstroms einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe für zwei Saugspannungen nach 1h Temperung bei 1050°C . Die gestrichelte Linie signalisiert die angenommene untere Stromnachweisgrenze von 100 fA.

Linie notiert; nur Daten oberhalb davon wurden in die Berechnung von Parametern einbezogen. Der Ablauf wurde einmal mit -250 V Saugspannung und einmal mit -100 V (ab Zeitpunkt $t=100$ Minuten) durchgeführt.

Ermittelt man zu jeder Temperatur den Emissionsstrom (mit der Saugspannung als Parameter) und trägt die Werte als Richardson-Plot auf, so ergibt sich Abbildung 4.19. Aus ihr läßt sich eine mittlere Anregungsenergie $E_a = 3.7\text{ eV} \pm 0.12\text{ eV}$ entnehmen. Diese Anregungsenergie wurde für 2 Proben mit einer Abweichung von maximal 0.15 eV reproduziert.

Zusammenfassend emittieren Sc_2O_3 -modifizierte Proben bei Temperaturen zwischen 800 und 1050°C Ströme in der Größenordnung von pA. Diese Aussage gilt für Proben, die 1 Stunde bei 1050°C getempert wurden.

Die Größe des Emissionsstroms hängt nach näheren Untersuchungen jedoch entscheidend von der Länge der Temperung bei 1050°C ab, was den Einfluß der Morphologie andeutet. Daher ist in den Grafiken die Temperzeit von 1h vermerkt. Bei 10 stündiger Temperung oder längerem Betrieb bei Temperaturen nahe von 1000°C sinkt der Emissionsstrom merklich ab. Dieser Effekt ist im Folgenden noch näher beschrieben.

4.4.2 $I(U_s)$ Charakteristik

Elektrodenabstand und Temperatur sind Parameter, die den Verlauf der $I(U_s)$ -Kennlinie beeinflussen. Zur Klärung des Einflusses wurden $I(U)$ Kennlinien in Abhängigkeit des Elektrodenabstands und der Temperatur bestimmt. Zur näheren Vorgehensweise siehe Abschnitt 4.3.1.

Um zuvor die Stabilität der emittierten Ströme zu zeigen, ist in Abbildung 4.20 eine lineare Darstellung der $I(U)$ Charakteristik gezeigt. Der Elektrodenabstand betrug 1 mm . Die Spannung wurde von -10 V beginnend in Schritten von -15 V bis auf -250 V gesteigert.

Anschließend ist die Spannung schrittweise wieder bis auf -15 V verringert worden. Die dunklen Symbole geben den Strom bei steigender Saugspannung, die hellen bei fallender Spannung wieder. Die Abbildung zeigt keine Hysterese und belegt die Stabilität der Ströme im durchgeführten Zeitfenster von 20 Minuten. Um den Einfluß von Temperatur

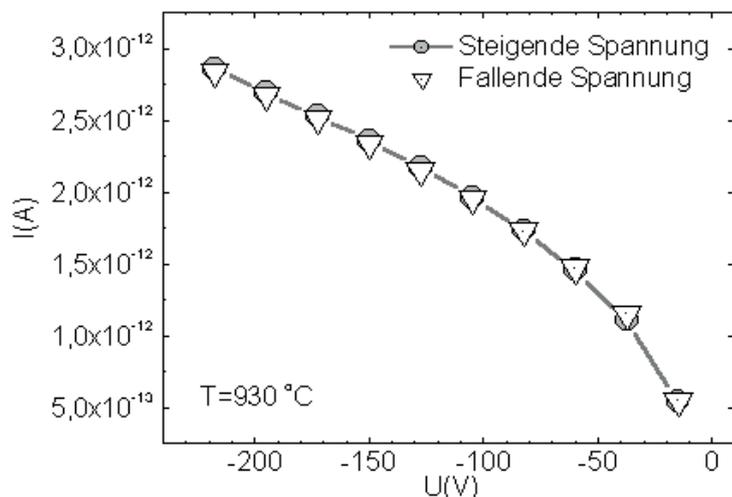


Abbildung 4.20 : $I(U)$ Charakteristik einer Sc_2O_3 modifizierten Probe. Die Meßkurve wurde zuerst mit steigender und anschließend mit fallender Spannung durchlaufen. Es ist keinerlei Hysterese festzustellen, die Meßpunkte liegen bei gleichen Spannungen nahezu aufeinander.

und Abstand zu charakterisieren, wurde die Kennlinie aus Abbildung 4.20 bei zwei Temperaturen und zwei Elektrodenabständen aufgenommen. Die dabei verwendeten Temperaturen von 930°C und 980°C und Elektrodenabstände von 1 mm und 3 mm grenzen den verwendeten Betriebsparameterbereich vollständig ab. Mögliche Stromänderungen durch Änderungen des Elektrodenabstands etc. können so abgeschätzt werden. Abbildung 4.21 zeigt das Ergebnis der Messungen. Die $I(U)$ Kennlinien gehorchen im untersuchten Betriebsbereich einem empirischen Fit der Form $i \sim |U_s|^x$. Die nachstehende Tabelle gibt die ermittelten Parameter in Abhängigkeit von Temperatur und Elektrodenabstand wieder.

Temperatur	Abstand	Koeffizient x
930	1 mm	0.55
980	1 mm	0.60
930	3 mm	0.62
980	3 mm	0.58

Als Mittelwert ergibt sich $x=0.6$. Auffällig ist die geringe Streuung um den Mittelwert: selbst eine Verdreifachung des Elektrodenabstands bewirkt bei gleichen Spannungen keine signifikante Änderung der $I(U)$ Charakteristik. Nimmt man den Mittelwert $x=0.6$ an, so ergibt sich konsequenterweise, daß sich die Ströme selbst bei Verdreifachung der Saugspannung nur um maximal Faktor 2 ändern. In der Praxis tritt dieser Fall jedoch nicht auf, da die Parameter Temperatur und Saugspannung gut reproduziert werden können. Eine unerwünschte Variation des Stroms um Größenordnungen aufgrund von undefinierten Elektrodenabständen und Saugspannungen kann damit ausgeschlossen werden.

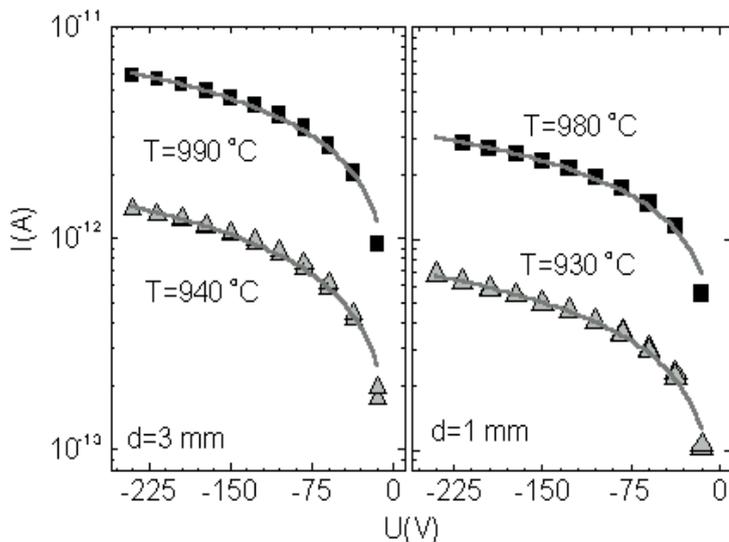


Abbildung 4.21 : $I(U_s)$ Charakteristik einer Sc₂O₃ modifizierten Probe. Die Meßkurve wurde zuerst mit steigender (dunkle Symbole) und anschließend mit fallender Spannung durchlaufen. Es ist keinerlei Hysterese festzustellen, die Meßpunkte liegen aufeinander.

4.4.3 I(Gas) Charakteristik

Scandium-Oxid modifizierte Proben zeigen ein alterungsabhängiges Emissions- und gas-sensitives Verhalten. Neu präparierte Proben nach 1 stündiger Temperung bei 1050°C reagieren auf reduzierende Gase mit einer Emissionsstromerniedrigung (Ausnahme: Wasserstoff). Bei längerer Temperung reduziert sich der Emissionsstrom jedoch und auch das gassensitive Verhalten ändert sich grundlegend. Der folgende Abschnitt beschreibt die durchgeführten Messungen.

Neu präparierte Proben

Die Gassensitivität wurde mit dem gleichen Aufbau wie im vorhergehenden Abschnitt 4.4.2 ermittelt, nur wurde hier bei konstanter Saugspannung abwechselnd synthetische Luft und dann unterschiedliche Gase in typischen ppm Konzentrationen appliziert. Den resultierenden Meßverlauf zeigt Abbildung 4.22. Der im unteren Teil der Abbildung dargestellte Temperaturverlauf zeigt bei Gasapplikation immer eine Erhöhung der Proben-Temperatur. Am geringsten fällt sie bei Applikation von 5000 ppm Methan aus.

Der Emissionsstrom dagegen nimmt bei allen angebotenen Gasen mit Ausnahme von Wasserstoff ab, was einer Austrittsarbeitserhöhung entspricht. Das ist im Gegensatz zu BaO-modifizierten Proben, die immer mit Strom-Erhöhung reagieren (vgl. Abschnitt 4.3). Es zeigt sich hier deutlich, daß das jeweils verwendete Oberflächen-Material die gassensitiven Eigenschaften entscheidend bestimmt. Bis auf Angebot von 3000 ppm Propan erfolgt die Reaktion reversibel. Die Zahlenwerte der Sensitivität sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

Gas	Konzentration (ppm)	Sensitivität S	1/S
Kohlenmonoxid	1000	0.38	2.63
Propan	3000	0.59	1.69
Methan	5000	0.38	2.63
Wasserstoff	3000	1.75	0.57
Ethanol	30	0.47	2.12

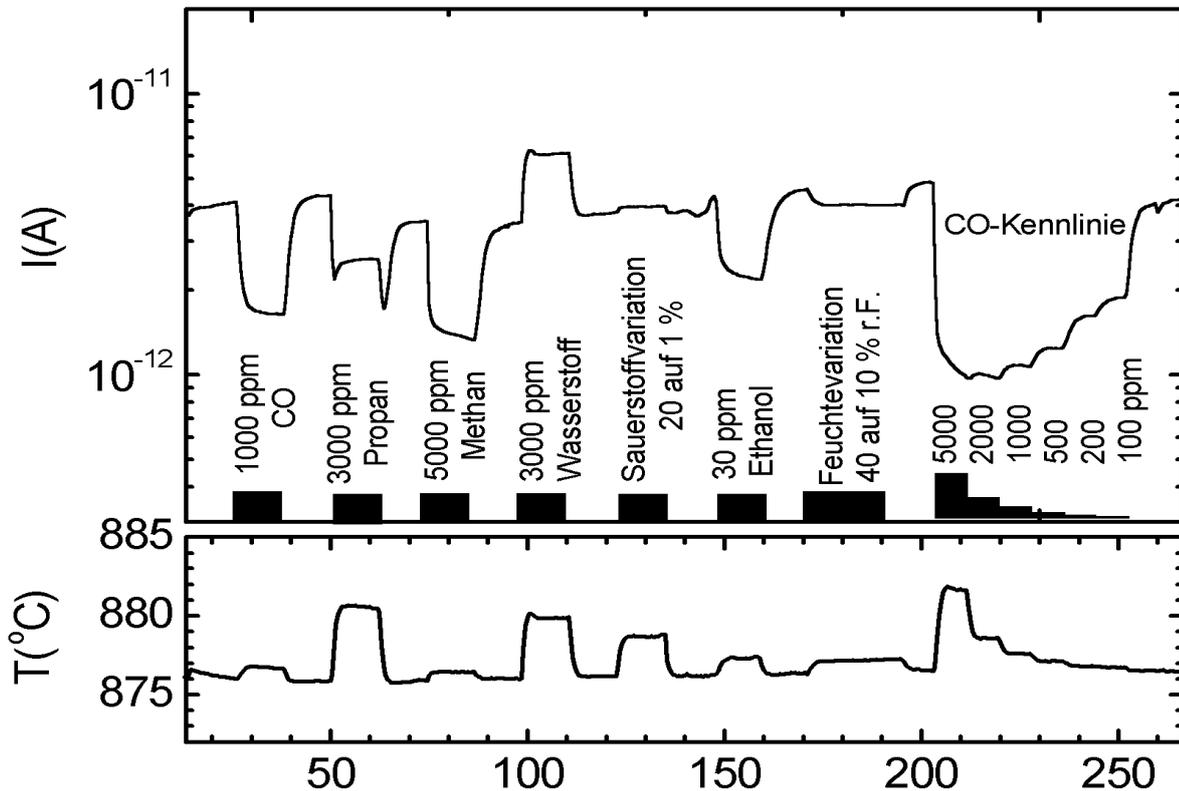


Abbildung 4.22 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe bei 875°C und einer Saugspannung von $U_s = -250 \text{ V}$.

Betragsmäßig ist die Reaktion auf 5000 ppm CO am größten. Nimmt man als sichere Nachweisgrenze eine Sensitivität S bzw. $1/S$ von 2 an, dann ergibt die Auswertung der Kohlenmonoxid-Kennlinie ab Zeitpunkt $t=210$ Minuten eine untere Nachweisgrenze von 70 ppm.

Bei Propan erreicht der Emissionsstrom nach der Applikation nicht mehr den ursprünglichen Wert an Luft. Diese Reaktion ist reproduzierbar: eine zweite Probe zeigt in Abbildung 4.23 bei gleicher Temperatur identisches Verhalten; nach Propanangebot bleibt der Strom unter dem ursprünglichen Wert zurück. Das ist durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Die Reaktion auf die anderen Gase erfolgt dagegen reversibel.

Der höhere Grundstrom der zweiten Probe erklärt sich neben Temperaturungenauigkeiten aus der nicht optimierten Präparation bezüglich Schichtdicke und Oberflächenstruktur. Das qualitative Verhalten auf Gase ist jedoch identisch, beide Proben reagieren mit Stromerniedrigung auf Propan, Methan und Kohlenmonoxid während Wasserstoff den Strom erhöht. Dieses Ergebnis wurde von 3 Proben reproduziert.

Langzeittemperung

Bringt man die soeben beschriebenen, kurzzeitig getemperten Proben auf Temperaturen um 1050°C und tempert diese anschließend weitere 10 Stunden, so verändert sich das emissive und gassensitive Verhalten.

Der Emissionsstrom ist anschließend merklich erniedrigt, bei $T=1000^\circ\text{C}$ werden nur noch Ströme von einigen hundert femto-Ampere emittiert. Bewirken Kohlenmonoxid und Methan bei kurzzeitig getemperten Proben eine Stromerniedrigung, so verkehrt sich dieses Verhalten ins Gegenteil: langzeitgetemperte Proben erhöhen bei Angebot von Methan, Kohlenmonoxid, Propan und Wasserstoff den Emissionsstrom.

Zur Belegung dieser Eigenschaften, wurde eine neupräparierte Sc_2O_3 -modifizierte Probe 10h bei 1050°C getempert und dann direkt im Gasmeßplatz vermessen. Die Charakterisierung in Abbildung 4.24 wurde bei vier Temperaturen zwischen 825°C und 975°C mit jeweiliger Applikation von 5000 Propan, Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff vorgenommen. Die eingezeichnete Nachweisgrenze von 100 fA wird meist unterschritten, so daß keine quantitative Auswertung vorgenommen wurde. Jedoch ist deutlich zu sehen, daß sich die Gasreaktion bei Angebot von Propan, Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff im Vergleich zu Abbildung 4.22 umgekehrt hat: der Strom nimmt zu. Um quantitativ verwertbare Messungen zu erhalten, wurde die Temperatur in Abbildung 4.26 auf 1150°C erhöht und nach 30 Minuten jeweils Kennlinien der Gase Propan, Kohlenmonoxid und Wasserstoff durchfahren. Trotz der hohen Temperatur wird an synthetischer Luft nur etwa 1 pA emittiert. Aus den Zeitverläufen in Abbildung (4.26) ist im untersuchten Zeitfenster

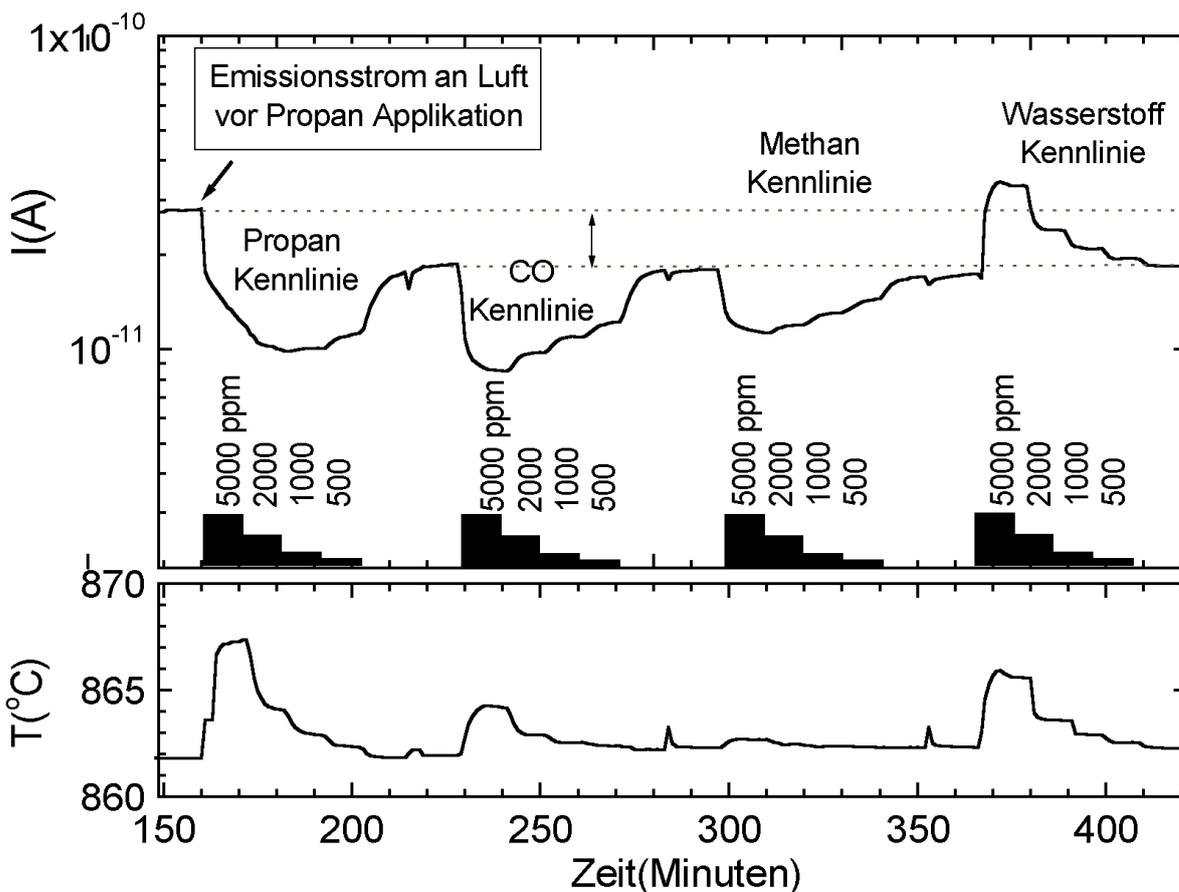


Abbildung 4.23 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer zweiten Sc_2O_3 -modifizierten Probe bei 850°C , -250 V Saugspannung und Applikation von Propan, Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff.

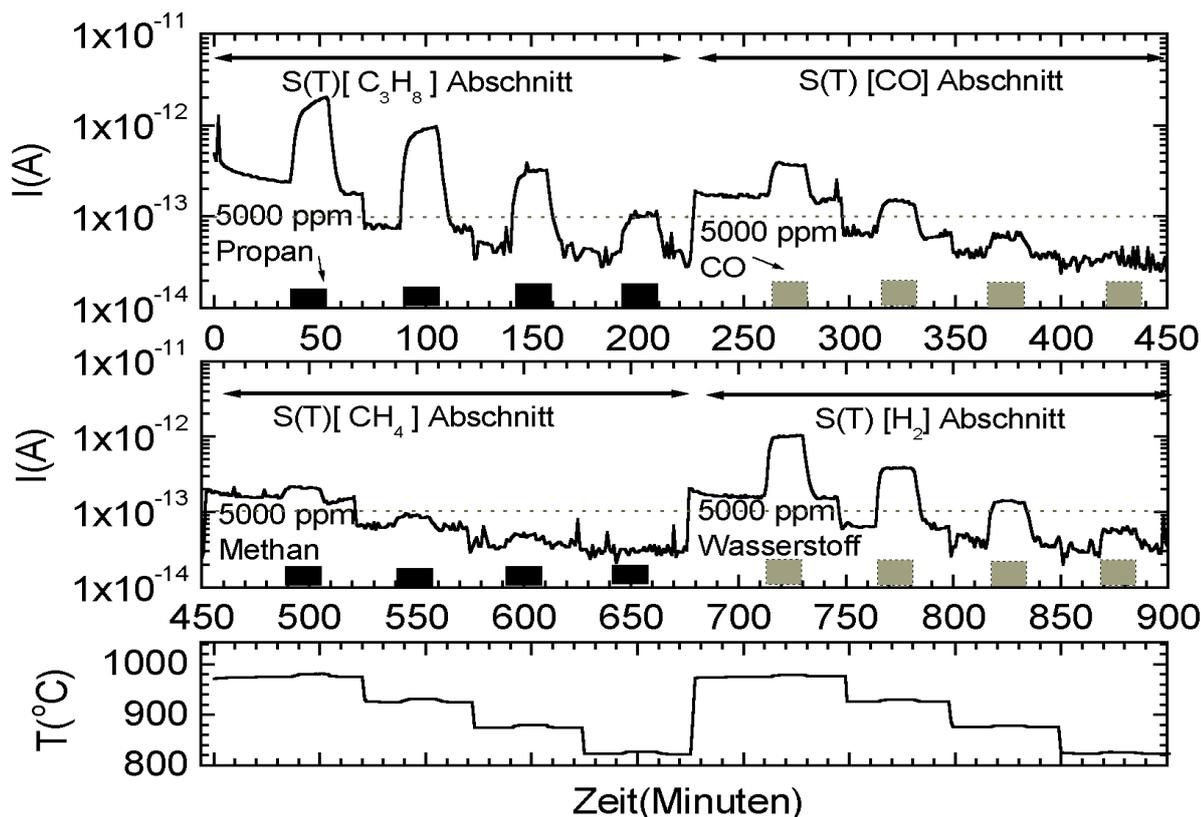


Abbildung 4.24 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe als Funktion der Zeit und der Gasatmosphäre bei -250 V Saugspannung. Im Wechsel mit synthetischer Luft wurden jeweils 5000 ppm des angegebenen Gases angeboten und die Sensitivität ermittelt. Das wurde für Temperaturen zwischen 825°C und 975°C durchgeführt.

ein stabiler Strom und eine reversible Reaktion auf die angebotenen Gase, insbesondere Propan, zu erkennen. Ermittelt man die Gas-Sensitivitäten, so zeigt sich bei allen Gasen eine lineare Konzentrationsabhängigkeit. Das ist dem unteren Teil der Abbildung zu entnehmen.

Um die Reproduzierbarkeit zu testen, wurde die bereits in Abbildung 4.22 vermessene Probe ebenfalls auf 1100°C gebracht und eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden analog zu Abbildung 4.26 Kennlinien aufgenommen. Qualitativ ergibt sich das gleiche Ergebnis: die angebotenen Gase erhöhen den Emissionsstrom. Zudem sind die Sensitivitäten im Vergleich zu Abbildung 4.26 merklich größer. Die Proben-Vorbehandlung nimmt danach starken Einfluß auf die Gassensitivität. Die Größe des Emissions-Stroms wird mit 1 pA dagegen nahezu gleich dem der Vorgängerprobe gefunden.

Es ist jedoch zu bemerken, daß die Heizung keine Langzeitstabilität aufwies: die Temperatur fiel im Verlauf der Messung (etwa 1h) um 15°C ab. Bei Kurzzeitcharakterisierungen im Minutenbereich sind die Emissionsströme ausreichend stabil, bei längeren Untersuchungen muß der Abfall aber berücksichtigt werden.

Um das Bild zu vervollständigen, wurden $I(T)$ Kennlinien einer langzeitgetemperten Probe

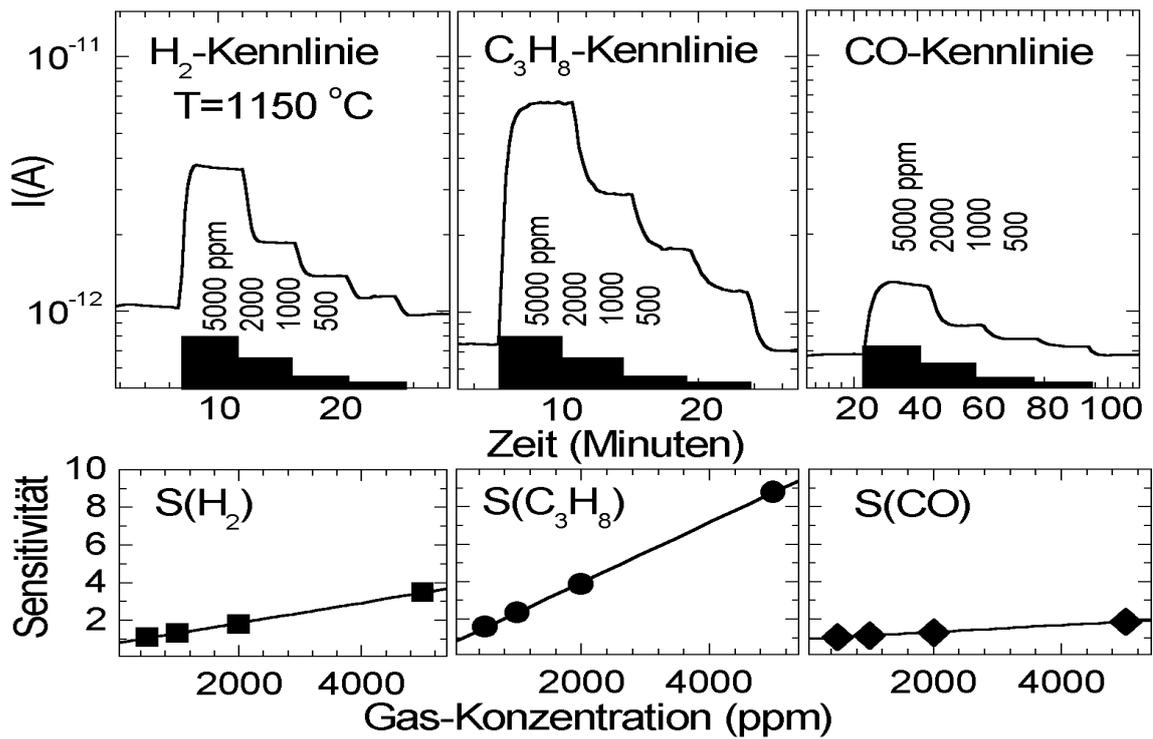


Abbildung 4.25 : $I(\text{Zeit})$ -Verlauf und Sensitivität einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe bei Wasserstoff und Propan-Angebot in variiert Konzentration bei 1150°C und -250 V Saugspannung.

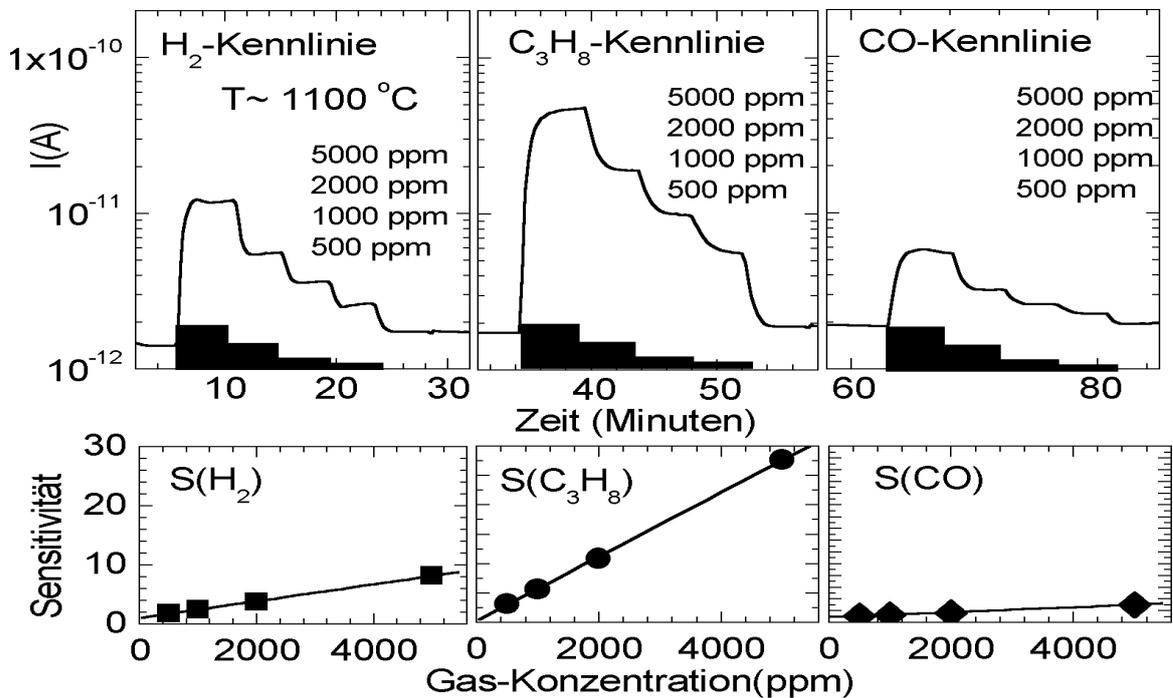


Abbildung 4.26 : $I(\text{Zeit})$ -Verlauf und Sensitivitäten einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe bei Wasserstoff und Propan-Angebot in variiert Konzentration ($T \approx 1100^\circ\text{C}$, $U_s = -250\text{ V}$).

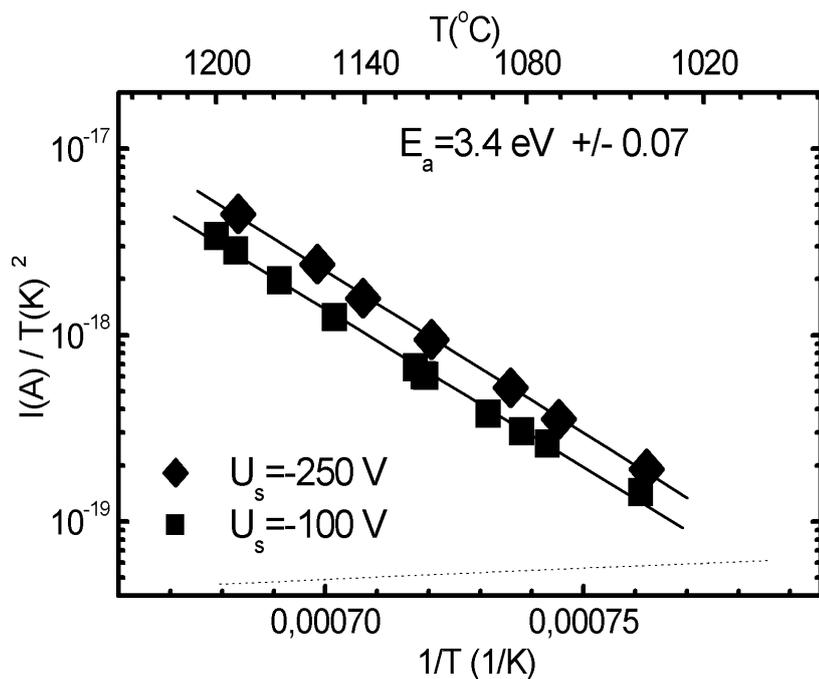


Abbildung 4.27 : Richardson-Plot des negativen Emissionsstroms einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe für zwei Saugspannungen nach Betrieb bei maximal 1150°C . Die gestrichelte Linie signalisiert die angenommene untere Stromnachweisgrenze von 100 fA.

bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1200°C mit zwei verschiedenen Saugspannungen aufgenommen. Abbildung 4.27 gibt den erhaltenen Richardson-Plot wieder. Die experimentell gemessenen Werte von E_a werden durch die Saugspannung nur gering beeinflusst:

1. $U_s = -250 \text{ V}$ $E_a = 3.47 \pm 0.05 \text{ eV}$
2. $U_s = -100 \text{ V}$ $E_a = 3.40 \pm 0.08 \text{ eV}$

Als Übersichtswert läßt sich $E_a = 3.4 \text{ eV}$ angeben, was etwa 0.3 eV unter dem Wert liegt, der in Abschnitt 4.4 für kurzzeitgetemperte Proben ermittelt wurde. Die Stromgröße der langzeitgetemperten Proben ist im Vergleich jedoch merklich geringer.

4.5 Emission von CeO₂ modifizierten Proben

Cer-Oxid ist ein gut charakterisiertes Material mit interessanten gassensitiven Eigenschaften [Loh92, SY89, GLL95, BVB94]. Daher ist es interessant, die bekannten, durch Gase verursachten Leitfähigkeitsänderungen mit Änderungen des Emissionsstroms aufgrund von Austrittsarbeitsänderungen zu vergleichen. Den Ergebnissen vorgreifend, konnten an Cer-Oxid modifizierten Proben bei Temperaturen unter 1050°C jedoch keine Emissionsströme über 100 fA detektiert werden. Der folgende Abschnitt faßt die Ergebnisse der Messungen zusammen.

4.5.1 I(T) Charakteristik

Analog zu Abschnitt 4.2.1 wurden I(T) Kennlinien bei unterschiedlichen Saugspannungen U_s ermittelt. Abbildung 4.28 zeigt den Verlauf des Stroms von einer CeO₂ modifizierten Probe bei Temperaturen zwischen 880°C und 1150 °C . Die angelegte Saugspannung betrug -100 V. Der daraus ermittelte Arrhenius-Plot 4.29 zeigt deutlich, daß das der Messung (stabil) zugängliche Temperatur-Strom-Fenster nicht getroffen wird. Ströme über 100 fA treten erst bei Temperaturen über 1050°C auf.

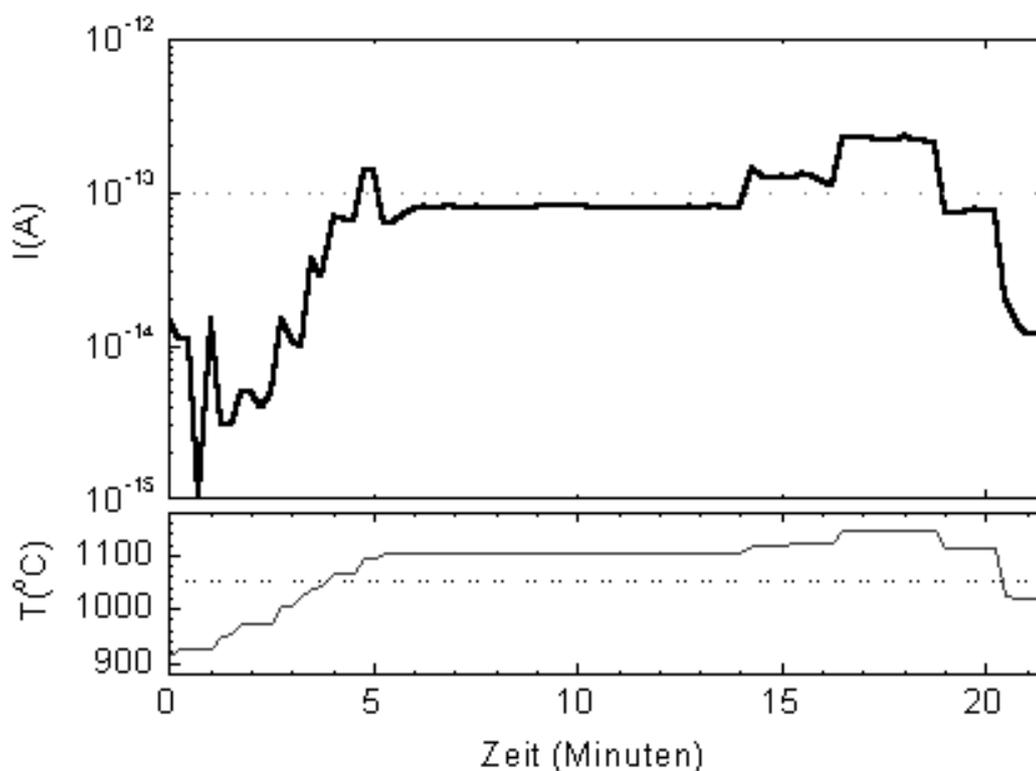


Abbildung 4.28 : Zeitverlauf des negativen Emissionsstroms einer CeO₂ modifizierten Probe an Raumluft als Funktion der Temperatur ($U_s=-100$ V). Die gestrichelte Linie im oberen Abschnitt deutet die Nachweisgrenze von 100 fA an.

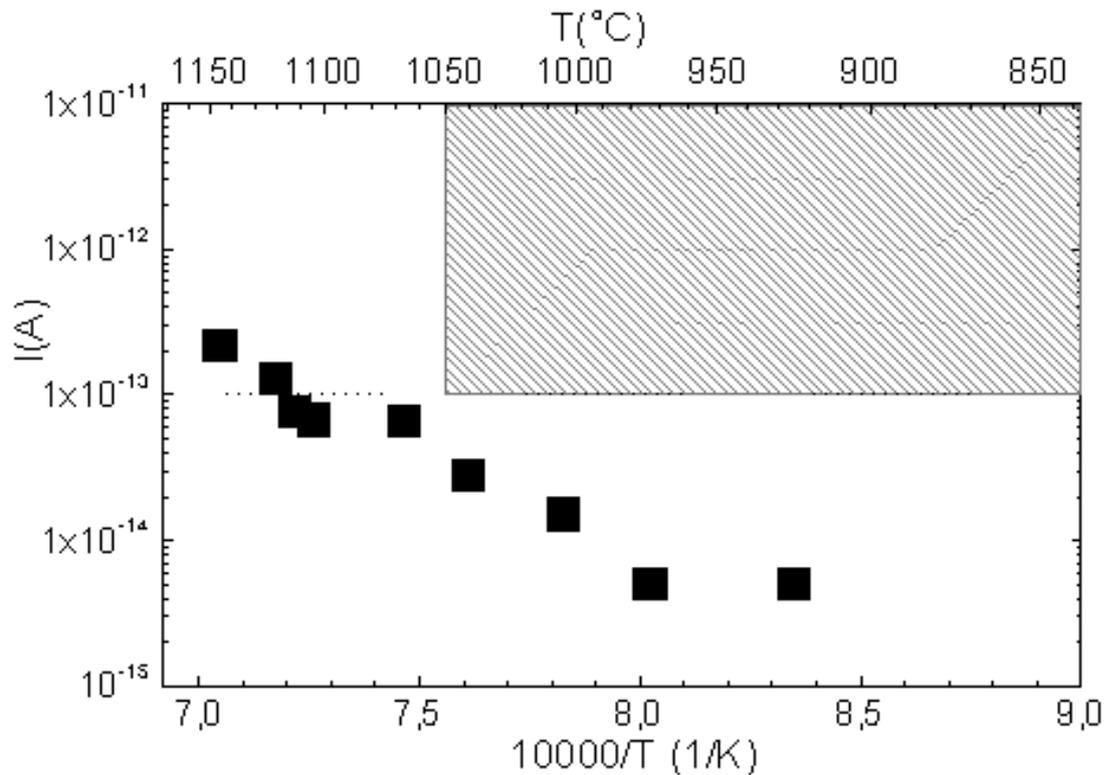


Abbildung 4.29 : Arrhenius-Darstellung des negativen Emissionsstroms einer CeO_2 modifizierten Probe im Temperaturbereich zwischen 950°C und 1150°C in Raumluft bei -100 V Saugspannung. Die gestrichelte Linie signalisiert die angenommene untere Stromnachweisgrenze von 100 fA .

Das geringe Emissionsvermögen CeO_2 -modifizierter Basiselemente wurde für 3 Proben mit Saugspannungen von bis zu -250 V reproduziert. In keinem Fall ließen sich Meßpunkte im gewünschten Temperatur-Strom Fenster ermitteln. Selbst bei 1100°C wird nur annähernd ein Strom von 100 fA erreicht. Daher wurden CeO_2 modifizierte Proben nicht näher untersucht.

4.6 Emission von Sc_2O_3 – BaO modifizierten Proben

Nach den Ergebnissen der Kapitel 4.3 und 4.4 eignen sich Barium- und Scandium-Oxid modifizierte Proben zur Erzielung merklicher Emissionsströme. Inwieweit eine Vermischung der beiden Materialien Auswirkungen auf das emissive und gassensitive Verhalten hat, untersucht dieser Abschnitt. Analog zu den Untersuchungen bei BaO und Sc_2O_3 modifizierten Proben sind die Messungen in vier Abschnitte unterteilt:

1. Emissionsstrom an Raumluft als Funktion der Temperatur $I(T)$
2. Emissionsstrom an Raumluft als Funktion der Saugspannung $I(U_s)$
3. Emissionsstrom als Funktion der Gasatmosphäre $I(\text{Gas}(T))$
4. Gassensitivität als Funktion der Saugspannung $I(\text{Gas}(U_s))$

Den Ergebnissen vorgreifend, erweisen sich Sc_2O_3 – BaO modifizierte Schichten als sehr effektive Emittier mit interessanten gassensitiven Eigenschaften.

4.6.1 $I(T)$ Charakteristik

Das Emissionsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur wurde durch Aufnahme von $I(T)$ Kennlinien bei unterschiedlichen Saugspannungen U_s erfaßt. Dazu wurde eine Probe im

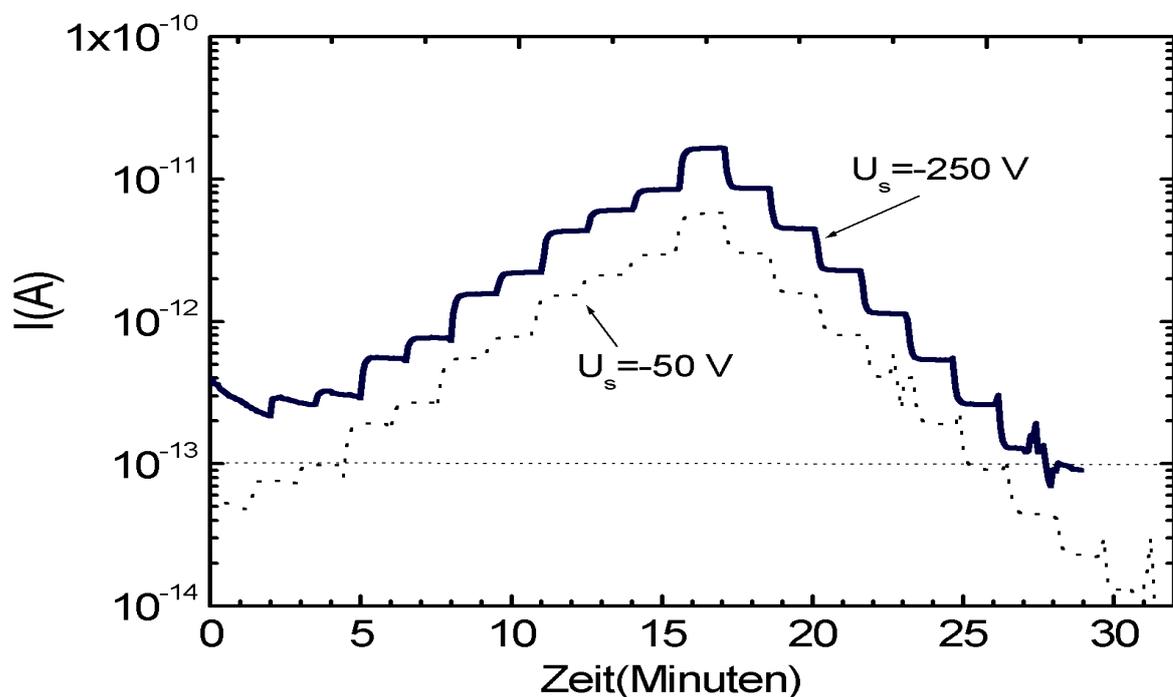


Abbildung 4.30 : Zeitverlauf des negativen Emissionsstroms einer Sc_2O_3 – BaO modifizierten Probe bei zeitlich variierter Temperatur zwischen 770°C und 1000°C . Die Saugspannungen waren -250 und -50 V. Die Temperaturen sind in der Grafik nicht enthalten. Die Zeitpunkte einer Temperaturänderung lassen sich aus dem Treppenprofil entnehmen.

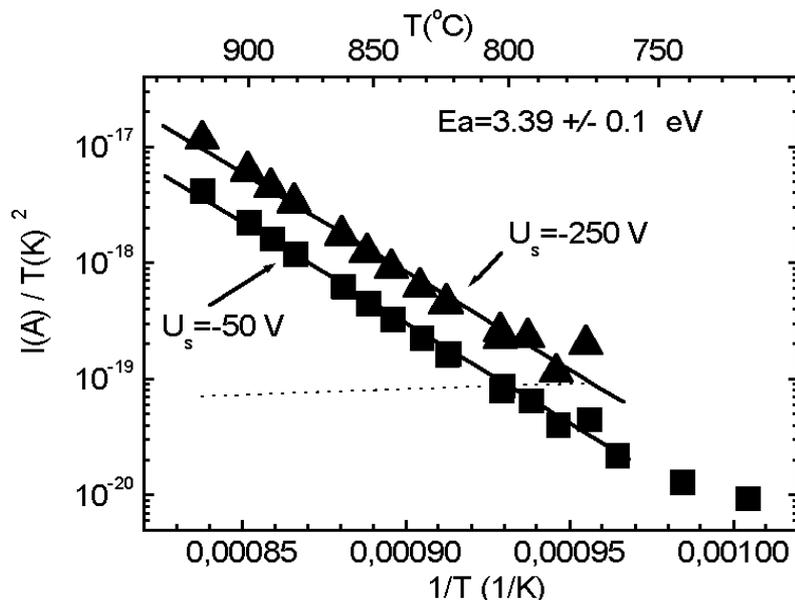


Abbildung 4.31 : Richardson-Plot des negativen Emissionsstroms einer Sc_2O_3 – BaO -modifizierten Probe für 2 Saugspannungen. Die gestrichelte Linie signalisiert eine angenommene untere Stromnachweisgrenze von 100 fA.

Abstand von 1 mm gegenüber der Kollektorelektrode plaziert und auf eine konstante Temperatur gebracht. Die Konstanz wurde durch das Erreichen eines stabilen Heizerstroms überwacht. In der Messung wurde die Temperatur zwischen 770°C und 1000°C variiert und der resultierende Emissionsstrom jeweils notiert³. Abbildung 4.30 zeigt den Zeitverlauf des Stroms für zwei Saugspannungen $U_s = -50\text{ V}$ und -250 V . Der Strom zeigt ein sehr zeitstabiles Verhalten und veranschaulicht abermals, daß mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau, definiert Ströme im Bereich von wenigen hundert Femto-Ampere nachgewiesen werden können.

Zur genaueren quantitativen Charakterisierung zeigt Abbildung 4.31 einen Richardson-Plot der beiden Meßverläufe. Beidesmal ergibt sich für den Strom gemäß einem Fit $i \sim T^2 \exp(-E_a/kT)$ eine Anregungsenergie von $E_a \approx 3.4\text{ eV}$, d.h. sie hängt nicht von der gewählten Saugspannung ab.

Dieses Ergebnis gilt für Saugspannungen zwischen -50 V und -250 V (im Bereich um -50 V erreicht man jedoch schnell die sichere Nachweisgrenze von 100 fA, so daß Abweichungen von typischerweise 0.1 eV auftreten).

Dieses Verhalten wurde von 3 Proben in feuchter und trockener synthetischer Luft reproduziert. Die Emission an feuchter Luft unterscheidet sich nach Messungen nur um etwa 0.1 eV von den Ergebnissen an trockener Luft und ist daher experimentell nicht signifikant.

Reproduzierbarkeit der $I(T)$ -Kennlinie

Um die Reproduzierbarkeit der Emissionsfähigkeit bei verschiedenen Proben zu zeigen, sind in Abbildung 4.32 zwei identisch präparierte Proben hinsichtlich ihrer $I(T)$ Kennlinie dargestellt. Legt man zwei Fitgeraden gemäß $i \sim T^2 \exp(-E_a/kT)$ oberhalb von 100 fA durch die Kurven, so ergibt sich bei beiden Proben eine identische Anregungsenergie von rund 3.4 eV. Auch die sehr gute Übereinstimmung der absoluten Stromgrößen ist bemerkenswert.

³In der Abbildung sind die zugehörigen Temperaturen nicht angegeben. Das Treppen-Profil des Emissionsstroms läßt jedoch genau erkennen, zu welchem Zeitpunkt die Temperatur variiert wurde.

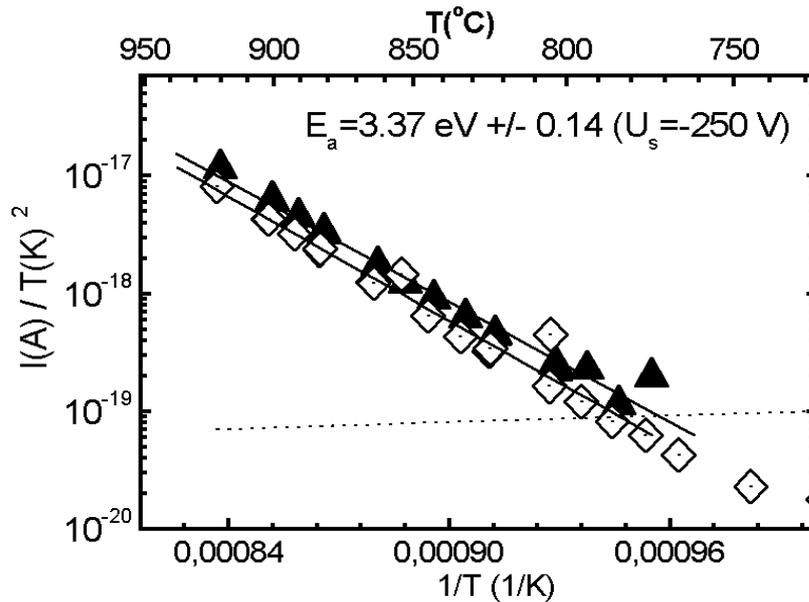


Abbildung 4.32 : Richardson-Plot des negativen Emissionsstroms zweier Sc_2O_3 – BaO modifizierter Proben bei $U_s = -250$ V zur Darstellung der Reproduzierbarkeit bei unterschiedlichen Proben.

4.6.2 $I(U_s)$ Charakteristik

Die Variation der Saugspannung zwischen -25 V und -125 V liefert in Abbildung 4.33 die $I(U_s)$ -Charakteristik bei 870°C . Die Kurve zeigt keinen eindeutig linearen Verlauf. Vielmehr lässt sie sich durch ein empirisch motiviertes Gesetz der Form $i \sim |U_s|^x$ beschreiben. Der für jede Modifikation charakteristische Exponent x ergibt bei einem Abstand von $d \approx 1$ mm und 870°C Werte um 0.83. Die $I(U)$ Charakteristik wurde einmal mit steigender und einmal mit fallender Spannung durchfahren. Eine Hysterese trat nicht auf, die Datenpunkte liegen bei gleicher Spannung nahezu aufeinander. Die Temperaturabhängigkeit der Steigung wie in Abschnitt 4.3 wurde für diesen Probentyp nicht näher untersucht.

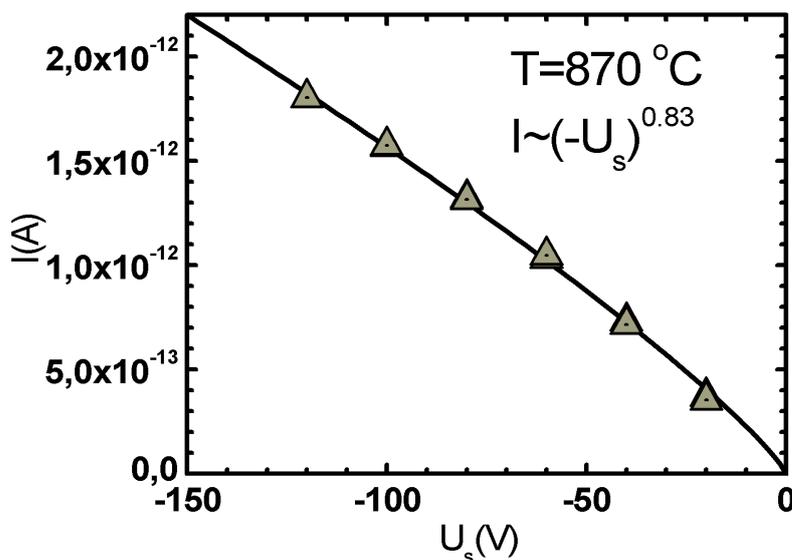


Abbildung 4.33 : $I(U_s)$ Charakteristik einer Sc_2O_3 – BaO-modifizierten Probe bei 870°C und einem Elektrodenabstand von 1 mm.

4.6.3 I(Gas) Charakteristik

Zur Charakterisierung der Reaktion auf Gas wurde eine Probe bei 900°C mit definierten Gaskonzentrationen in feuchter synthetischer Luft beaufschlagt. Abbildung (4.34) zeigt den Zeitverlauf des Stroms bei zeitweiligem Gasangebot. Es ist eine stabile und reversible Reaktion auf die applizierten Gase zu erkennen. Für die Gase H₂, CO, CH₄ wurde in dieser Abfolge je eine Kennlinie mit Konzentrationen von 5000,2000,1000,500,200 und 100 ppm ermittelt. Anschließend wurden noch 300 ppm Kohlendioxid angeboten.

Der untere Teil der Graphik gibt die simultan aus dem Heizwiderstand ermittelte Temperatur wieder. Es zeigt sich eine deutliche Temperaturänderung bei Gasangebot, die sich aus der gasveränderten Wärmeleitfähigkeit der Luft und exothermen Oxidationsprozessen an der Festkörperoberfläche (vgl. Kapitel 3.5) erklärt. Variationen der Temperatur unter Gasapplikation können als zusätzliches gassensitives Signal ausgewertet werden.

Aus der Grafik wurden für jedes Gas konzentrationsabhängige Sensitivitäten bestimmt und in Abbildung 4.35 aufgetragen. Um immer Sensitivitätswerte größer 1 vergleichen zu können, ist der Einfachheit halber der Wert 1/S angegeben. Methan und Kohlenmonoxid-Sensitivitäten zeigen einen durch $1/S \sim p_{CO}^m$ beschreibaren Verlauf. Die reziproke Wasserstoff-Sensitivität bei 890°C nimmt dagegen einen linearen Verlauf.

Nimmt man als untere Nachweisgrenze die Gaskonzentration an, die eine Stromänderung um den Faktor 2 bewirkt, so ergibt das für Kohlenmonoxid den Wert von 200 ppm. Für

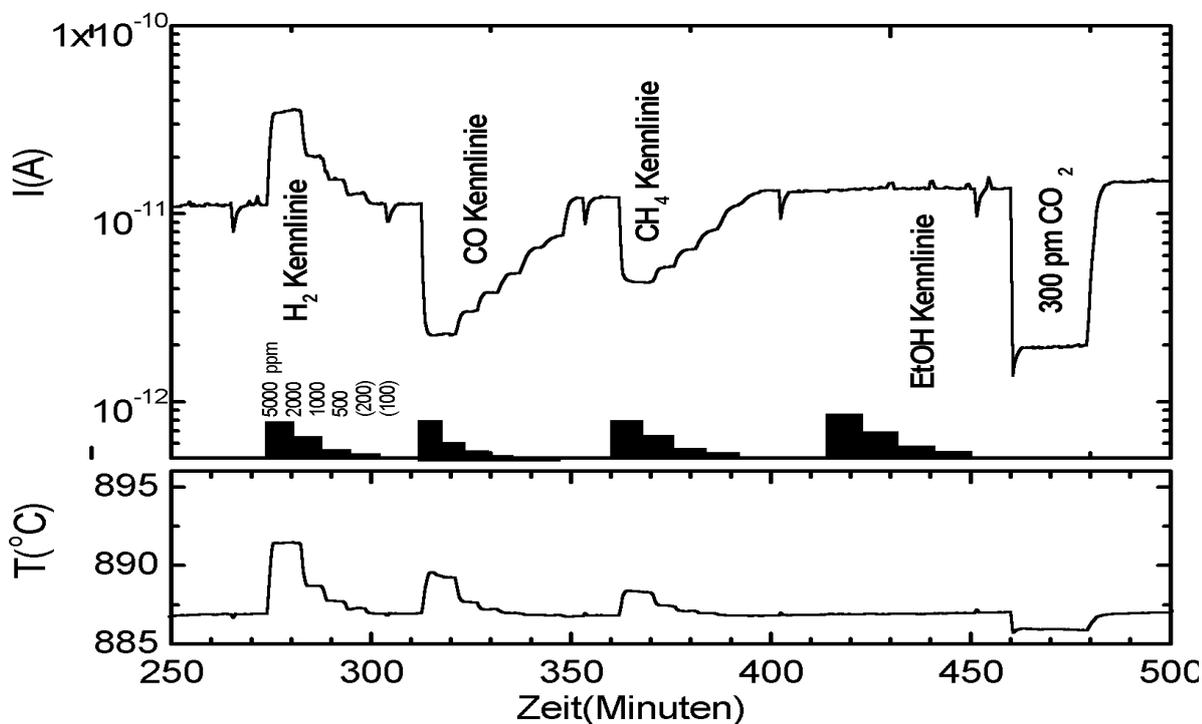


Abbildung 4.34 : Reaktion einer Sc₂O₃ – BaO modifizierten Probe auf angebotene Gase bei 900°C . Die Konzentrationen während einer Kennlinie wurden in der Abfolge 5000,2000,1000,500,200,100 ppm variiert.

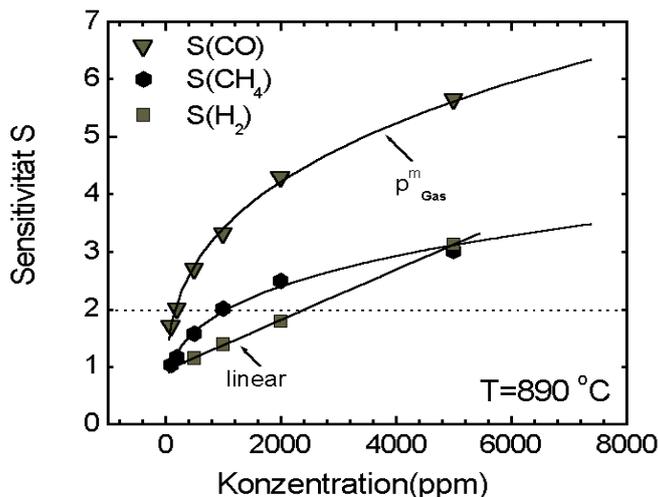


Abbildung 4.35 : Darstellung der Sensitivität einer Sc_2O_3 – BaO modifizierten Probe in feuchter synthetischer Luft auf verschiedene Konzentrationen von CO, CH_4 und H_2 bei 890°C und -250 V Saugspannung. Die Gerade bei $S=2$ entspricht der angenommenen, sicheren Nachweisgrenze.

Methan finden sich 1000 ppm. Wasserstoff läßt sich dagegen erst bei Konzentrationen über 2000 ppm sicher nachweisen.

4.6.4 Nähere Untersuchung der CO-Wechselwirkung

Am Beispiel des Kohlenmonoxids wurde die Gaswechselwirkung an einer zweiten Probe genauer studiert. Die angelegte Saugspannung und die Temperatur haben im allgemeinen Einfluß auf die gemessene Sensitivität. Zur Klärung des Einflusses wurden Kohlenmonoxid-Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen und Saugspannungen an trockener synthetischer Luft aufgenommen.

Die Temperaturabhängigkeit der Gaswechselwirkung kann anhand von Abbildung 4.36 beurteilt werden. Sie zeigt einen Ausschnitt der durchgeführten Messung: Nach Einstellung einer konstanten Temperatur wurde CO in der Konzentrationsabfolge 5000, 2000, 1000 und 500 ppm angeboten. Die gestrichelte Linie verbindet die Luft-Segmente vor und nach einer Kennlinie. Es läßt sich eine stabile und reversible Stromänderung mit guter Unterscheidbarkeit der einzelnen CO-Konzentrationen feststellen. Die Grafik verdeutlicht die Stabilität der negativen Emissionsströme über einen Zeitraum von mehr als 4 Stunden, ganz im Gegensatz zur kontinuierlichen Stromabnahme bei positiven Ladungsträgern (vgl. Kapitel 5).

Die Auswertung der (reziproken) Sensitivitäten zeigt Abbildung 4.37. Qualitativ nimmt $1/S$ mit der Temperatur monoton zu, bei 850°C werden auf 5000 ppm Gas Werte von etwa 4 erreicht. Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur auf 945°C nimmt die Sensitivität merklich auf $1/S=5.9$ zu. Dort lassen sich selbst 500 ppm mit $1/S=2.5$ gut nachweisen.

Die Werte sind im Vergleich zur ersten Probe in Abbildung 4.35 erniedrigt, dort werden bei 900°C Sensitivitäten von etwa 6 erreicht. Da es sich um zwei Proben handelt, sind Abweichungen aufgrund der nicht optimierten Präparation wahrscheinlich. Weiterhin besitzen die starke Temperaturabhängigkeit von $1/S$ um 900°C und generelle Temperaturunsicherheiten von $\pm 10\text{ K}$ zusätzlichen Einfluß. Qualitativ stimmt der Gassensitivitäts-Verlauf bei beiden Proben jedoch überein.

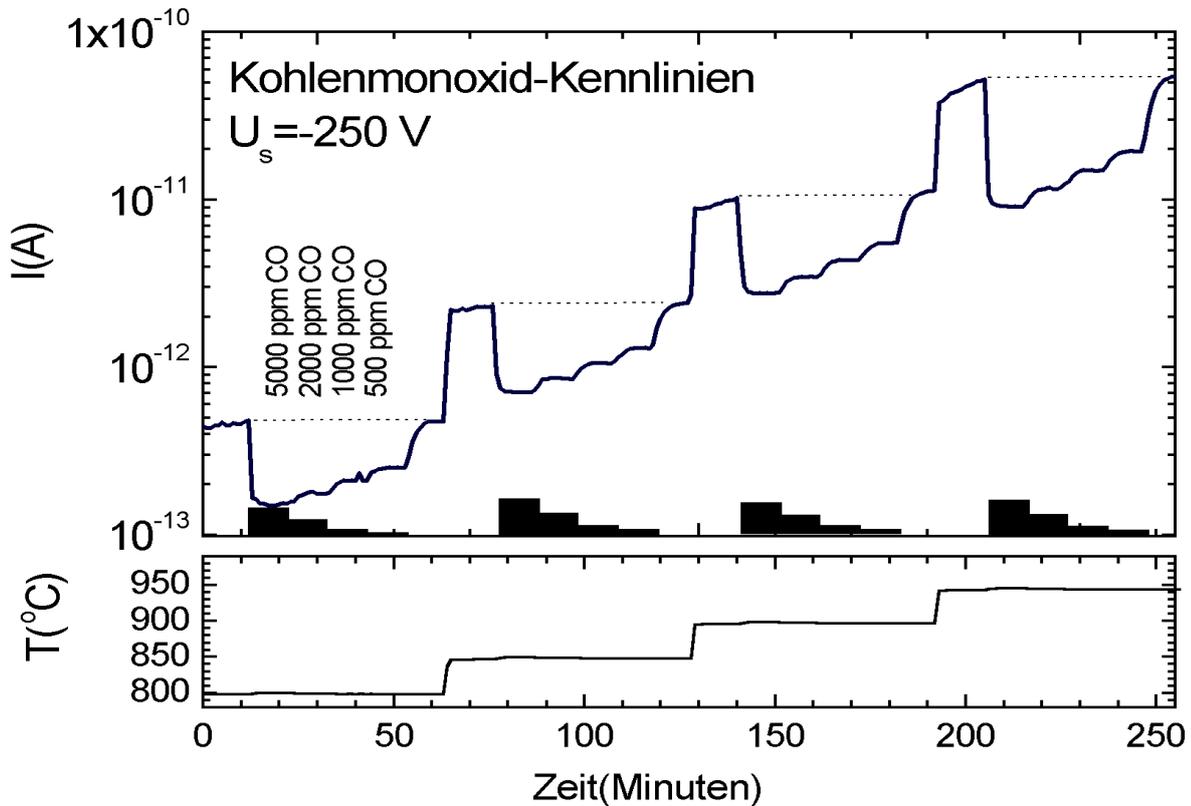


Abbildung 4.36 : Reaktion einer $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ modifizierten Probe bei Beaufschlagung mit Kohlenmonoxid in unterschiedlichen Konzentrationen zwischen 800°C und 950°C an trockener synthetischer Luft. Die schwarzen Balken geben das Gaskonzentrationsprofil wieder.

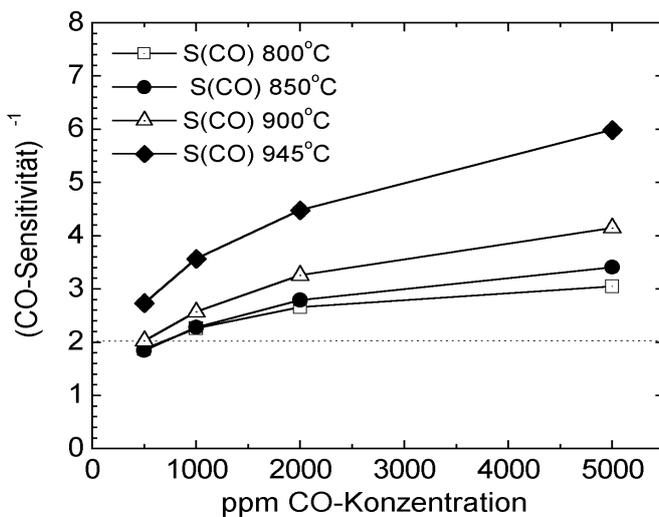


Abbildung 4.37 : Reziproke Sensitivitäten einer $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ modifizierten Probe bei Beaufschlagung mit Kohlenmonoxid in Konzentrationen zwischen 500 und 5000 ppm und Temperaturen zwischen 800°C und 950°C an trockener synthetischer Luft.

Feuchteinfluß auf die Gaswechselwirkung

Feuchte in der Umgebungsluft vermag die Adsorption von Gasen an Festkörperoberflächen auch bei sehr hohen Temperaturen um 1000°C zu beeinflussen [MM89, RFMG94]. Zur näheren Charakterisierung dieses Einflusses sind Kennlinien der Gase Kohlenmonoxid und Methan in feuchter und trockener synthetischer Luft aufgenommen worden. Die Saugspannung wurde als zusätzlicher Parameter variiert. Anhand der ermittelten Sensitivitäten kann der Feuchteinfluß beurteilt werden.

Zu Beginn wurde in Figur 4.38 die Reaktion auf 5000 ppm Kohlenmonoxid in Abhängigkeit der Saugspannung und der Feuchte betrachtet. Bei einer Temperatur von 850°C ergibt sich in trockener Luft bei allen Saugspannungen ein nahezu konstanter Wert von $1/S=6$. In feuchter Luft steigt $1/S$ dagegen mit der Saugspannung an, erreicht aber im Vergleich zu trockener Luft um bis zu 15 % geringere Werte.

Mit steigender Temperatur weichen die Meßpunkte für trockene und feuchte Luft immer weniger voneinander ab, bei 950°C fallen sie nahezu zusammen. Auch hier ist ein Ansteigen von $1/S$ mit der Saugspannung festzustellen. Übereinstimmend mit den Ergebnissen aus Abbildung 4.36 zeigt sich zudem eine mit der Temperatur zunehmende Sensitivität.

Aufgrund der geringen Sensitivitäts-Unterschiede in trockener und feuchter Luft in Kombination mit einer Meßgenauigkeit von 10 %, kann der Feuchteinfluß bei Temperaturen über 850°C als nahezu unmerklich angesehen werden.

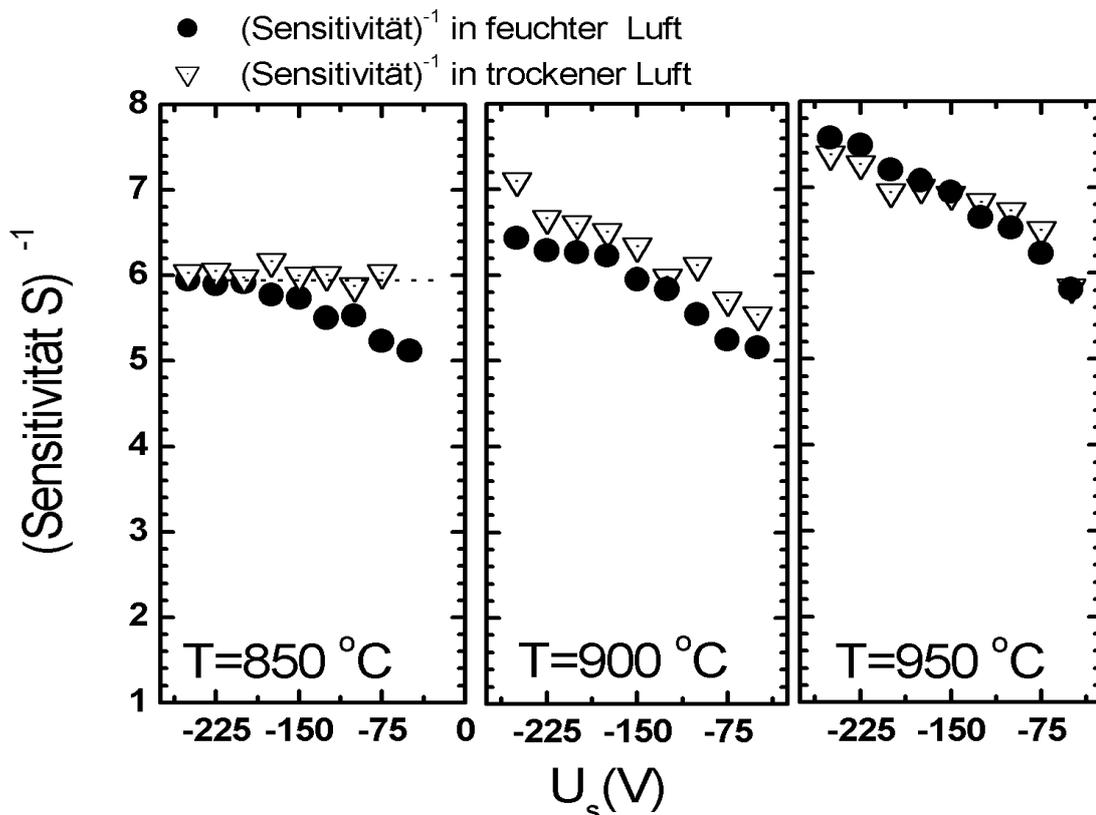


Abbildung 4.38 : Vergleich der CO-Sensitivität einer Sc_2O_3 – BaO modifizierten Probe als Funktion der Saugspannung U_s und der Feuchte bei Temperaturen zwischen 850°C und 950°C .

4.6.5 Nähere Untersuchung der CH_4 -Wechselwirkung

Die Saugspannungs-, Feuchte- und Temperaturabhängigkeit wurde analog zu Abschnitt 4.6.4 auch für Methan untersucht. Der Meßverlauf entspricht exakt dem vorhergehenden Abschnitt, nur wurden hier 5000 ppm Methan anstatt CO appliziert. Abbildung 4.39 zeigt die ermittelten Sensitivitäten bei 900°C und 950°C in feuchter (40% r.F.) und trockener synthetischer Luft.

Mit steigender Saugspannung nimmt $1/S$ sowohl in feuchter als auch in trockener Luft zu, dabei ist eine allmähliche Sättigung bei Spannungen um -250 V sichtbar. Die Sensitivität kann demnach durch Variation der Saugspannung bei 950°C um bis zu 40% geändert werden. Bei 900°C ist der Effekt mit 30% geringer.

Ein signifikanter Einfluß der Feuchte ist nicht sichtbar, die Werte weichen bei beiden Temperaturen um maximal 12% voneinander ab. Dabei bewirkt die höhere Temperatur geringere Abweichungen. Das ist dem Verhalten bei Kohlenmonoxid-Angebot sehr ähnlich.

Als Funktion der Temperatur nimmt die (reziproke) Methan-Sensitivität in feuchter und trockener Luft zu. Mit steigender Betriebstemperatur kann also das Ansprechen auf Methan verbessert werden.

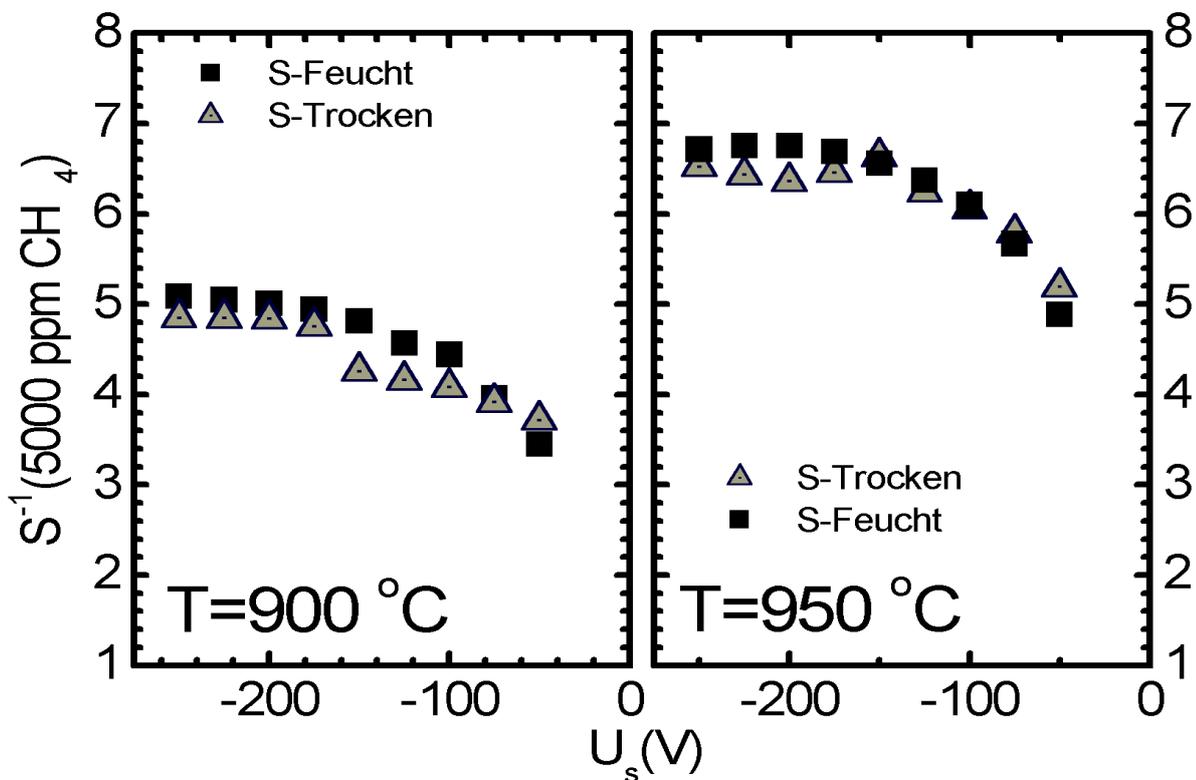


Abbildung 4.39 : Reaktion einer $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ -modifizierten Probe auf Methan-Angebot in trockener und feuchter synthetischer Luft als Funktion der Saugspannung bei 2 Temperaturen.

4.6.6 Nähere Untersuchung der H_2 -Wechselwirkung

Der folgende Abschnitt stellt die Ergebnisse zur Untersuchung der Temperatur- und Saugspannungsabhängigkeit der Wasserstoff-Sensitivität vor.

Saugspannungseinfluß

Abbildung 4.40 zeigt im linken Teil die Reaktion der Probe auf 5000 ppm H_2 in trockener synthetischer Luft bei 900°C . Nach einem Segment synthetischer Luft wurden jeweils 5000 ppm Wasserstoff appliziert. Das wurde für drei Saugspannungen wiederholt.

Der rechte Abbildungsteil zeigt die $S(U_s)$ -Charakteristik. Danach nimmt die Sensitivität mit der Saugspannung geringfügig zu. Die Änderungen betragen jedoch lediglich 10%. Als Sensitivität bei 900°C ermittelt man bei 5000 ppm Wasserstoff-Angebot Werte von 2.2.

Temperatureinfluß

Zur Ermittlung des Temperatureinflusses wurden in einer weiteren Messung jeweils 5000 ppm Wasserstoff im Wechsel mit synthetischer Luft bei Temperaturen zwischen 800 und 950°C appliziert. Die Auswertung der Sensitivitäten für 3 Saugspannungen zeigt Abbildung 4.41. Danach nimmt die Wasserstoff-Sensitivität mit der Temperatur ab.

Bei 850°C unterscheiden sich die Sensitivitäten bei -250 V und -125 V übereinstimmend mit den Ergebnissen aus Abbildung 4.40 nicht wesentlich ($S=3.5$). Der Wert für -50 V ist mit $S=2.5$ dagegen merklich geringer.

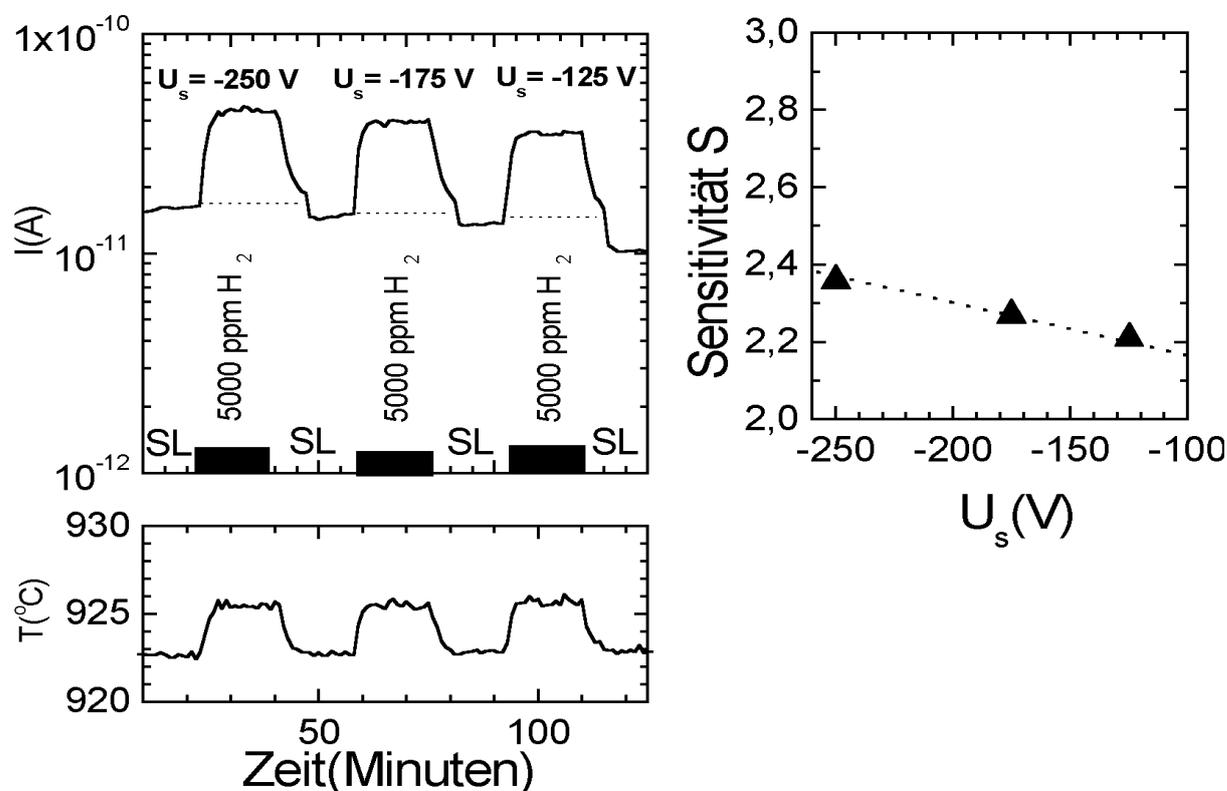


Abbildung 4.40 : Reaktion einer $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ -modifizierten Probe auf H_2 -Applikation in trockener synthetischer Luft bei unterschiedlichen Saugspannungen ($T \approx 925^\circ\text{C}$)

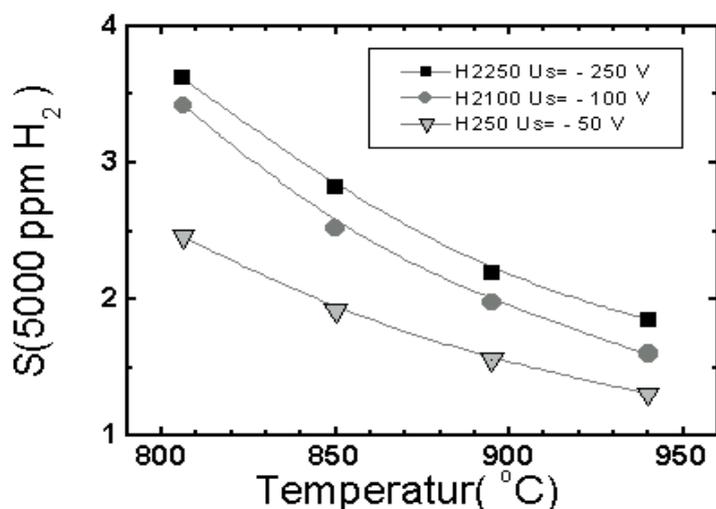


Abbildung 4.41 : Sensitivitätswerte einer $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ -modifizierten Probe auf 5000 ppm Wasserstoff in trockener synthetischer Luft als Funktion der Temperatur.

Eine weitere Steigerung der Temperatur in Abbildung 4.41 verringert die Saugspannungsabhängigkeit. Die aus der Abbildung ermittelte Sensitivität von $S \approx 2.2$ bei 925°C korreliert gut mit der in Abbildung 4.40 dargestellten Sensitivität von ebenfalls $S \approx 2.2$.

4.6.7 Der Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks

In der Metalloxid-Gassensorik ist der Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf die elektrischen Eigenschaften der Materialien ein zentraler Untersuchungspunkt [MM89, Fle92, Jon98]. Da es sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Substanzen ebenfalls um Metalloxide handelt, untersucht der folgende Abschnitt Sauerstoffpartialdruck-Änderungen und ihre Auswirkungen auf den Emissionsstrom.

Dazu wurde eine Probe in synthetischer trockener Luft auf eine Temperatur von 970°C gebracht. Anschließend wurde der Sauerstoffpartialdruck sukzessive beginnend von 20% bis auf 1% verringert. Das Ergebnis der Messung zeigt Abbildung 4.42.

Bei Erniedrigung des Luft-Sauerstoffgehalts von 20% auf 10% erhöht sich der Strom um 30%. Ein weiteres Absinken auf 5% erhöht den Strom nur noch um 5%. Der Emissionsstrom wird durch den Sauerstoffpartialdruck demnach nicht merklich beeinflusst.

Um einen Sauerstoffpartialdruck nahe Null zu erreichen und so den Einfluß von Sauerstoff auf den Emissionsstrom noch besser zu erfassen, sind Messungen in reinem Argon durchgeführt worden. Die Edelgas-Eigenschaften von Argon erlauben es zudem, die Bildung negativer Ionen durch Elektronenanlagerung im Gasraum auszuschließen. Im Fall des elektronegativen Sauerstoffs ist dieser Attachment-Prozess denkbar. Zur näheren Diskussion sei auf Abschnitt 4.8.3 verwiesen.

Abbildung 4.43 zeigt die Reaktion einer Probe auf Gasapplikation einmal in reinem und einmal in mit Sauerstoff (20%) versetztem Argon. Während der Messung sind jeweils 5000

ppm der Gase CO , CH_4 und H_2 im Wechsel mit alleinigem Argon bzw. Argon+Sauerstoff appliziert worden.

Der Strom hat in beiden Atmosphären anähernd die gleiche Größe. Das gilt auch bei nachfolgendem Gasangebot, die Stromgrößen weichen nicht merklich voneinander ab. Nach den Messungen in diesem Abschnitt bewirkt Sauerstoff demnach keine signifikante Änderung des Emissionsstroms und der Sensitivität. Es sind lediglich Änderungen im Prozentbereich zu erkennen. Das gleiche Ergebnis ergibt sich auch bei der Verwendung von reinem Stickstoff.

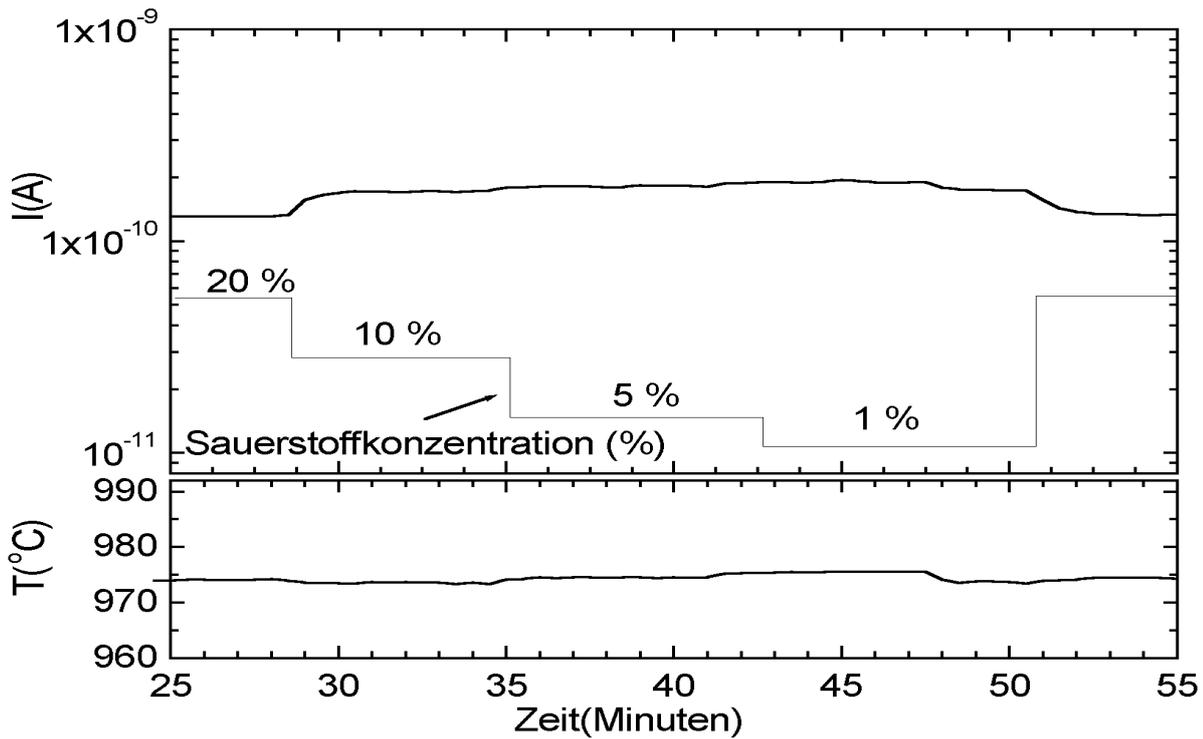


Abbildung 4.42 : Reaktion einer Sc_2O_3 – BaO-modifizierten Probe auf Variation des Sauerstoffpartialdrucks in trockener synthetischer Luft bei $970^{\circ}C$ ($U_s = -250$ V).

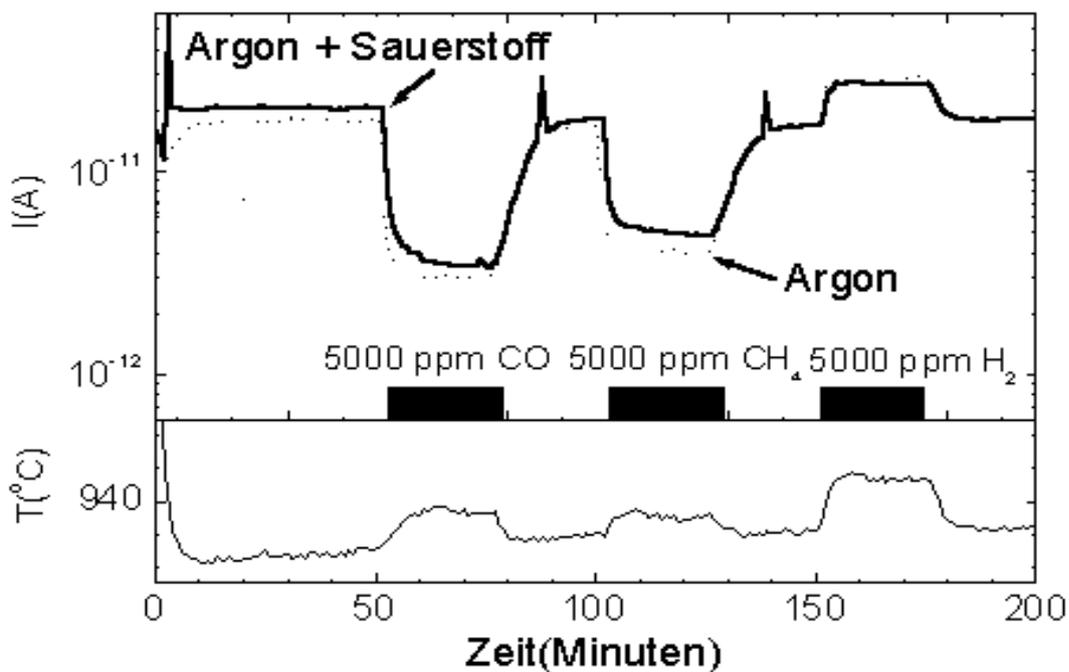


Abbildung 4.43 : Reaktion einer Sc_2O_3 – BaO-modifizierten Probe auf Gase in reinem Argon und in Argon mit 20% Sauerstoff bei $940^{\circ}C$ ($U_s = -250$ V).

4.7 Emission von BaO-CeO₂ modifizierten Proben

Nach den Untersuchungen der Abschnitte 4.2 und 4.5 weisen Platin-Basis bzw. Cer-Oxid modifizierte Proben keinerlei Datenpunkte im der Messung (stabil) zugänglichen Strom-Temperatur Fenster auf. Da Cer-Oxid aber ein gut charakterisiertes, gassensitives Metalloxid ist (siehe z.B. [Loh92]), wurde es im Verhältnis 1:1 (siehe Abschnitt 3.3.2) mit BaO versetzt, um so CeO₂ induzierte Variationen des gassensitiven Verhaltens von Barium-Oxid zu untersuchen. BaO erschien dabei als Wirts-Emissions-Material besonders interessant, da es bereits bei 850°C Emissionsströme im Bereich einiger pico-Ampere erreicht (vgl. Abschnitt 4.3).

4.7.1 I(T) Charakteristik

Zur quantitativen und qualitativen Charakterisierung des temperaturabhängigen Emissionsverhaltens wurde der Emissionsstrom einer BaO – CeO₂ modifizierten Probe bei einem Elektrodenabstand von 1 mm und einer Saugspannung von -250 V bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Abbildung 4.44 gibt den Zeitverlauf der Messung wieder. Die Temperatur wurde sukzessive zwischen 950°C und 1120°C variiert und parallel der zugehörige Emissionsstrom ermittelt. Die angenommene untere Nachweisgrenze von 100 fA ist als gestrichelte Linie notiert. Der untere Bildteil gibt die aus dem Heizerwiderstand ermittelte Temperatur wieder.

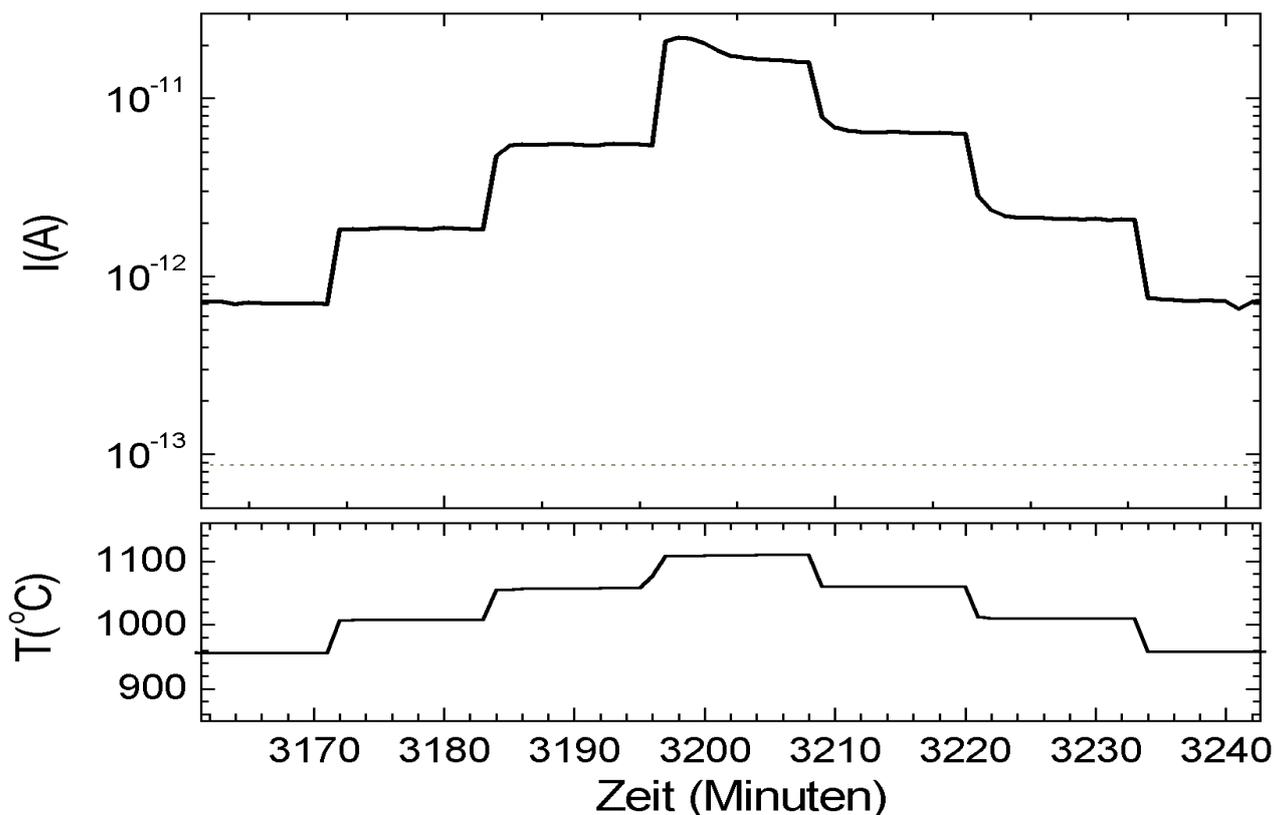


Abbildung 4.44 : Zeitverlauf des negativen Emissionsstroms einer BaO – CeO₂-modifizierten Probe bei einer Saugspannung von -250 V als Funktion der Temperatur.

Das treppenartige Temperatur-Profil und der ihm folgende Strom sind deutlich zu erkennen. Als Ergebnis der Messung ergibt sich, daß BaO – CeO₂ modifizierte Proben ein im Vergleich zu BaO modifizierten Proben geringeres Emissionsvermögen aufweisen. Bei 950°C werden nur 700 fA erreicht, daß entspricht nicht dem Verhalten von alleinig BaO (etwa 40 pA bei 950°C und gleicher Saugspannung) oder alleinig CeO₂ (Ströme kleiner 100 fA) modifizierten Proben. Bei Temperaturen um 1100°C werden 15 pA emittiert, jedoch zeigen sich die bereits in Abschnitt 4.2 beschriebenen Heizungs-Instabilitäten. Zu Beachten ist auch, das die Probe hier kurzzeitig 50°C über ihrer maximalen Tempertemperatur betrieben wurde, was möglicherweise die Instabilität begünstigt.

Ermittelt man zu jeder Temperatur den Emissionsstrom und trägt die Werte als Richardson-Plot auf, so ergibt sich Abbildung 4.45. Aus ihr läßt sich eine mittlere Anregungsenergie E_a von 2.77 eV \pm 0.1 eV ermitteln.

4.7.2 $I(U_s)$ Charakteristik

Die Strom-Saugspannungs-Kurve $I(U_s)$ hat den Elektrodenabstand und die Temperatur als Parameter. Zur Klärung des Einflusses sind für zwei Elektrodenabstände $d=1$ mm und $d=3$ mm $I(U_s)$ Kennlinien im Temperaturbereich zwischen 995°C und 1045°C aufgenommen worden. Andere Temperaturen waren aufgrund des geringen Emissionsstroms unterhalb von 1000°C und den signifikanten Heizungsinstabilitäten oberhalb von 1050°C nicht sinnvoll. Die Kennlinie wurde einmal mit steigender und einmal mit fallender Spannung durchlaufen. An den aus den Abweichungen ermittelten Fehlerbalken ist zu erkennen, daß keine signifikante Hysterese auftrat. Analog zu den Abschnitten 4.3 und 4.4 wurde an die $I(U_s)$ Charakteristik eine Funktion der Form $i \sim |U_s|^x$ angepaßt. Die nachstehende Tabelle 4.1 zeigt die ermittelten Parameter x , die einen wenig systematischen Zusammenhang mit der Temperatur zeigen. Die Werte schwanken im Bereich von 0.6 bis 0.7 und nehmen tendenziell mit steigendem Elektrodenabstand ab.

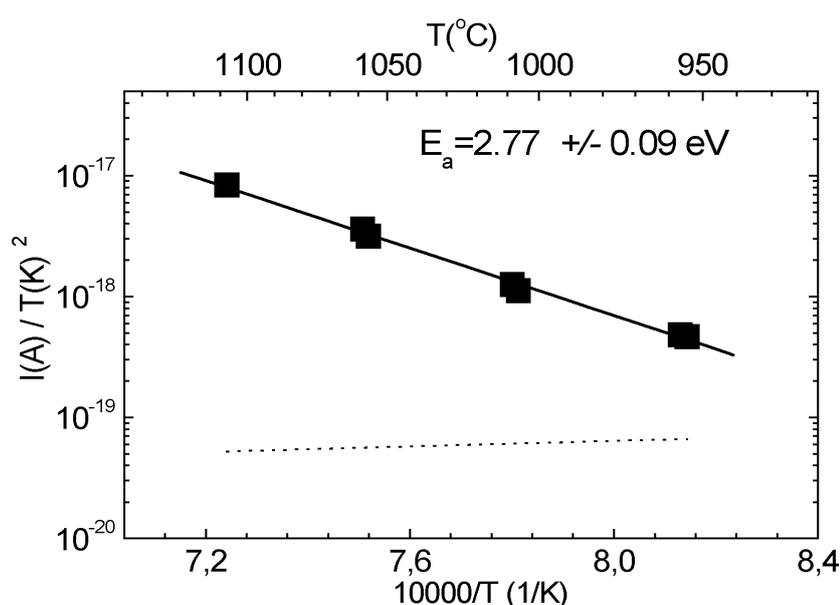


Abbildung 4.45 : Richardson-Plot des negativen Emissionsstroms einer BaO – CeO₂ modifizierten Probe bei Temperaturen zwischen 950°C und 1120°C und einer Saugspannung von -250 V. Die gestrichelte Linie signalisiert die angenommene untere Stromnachweisgrenze von 100 fA.

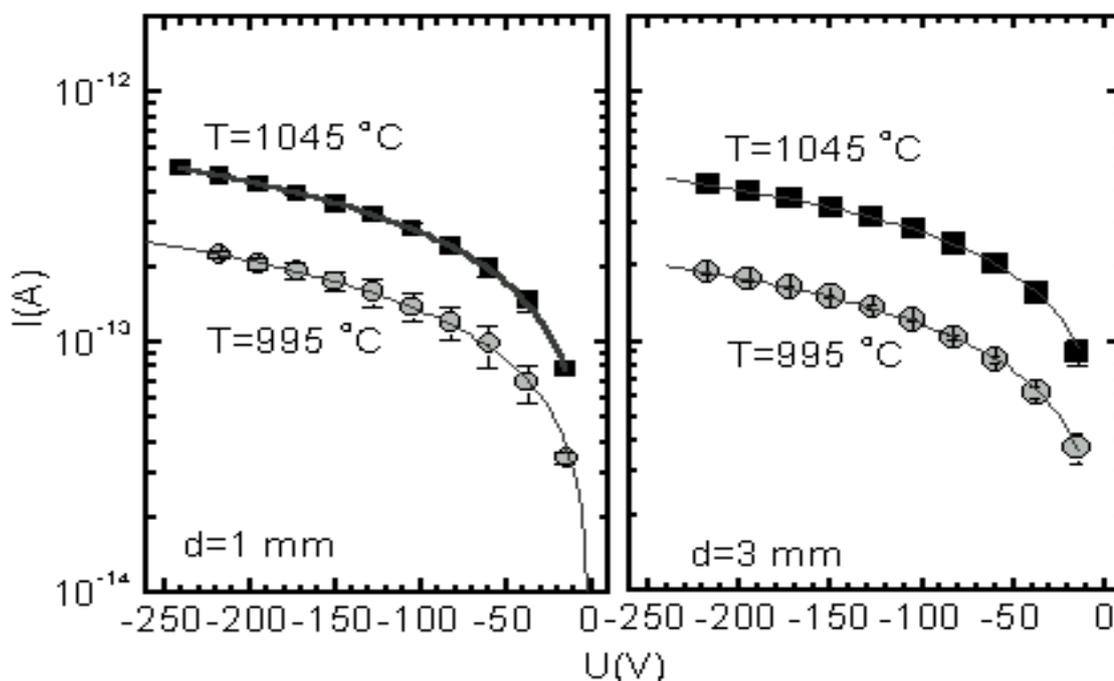


Abbildung 4.46 : $I(U)$ Charakteristik einer BaO – CeO₂ modifizierten Probe für zwei Temperaturen und Elektrodenabständen von 1 mm und 3 mm.

Temperatur (°C)	Abstand d (mm)	Parameter x
995	1 mm	0.662 ± 0.01
1045	1 mm	0.667 ± 0.01
995	3 mm	0.61 ± 0.01
1045	3 mm	0.61 ± 0.01

Tabelle 4.1: Tabelle der für eine BaO – CeO₂ modifizierte Probe bei zwei Temperaturen und zwei Elektrodenabständen ermittelten Parameter x .

4.7.3 $I(\text{Gas})$ Charakteristik

Zur Charakterisierung der Gassensitivität wurde eine Barium-Cer-Oxid modifizierte Probe zwischen 880°C und 1050°C mit 5000 ppm der Gase Propan, Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff beaufschlagt. Das wurde für 4 Temperaturen durchgeführt. Zu jeder Temperatur gehören 3 Segmente, in denen nacheinander zuerst synthetische Luft (SL), dann SL+ 5000 ppm Gas (jeweils Propan, Kohlenmonoxid, Methan oder Wasserstoff) und anschließend wieder synthetische Luft appliziert wurde.

Nach Durchlaufen der 3 Segmente wurde die Temperatur um jeweils 50 °C erniedrigt. Abbildung 4.47 zeigt den Zeitverlauf der Messung für eine Saugspannung von -250 V. Das im Mittelsegment applizierte Gas ist über dem jeweiligen Abschnitt in der Grafik vermerkt. Im unteren Bildabschnitt ist das treppenartige Temperatur-Profil gut zu erkennen. Qualitativ ist eine nur sehr geringe Gassensitivität S bzw. $1/S$ mit Werten unter 2 erkennbar, d.h. die relativen Stromänderungen bewegen sich im Prozentbereich.

Qualitativ verringert sich der Emissionsstrom auf 5000 ppm Propan, Kohlenmonoxid und Methan, bei Wasserstoffapplikation steigt er.

Gasabhängigkeit der Anregungsenergie

Die Identifikation eines Gases gelingt in einigen Fällen durch die Bestimmung der Sensitivität in Abhängigkeit der Temperatur. Grundlage der Sensitivitätsänderung ist die temperaturabhängige Gasad- und -desorption. Im Fall der thermischen Emissionsströme läßt sich die Sensitivität nach Gleichung (25) durch

$$S = \exp\left(-\frac{\Delta\phi(T)}{kT}\right)$$

erfassen. Die Sensitivität spiegelt also in exponentieller Form die Temperaturabhängigkeit der Austrittsenergieänderung wieder. Die Aufnahme dieser Funktion bei gleichbleibender Gasexposition kann charakteristisch für ein Gas sein, so daß die Identifikation gelingt.

Eine weitere Variante ist Gegenstand des folgenden Abschnitts. Es wird dazu exemplarisch an BaO – CeO₂ modifizierten Proben die Gasabhängigkeit der Anregungsenergie E_a nach Gleichung (24) bestimmt.

Praktisch nimmt man eine I(T) Kennlinie unter Gasexposition auf und versucht eine geeignete, thermisch aktivierte Funktion anzupassen. Das kann zum Beispiel die modifizierte Richardson-Dushman aus Kapitel 2 sein. Hängt die darin auftretende Aktivierungsenergie E_a dann nur noch wenig von der Konzentration ab, was vorwiegend im Bereich der

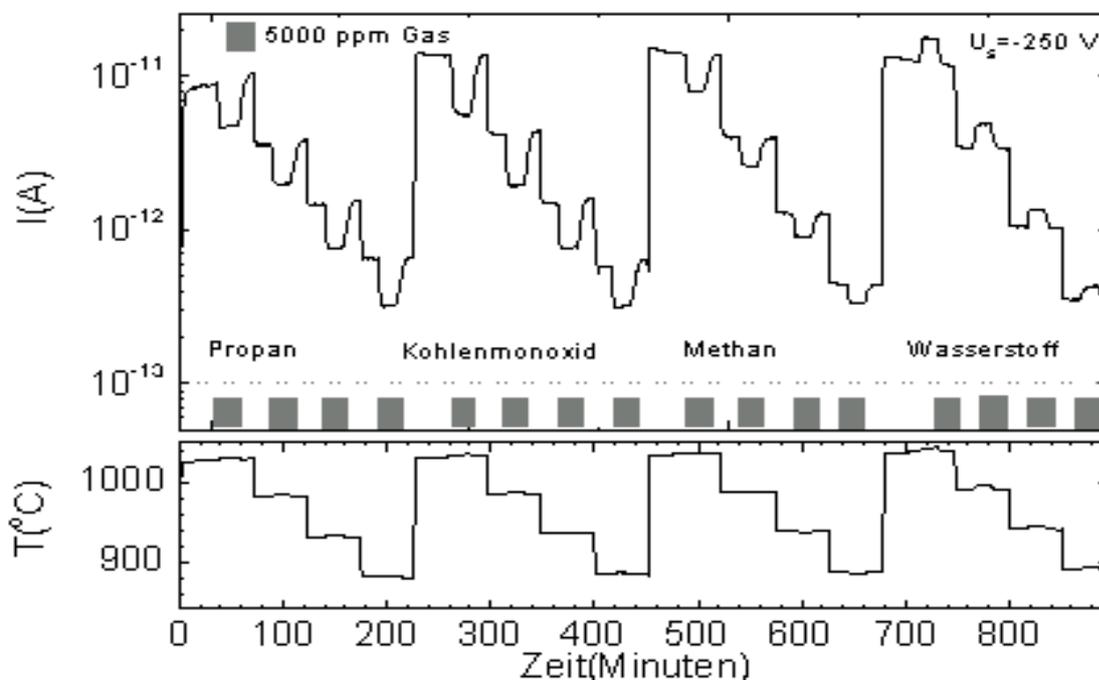


Abbildung 4.47 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer BaO – CeO₂ modifizierten Probe bei Beaufschlagung mit jeweils 5000 ppm Gas bei Temperaturen zwischen 880°C und 1030 °C und einer Saugspannung von -250 V. Das jeweils beaufschlagte Gas ist in der Abbildung vermerkt.

gesättigten Adsorption bei hohen Konzentrationen der Fall sein wird, dann kann die Gasidentifikation möglich sein.

Zur Untersuchung dieses Prinzips wurden jeweils 5000 ppm der Gase Kohlenmonoxid, Propan, Methan oder Wasserstoff an eine BaO – CeO₂ modifizierte Probe appliziert und während der Beaufschlagung die Proben-Temperatur zwischen 930 und 1130°C variiert. Der resultierende $I(T)$ Verlauf wurde durch $i \sim T^2 \exp(-E_a/kT)$ angepaßt und daraus eine gasbezogene Anregungsenergie E_a ermittelt. Abbildung 4.48 gibt die Richardson-Plots für die applizierten Gase wieder. Der Verlauf unter synthetischer Luft ist zum Vergleich ebenfalls in jeder Teilgrafik eingezeichnet.

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß die ermittelten $I(T)$ Charakteristiken in allen untersuchten Fällen einer Richardson-Form folgen. Tabelle 4.2 gibt die ermittelten Werte von E_a wieder.

Es sind Variationen um bis zu 500 meV um den Wert an synthetischer Luft festzustellen. Dieser Wert liegt über der typischen Probenstreuung von 0.1 eV und kann bei geeigneter Eichung möglicherweise zur Identifikation eines Gases dienen.

Zusammenfassung

Das gezeigte Verhalten wurde von 2 gleichartig präparierten Proben reproduziert. Zusammenfassend die Charakteristika dieser Modifikation:

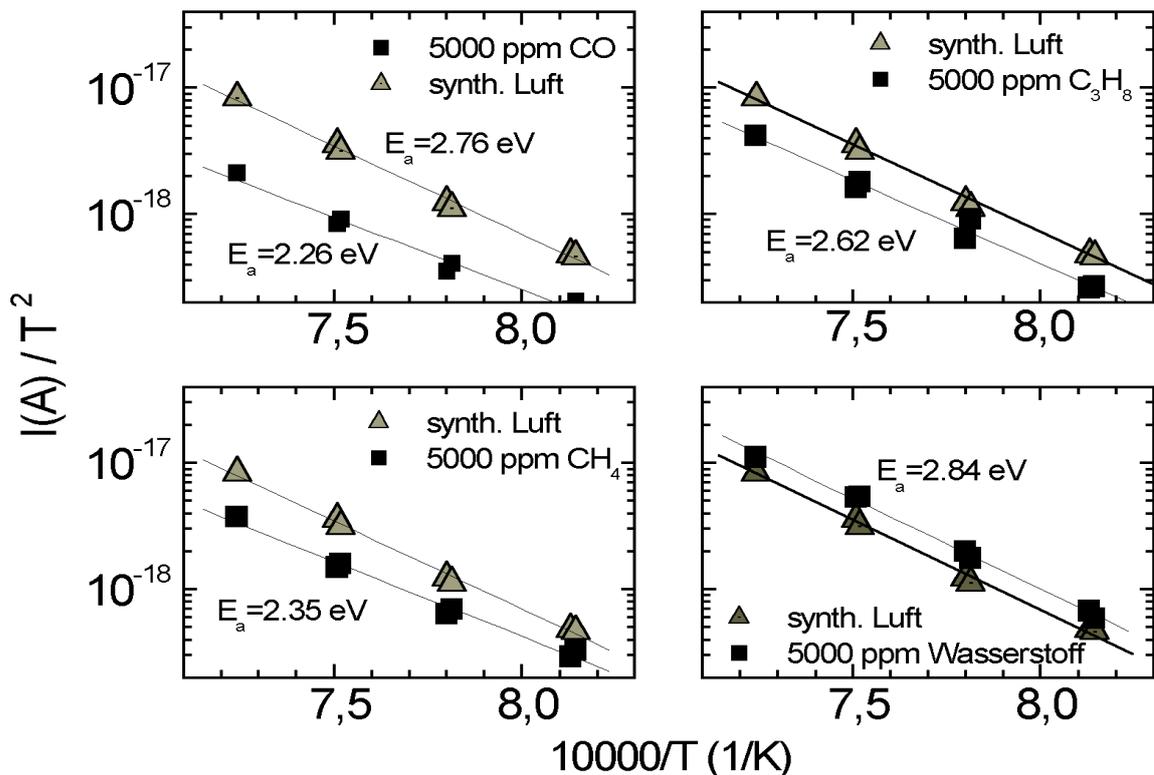


Abbildung 4.48 : Richardson-Dushman Plots des negativen Emissionsstroms einer BaO – CeO₂ modifizierten Probe unter Gasexposition bei Temperaturen zwischen 930°C und 1130°C . Die Saugspannung betrug jeweils -250 V. Es wurden jeweils 5000 ppm der vermerkten Gase angeboten.

Gas (5000 ppm) —	Anregungsenergie [eV]
synth. Luft	2.76
Kohlenmonoxid	2.26
Propan	2.62
Methan	2.35
Wasserstoff	2.84

Tabelle 4.2: Tabellarische Aufstellung der gasbezogenen Anregungsenergien für eine BaO – CeO₂ modifizierte Probe bei Beaufschlagung mit jeweils 5000 ppm Gas.

- geringe Emissionsströme, bei T=1000°C nur ≈ 2 pA ($U_s=-250$ V)
- geringe Gassensitivitäten (Änderungen um maximal 100% Prozent auf einige 1000 ppm Gas)
- je nach Gasatmosphäre zeigen sich gasspezifische Anregungsenergien E_a , die die Möglichkeit einer Gasidentifikation bieten

Trotz des letzten Punktes ist anzumerken, daß die Emissionsströme von BaO – CeO₂ modifizierten Proben sehr gering sind. In Kombination mit den geringen Gassensitivitäten, wurde daher auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

4.8 Diskussion der Ergebnisse

Im Gegensatz zu den Meßergebnissen aus Kapitel 5, daß die Emission bei positiven Saugspannungen beschreibt, ist die Gasabhängigkeit der negativen Emissionsströme signifikant höher. Auf typische ppm Konzentrationen zeigen sich Sensitivitäten von 10 und mehr. Der folgende Abschnitt diskutiert die in den Kapiteln 4.2 bis 4.7 gefundenen elektrischen und gassensitiven Eigenschaften der untersuchten Proben.

4.8.1 Größenvergleich der emittierten Ströme

Zum Vergleich des Emissionsvermögens unterschiedlicher Proben sind in Abbildung 4.49 die Temperatur-Strom Charakteristika von drei exemplarisch ausgewählten Materialien dargestellt. Die Saugspannung betrug in allen Fällen -250 V.

Es läßt sich ein mit der Aktivierungsenergie abnehmender Strom feststellen. Nach dem theoretischen Betrachtungen in Abschnitt 2.2.1 auf Seite 14 kann im Fall der thermischen Emission im Vakuum eine materialunabhängige Konstante A_0 hergeleitet werden. Durch die Verwendung polykristalliner Emissionsproben bei einem Druck von 10^5 Pa kann nicht zwingend davon ausgegangen werden, in der vorliegenden Arbeit die gleiche Konstante zu erhalten. Zumal im Falle der Vakuummessung dazu der Sättigungsstrom herangezogen wird und in der vorliegenden Arbeit ein Sättigungsverhalten an Raumluft nicht festgestellt werden konnte. Die $I(U_s)$ Kennlinien waren auch bei Spannungen bis -250 V weiterhin monoton ansteigend.

Durch die Verwendung gleicher experimenteller Randbedingungen bezüglich Saugspannung und Elektrodenabstand, kann aber untersucht werden, ob der Emissionsstrom bei einigen der untersuchten Proben nach Gleichung 24 durch eine annähernd gleiche Konstante C_0 beschrieben werden kann. Das kann als Hinweis auf den gleichen zugrundeliegenden Emissionsmechanismus gedeutet werden. Zur Klärung sind für die Proben in Abbildung 4.49 Fitgeraden gemäß

$$j = C_0 \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

ermittelt worden. Zur besseren Übersicht sind in der Grafik nur 3 Probentypen gezeigt. Bei der Bestimmung der Stromdichte wurde die geometrische Probenfläche von 3 mm x 3 mm gleich der Emissionsfläche angenommen. Das Ergebnis im MKS-System zeigt die folgende Aufstellung:

$$\begin{aligned} \text{Pt-Basis Elemente:} & \quad (95.5) \cdot T^2 \cdot \exp(-4.6 \cdot e/kT) \\ \text{Sc}_2\text{O}_3 \text{ modifiziert:} & \quad (64.0) \cdot T^2 \cdot \exp(-3.67 \cdot e/kT) \\ \text{BaO modifiziert:} & \quad (136.0) \cdot T^2 \cdot \exp(-3.34 \cdot e/kT) \\ \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{BaO modifiziert:} & \quad (172.0) \cdot T^2 \cdot \exp(-3.39 \cdot e/kT) \end{aligned}$$

Der extrem geringe Emissionsstrom von Pt-Basis-Proben in der Größenordnung von 200 fA bei 1200°C liegt nahe an der Nachweisgrenze des Aufbaus und bedingt dadurch größere Unsicherheiten bei der Bestimmung von C_0 als bei den restlichen Proben.

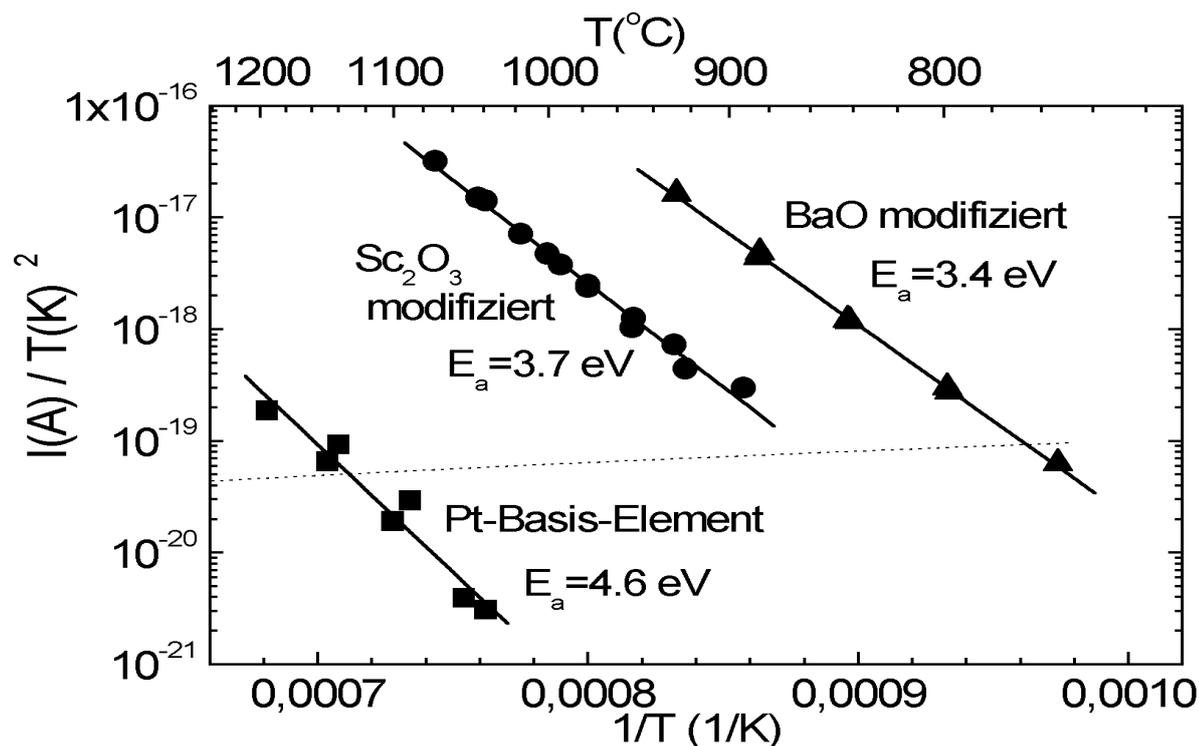


Abbildung 4.49 : Richardson-Plot der negativen Emissionsströme von Platin-Basis, BaO- und Sc_2O_3 - modifizierten Proben bei einer Saugspannung von -250 V. Die angenommene untere Nachweisgrenze von 100 fA ist in der Darstellung als gestrichelte Kurve vermerkt.

Barium-Oxid modifizierte Proben weisen bei rund 3.4 eV Anregungsenergie gegenüber Platin-Basis-Elementen ein größeres Emissionsvermögen auf. So werden bei 850°C 1.5 pA emittiert, bei 930°C sind der Probe bereits über 10 pA zu entnehmen.

Scandium-Oxid modifizierten Proben läßt sich eine Aktivierungsenergie von rund 3.7 eV zuordnen. Sie zeigen ein Emissionsverhalten, daß quantitativ zwischen dem von Platin-Basis- und Barium-Oxid modifizierten Proben liegt. So werden 1.5 pA erst bei 945°C erreicht, das sind fast 100°C mehr, um den gleichen Strom wie mit Barium-Oxid modifizierten Proben zu erhalten.

Das Emissionsvermögen der Scandium-Barium-Oxid modifizierten Proben läßt sich durch eine Aktivierungsenergie von rund 3.4 eV beschreiben, was dem von reinen BaO-Proben sehr ähnlich ist. Auch weichen die Vorkonstanten mit 136 A/(m^2K^2) und 172 A/(m^2K^2) nur wenig voneinander ab.

Es ist bemerkenswert, daß die Größenordnung, der Konstanten C_0 bei diesen Proben typen relativ gut übereinstimmt. Eine genauere Übereinstimmung ist durch die Verwendung polykristalliner Materialien und der Messung an Atmosphäre nicht zu erwarten. Die Schwankung ist den in den Literatur gefundenen Werten für die Schwankung der Konstante A_0 in der Richardson-Dushman Gleichung bei polykristallinen Materialien ähnlich [Aza62, HW50, HW48]. Es ist daher wahrscheinlich, daß für diese Proben typen ein gleicher Wert für die Konstante C_0 angenommen werden kann und der Emissionsmechanismus damit im Wesentlichen durch die Aktivierungsenergie $E_a(\phi)$ charakterisiert

wird. Im Mittel ergibt sich aus den vorangegangenen Messungen C_0 zu $115 \text{ A/m}^2\text{K}^2$. Es ist anzumerken, daß die gemessenen Ströme nie Sättigungscharakter aufwiesen und auch Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Feldstärken möglich sind. Diese wurden für alle Proben jedoch möglichst identisch gewählt, so daß drastische Variationen des Stroms und der Konstante C_0 um mehr als den Faktor 2 ausgeschlossen werden.

Probentypen mit abweichendem Verhalten

Bei langzeit-betriebenen Sc_2O_3 - und $\text{BaO} - \text{CeO}_2$ -modifizierten Proben werden dagegen abweichende Konstanten gefunden, so daß das Emissionsverhalten hier nicht durch E_a allein charakterisiert ist:

$$\begin{aligned} \text{Sc}_2\text{O}_3 \text{ modifiziert (langzeitbetrieben): } & (0.35) \cdot T^2 \cdot \exp(-3.4 \cdot e/kT) \\ \text{BaO} - \text{CeO}_2 \text{ modifiziert: } & (0.01) \cdot T^2 \cdot \exp(-2.77 \cdot e/kT) \end{aligned}$$

Die langzeitbetriebenen Sc_2O_3 -modifizierten Proben, die ein wesentlich geringeres Emissionsvermögen als kurzzeitig betriebene Sc_2O_3 -Proben zeigen, haben mit 3.4 eV eine im Vergleich sogar um 0.3 eV geringere Austrittsarbeit. Die Vorkonstante C_0 ist mit 0.35 aber über 300 mal geringer, woraus die drastisch kleineren Ströme resultieren.

Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei $\text{BaO} - \text{CeO}_2$ -modifizierten Proben, die in Abschnitt 4.7 mit 2.8 eV die geringste Anregungsenergie E_a aller untersuchten Proben zeigen. Trotzdem werden bei 950°C nur etwa 700 fA gemessen, was sich aus dem geringen Wert der Konstante C_0 von $0.01 \text{ A/m}^2\text{K}^2$ erklärt.

Diese beiden Probentypen geben Hinweis darauf, daß neben der Austrittsarbeit auch die Verhältnisse an der Oberfläche (Grenzschicht Oberfläche-Gas) und die Gaswechselwirkung der emittierten Ladungsträger zwischen den Elektroden den gemessenen Strom drastisch beeinflussen können. Die Vielzahl der Parameter macht eine genaue Diskussion allein auf Basis der Stromgrößen und ohne zusätzliche Analytik unmöglich, so daß in diesem Punkt noch Klärungsbedarf für die Zukunft besteht.

Trotzdem zeigen die vier zuerst beschriebenen Probentypen eine sehr ähnliche Konstante C_0 , was im Folgenden noch genauer diskutiert wird:

Graphische Bestimmung des Verhältnisses von C_0 zu A_0

Für alle Probentypen wurde die Anregungsenergie gemäß Gleichung (24) ermittelt. Beim Gleichsetzen von E_a und ϕ unterscheidet sich diese empirische Gleichung von der Richardson-Dushman Gleichung (2.2.1) lediglich in ihrem Vorfaktor C_0 . Unter der Annahme, daß E_a gleich ϕ ist, folgt dann für das Verhältnis j_{Empi} zu $j_{\text{Richardson}}$ die Beziehung:

$$\frac{j_{\text{Empi}}}{j_{\text{Richardson}}} \stackrel{E_a=\phi}{=} \frac{C_0}{A_0}$$

Das Verhältnis wurde für die bereits beschriebenen Probentypen ausgewertet, indem die zu jeder Probe ermittelte Anregungsenergie E_a in die Richardson-Dushman Gleichung eingesetzt und die sich ergebende Stromgröße mit den experimentell ermittelten Strom ins Verhältnis gesetzt wurde. Abbildung 4.50 veranschaulicht das Ergebnis. Es zeigt sich,

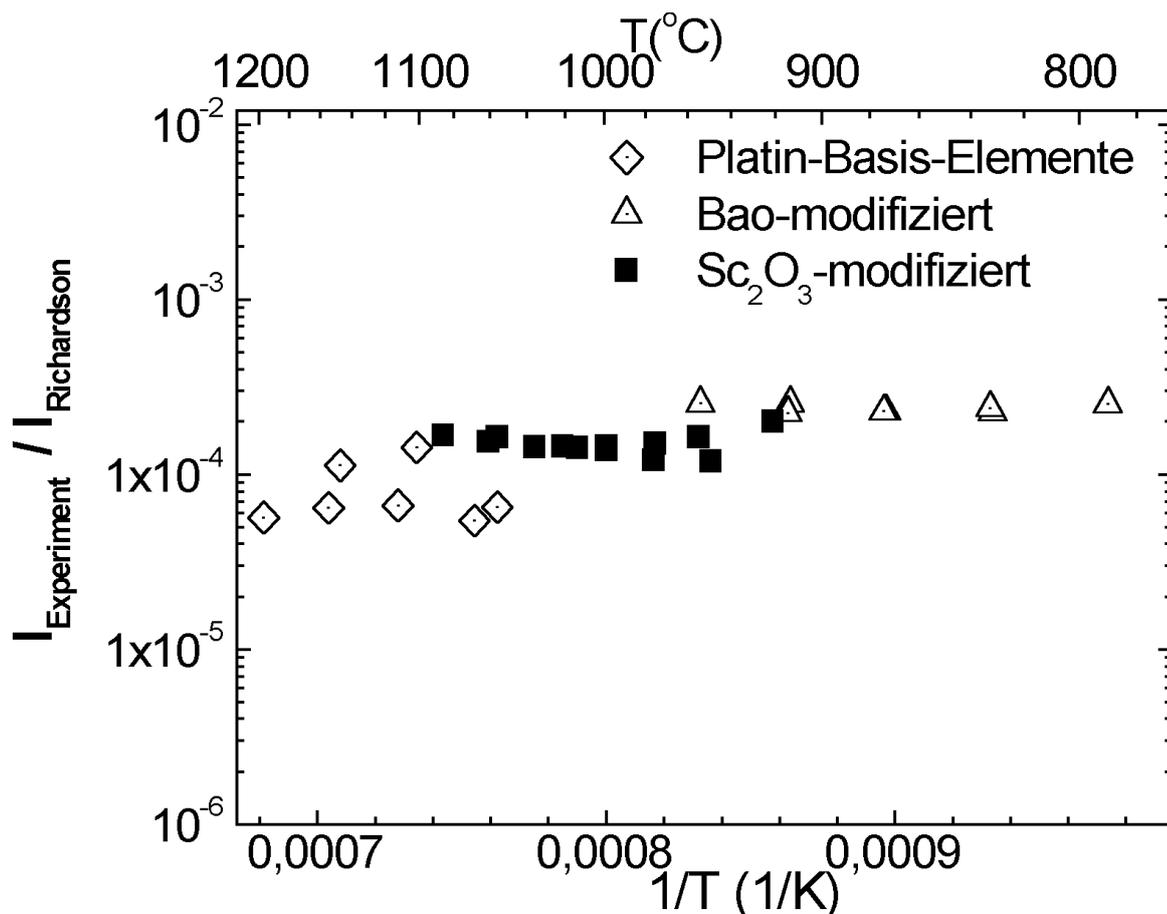


Abbildung 4.50 : Darstellung des Stromverhältnisses nach Gleichung (24) und Gleichung (2.2.1) in Abhängigkeit der Temperatur und des Proben-Typs.

daß das Verhältnis von C_0 zu A_0 für diese Proben-Typen einen nahezu konstanten Wert aufweist. Der ermittelte Verhältnis-Wert von $2 \cdot 10^{-4}$ gilt für den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Die im Vergleich starke Schwankung bei Platin-Basis Elementen ist im Zusammenhang mit deren geringen Emissionsströmen zu sehen.

Zusammenfassend kann für die eben beschriebenen Proben-Typen empirisch ein konstanter Wert C_0 angenommen werden. Die gemessenen Schwankungen erklären sich zwanglos aus der Verwendung polykristalliner Materialien, durch Feldstärkeschwankungen und dem Betrieb an Atmosphäre.

Im Folgenden wird die gemessene Aktivierungsenergie bzw. Austrittsarbeit von Platin-Basis-Elementen kurz näher diskutiert.

Anmerkung zu Platin-Basis Elementen

Aus der Literatur entnimmt man für polykristallines Platin einen mittleren Wert von 5.32 eV für die Austrittsarbeit [Wea77]. Die Bestimmung der thermischen Aktivierungsenergie aus Abbildung 4.2 ergibt $E_a \approx 4.6$ eV. Unter der empirischen Annahme, daß die Aktivierungsenergie gleich der Austrittsarbeit ist, ergibt sich ein geringerer Wert als die an Vakuum gemessene Platin-Austrittsarbeit von 5.32 eV. Der Betrieb an Raumluft, die damit verbundene Adsorbat-Vorbelegung der Oberfläche und daß Nichtvorliegen von

Messung an feuchter Luft (40% r.F.):

Konzentration (ppm)	$\Delta\phi(\text{C}_3\text{H}_8)$	$\Delta\phi(\text{CO})$	$\Delta\phi(\text{CH}_4)$	$\Delta\phi(\text{H}_2)$
5000	143	118	63	283
2000	112	105	33	220
1000	83	80	17	165
500	53	55	0	101

Tabelle 4.3: Tabelle der gasinduzierten Austrittsleistungsänderungen einer BaO-modifizierten Probe als Funktion der Gaskonzentration bei 825°C und einer Saugspannung von -250 V. Alle $\Delta\phi$ -Werte sind in Einheiten von meV angegeben.

Sättigungsströmen, sind mögliche Gründe für die auftretenden Abweichungen. Der im Vergleich zu den anderen Proben erhöhte Wert von E_a (BaO: 3.4 eV, Sc_2O_3 : 3.7 eV) kann aber als direkter Hinweis auf die hohe Austrittsarbeit von Platin-Metallflächen verstanden werden.

4.8.2 Diskussion der Gassensitivitäten

Die Messungen in Abschnitt 4.3.3 weisen für BaO-modifizierte Proben Sensitivitäten auf verschiedene Gase von mehr als 2 nach. Diese Größenordnung kann nach der Diskussion zu den positiven Emissionsströmen in Abschnitt 5.5.2 nicht allein durch gasinduzierte Temperaturänderungen erklärt werden. Vielmehr wird zur Erklärung eine Austrittsleistungsänderung herangezogen. Die Größenordnung der Änderung wird im Folgenden auf Basis von Gleichung 25 ($S = \exp\left(-\frac{\Delta\phi}{kT}\right)$) diskutiert. Zur Auswertung kommen exemplarisch Messungen an BaO und Sc_2O_3 modifizierten Proben.

Austrittsleistungsänderungen bei BaO-modifizierten Proben

Nach Gleichung (25) gilt

$$S = \exp\left(-\frac{\Delta\phi}{kT}\right)$$

so daß aus den gemessenen Sensitivitäten auf die zugehörige Austrittsleistungsänderung geschlossen werden kann:

$$\Delta\phi = -k \cdot T \cdot \ln(S) \quad (29)$$

Am Beispiel der formierten BaO-Probe aus Abbildung 4.14 ($T=825^\circ\text{C}$, $U_s=-250\text{V}$) wurden aus den Sensitivitätswerten in Abbildung 4.15 die zugehörigen $\Delta\phi$ Werte nach Gleichung (29) ermittelt und in Tabelle (4.3) eingetragen: Es zeigen sich typische Änderungen von bis zu 285 meV auf 5000 ppm Gas. Dabei hat Wasserstoff den größten Einfluß.

In allen Messungen wurde $\Delta\Phi$ als eine monoton mit der Gaskonzentration ansteigende Funktion gefunden. Es stellt sich die Frage, wie genau $\Delta\phi$ vom Partialdruck des angebotenen Gases abhängt. Nach Abschnitt (2.1.3) kann die Langmuir-Isotherme oft zur Beschreibung der experimentell gefundenen Abhängigkeit herangezogen werden. Ein Fit der $\Delta\phi(\text{Gas})$ -Charakteristik mit einer Langmuir-Isotherme zeigt in Abbildung 4.51 eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Bei den BaO-modifizierten

Proben konnte bei allen untersuchten Temperaturen und Gasen eine Beschreibung der $\Delta\phi(\text{Gas})$ Charakteristik über die Langmuir-Isotherme hergestellt werden.

Austrittsarbeitsänderungen bei Sc_2O_3 -modifizierten Proben

Für eine formierte Sc_2O_3 -Probe wurden analog zum vorherigen Abschnitt die Sensitivitätswerte aus Abbildung 4.26 und 4.25 (Seite 79) in $\Delta\phi$ Werte nach Gleichung 29 transformiert. Die experimentellen Daten sind aus Abbildung 4.26 (Seite 79, $T=1150^\circ\text{C}$, $U_s=-250\text{V}$) zu entnehmen. Ein Fit der $\Delta\phi(\text{Gas})$ -Charakteristik mit einer Langmuir-Isotherme ergibt in Abbildung 4.52 (links) eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Auffällig ist die bei Kohlenmonoxid-Angebot nahezu lineare Austrittsarbeitsänderung in Abhängigkeit des Gas-Partialdrucks. Das kann als Grenzfall der Langmuir-Isothermen bei kleinen Belegungen interpretiert werden. Nach Abschnitt 2.1.3 zeigt diese dann eine lineare Partialdruckabhängigkeit. Diesen Grenzfall bezeichnet man als Henry-Isotherme (vgl. Gleichung (8)).

Aus den experimentellen Daten einer zweiten Probe in Abbildung 4.25 (Seite 79) sind ebenfalls $\Delta\phi(\text{Gas})$ -Charakteristiken abgeleitet worden ($T=1100^\circ\text{C}$, $U_s=-250\text{V}$). Die Darstellung in Abbildung 4.52 (rechts) zeigt die angepaßten Langmuir-Isothermen, die auch hier eine gute Beschreibung des $\Delta\phi(\text{Gas})$ Zusammenhangs liefern.

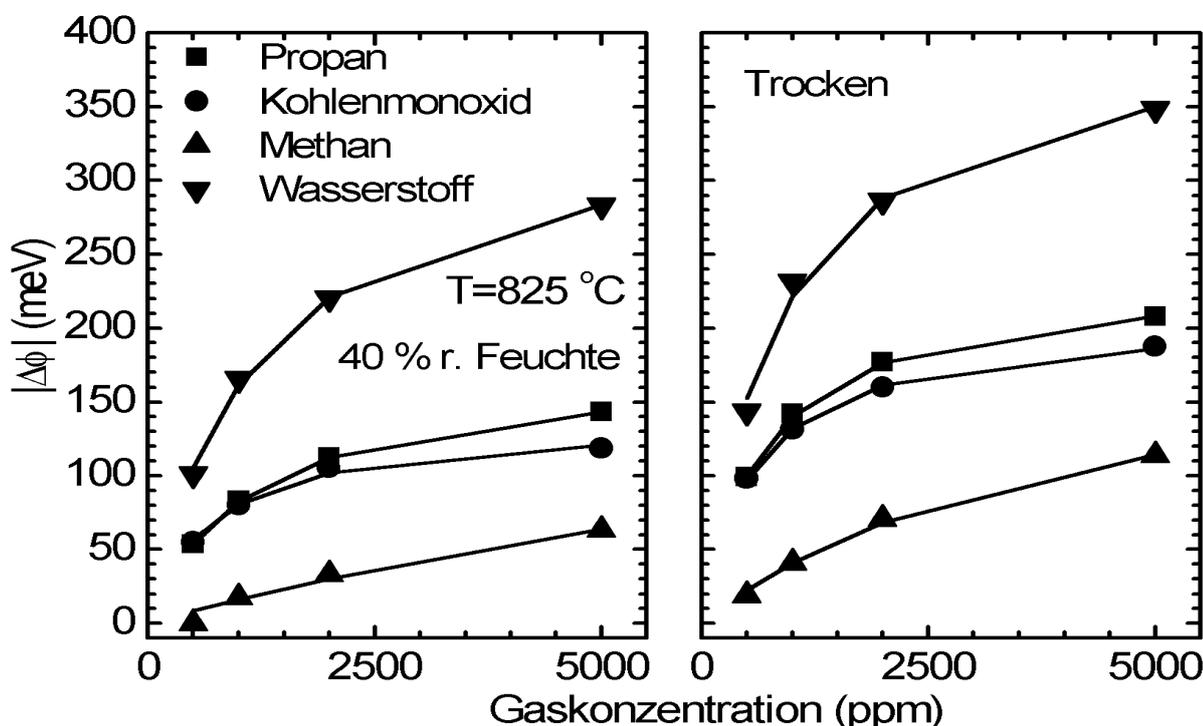


Abbildung 4.51 : Auftragung der berechneten, absoluten Austrittsarbeitsänderung einer BaO -modifizierten Probe in Abhängigkeit von Gaskonzentration und Feuchte bei 825°C . Die durchgezogenen Linien stellen den Fit gemäß einer Langmuir-Isotherme dar.

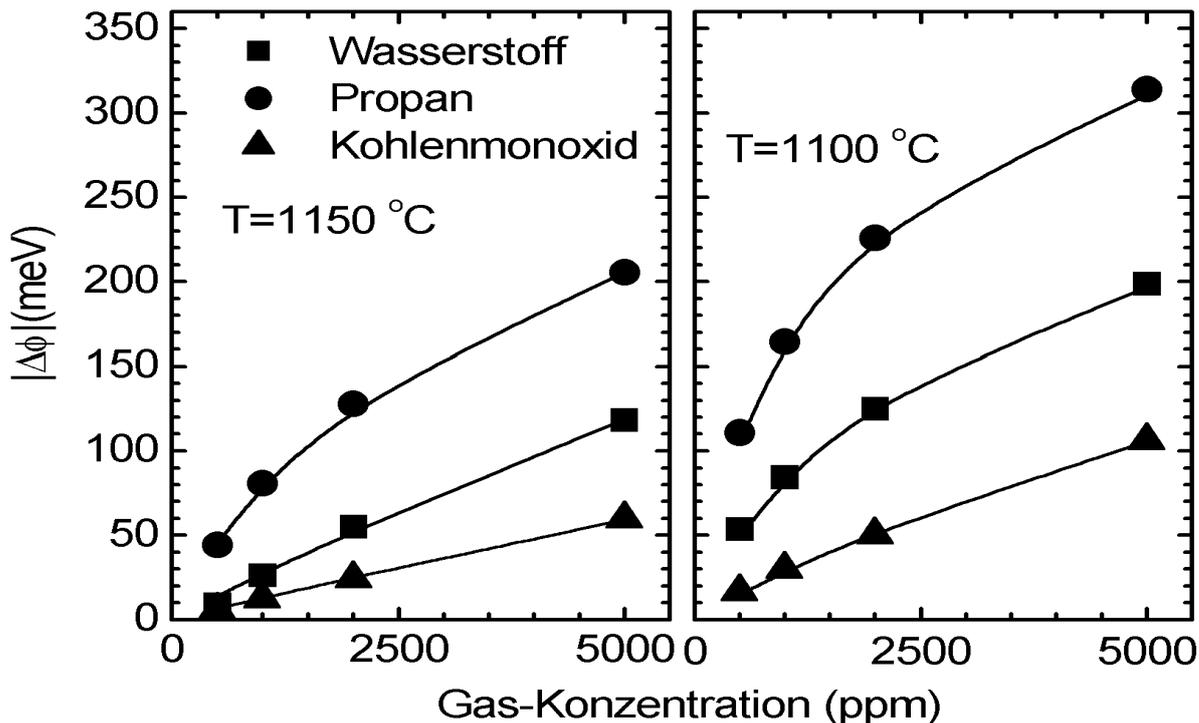


Abbildung 4.52 : Auftragung der berechneten, absoluten Austrittsenergieänderung von zwei Sc_2O_3 -modifizierten Proben in Abhängigkeit der Gaskonzentration. Die durchgezogenen Linien stellen einen Fit gemäß der Langmuir-Isotherme dar.

4.8.3 Diskussion der Strom-Spannungskennlinien

Dieser Abschnitt diskutiert kurz die Wechselwirkung der emittierten negativen Ladungsträger mit Molekülen und Atomen der Umgebungsluft. Die Aussagen gelten prinzipiell auch für das Verhalten negativer Ladungsträger. Grundlage dieses Abschnitts sind die aufgenommenen $I(U_s)$ Proben-Charakteristika und die Messungen zum Einfluß von Sauerstoff in Abschnitt 4.6.7 auf Seite 92.

Ladungsträgerbewegung im Gasraum

Nach der Theorie in Kapitel 2.4 unterliegen Elektronen und Ionen der Wechselwirkung mit den umgebenden Gasmolekülen. Elastische Stoß- und inelastische Anregungs- und Attachment-Prozesse hemmen die freie Bewegung.

Die Strom-Spannungscharakteristik wird von der Trägerdichte und der Beweglichkeit beeinflusst. Sind Trägerdichte und Beweglichkeit konstant, so sollte die $I(U)$ -Charakteristik einen linearen Verlauf zeigen. In Abbildung 4.53 sind $I(U)$ Kennlinien einer BaO -modifizierten Probe bei 830°C und 880°C in linearer Darstellung gezeigt. Daraus kann man für Saugspannungen unter -75 V eine lineare Charakteristik entnehmen. Das entspricht einer Feldstärke von 75 V/mm . Oberhalb davon nimmt der Strom geringer zu. Trotz der geringeren Zunahme kam es bei keinem Probentyp zu einer Stromsättigung, es wurden also nicht alle pro Sekunde entstehenden Ladungsträger zur Kollektorelektrode gesaugt. Diese Abweichung gilt für alle untersuchten Probentypen, der genaue Spannungswert aber variiert.

Die gesamte $I(U)$ Charakteristik im Bereich von 0 bis -250 V kann nach Abschnitt 4.3.2 durch einen empirischen Fit der Form $i \sim |U_s|^x$ beschrieben werden. Die Konstante x ist dabei immer kleiner als 1 und liegt im Bereich um 0.7. Mögliche Abweichungen ergeben sich aus

- inelastischen Prozessen (Elektronen-Anlagerung, Anregung etc.)
- feldinduzierten Änderungen der Austrittsarbeit

Feldinhomogenitäten werden dabei aufgrund des Verhältnisses aus Abstand und Elektrodenfläche von $\leq 1/5$ vernachlässigt.

Der zweite Punkt bezieht sich nicht nur auf den in Abschnitt 2.2.2 (Seite 19) beschriebenen Schottky-Effekt. Die Auswertung der Kennlinien zeigt, daß die nach Schottky zu erwarteten Zunahmen viel geringer als die experimentell gefundenen sind. Dabei ist aber zu beachten, daß der Schottky-Effekt oft durch sekundäre Einflüsse überdeckt wird. Dazu zählen z.B. feldmodulierte, austrittsarbeitserniedrigende Oberflächenschichten[DM45]. Mangels geeigneter Analytik konnte dieser Punkt nicht näher untersucht werden.

Der nächste Abschnitt diskutiert den inelastischen Prozess der Elektronenanlagerung und den Einfluß von Sauerstoff hierauf.

Der Einfluß von Sauerstoff

Nach Kapitel 2 besitzen vor allem elektronegative Gase wie der Sauerstoff eine starke Tendenz zum Anlagern von Elektronen. Bei Betrieb der Proben an Atmosphäre ist daher davon auszugehen, daß die an der Emissionselektrode entstandenen Elektronen sich an Sauerstoff-Moleküle anlagern und so negative O_2^- Ionen entstehen. Deren Beweglichkeit ist im Vergleich zu den Elektronen typischerweise um den Faktor 1000 geringer[TA85, Tam98, Eng55]. Die Bildung von O^- Ionen kann aufgrund des Atmosphärendrucks von 10^5 Pa vernachlässigt werden, da die auf einer mittleren freien Weglänge aufgenommene Energie von weniger als 0.5 eV nicht für eine Dissoziation ausreicht.

Es stellt sich daher die Frage, ob durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks in der Luft merkliche Stromänderungen bewirkt werden können. Um sekundäre Ionenproduktionsmechanismen auszuschließen, wurde in diesem Fall Argon als Trägergas gewählt, denn die Edelgase zeigen im Vergleich zu polaren Gasen keine Neigung zur Elektronenanlagerung[DM45].

Die Basis der folgenden Diskussion ist Abbildung 4.43, in der eine $Sc_2O_3 - BaO$ -modifizierte Probe bei $940^\circ C$ einmal in reinem Argon und einmal in Argon mit 20% Sauerstoff vermessen wurde. Im Wechsel mit feuchter synthetischer Luft sind für jeweils 20 Minuten 5000 ppm Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff appliziert worden.

Es zeigt sich überraschend, daß zwischen der Messung mit Sauerstoff und der ohne kein Unterschied besteht. Der Fluß des Sauerstoffs wurde während der Messung explizit überwacht.

Aus der Messung kann nicht geschlossen werden, daß die Elektronen ohne Anlagerung frei durch das Gas wandern. Eine Sauerstoff-Partialdruck von Null kann mit dem verwendeten Gasmeßplatz nicht erreicht werden, so daß Verunreinigungen im ppb-ppm Bereich

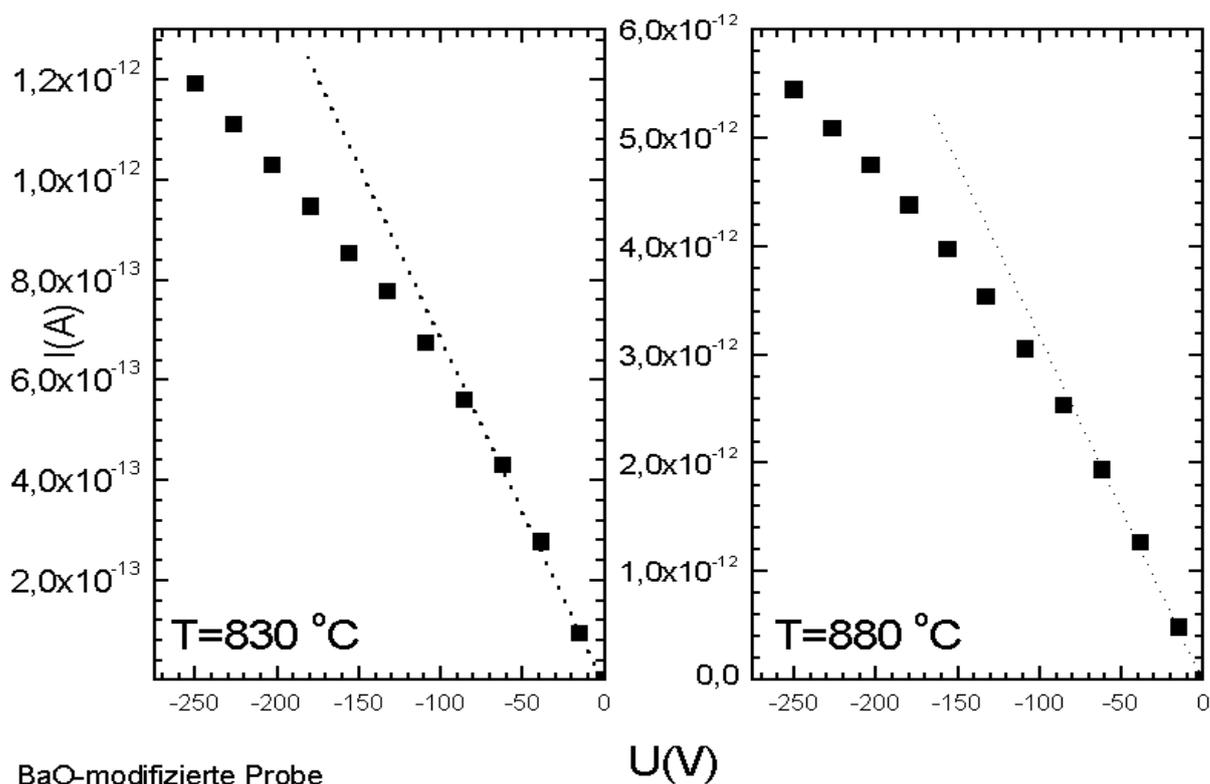


Abbildung 4.53 : Lineare Darstellung des absoluten Stroms einer BaO-modifizierten Probe bei 830°C und 880°C . Bis zu einer Saugspannung von etwa -75 V zeigt der Strom eine lineare Abhängigkeit. Der Elektrodenabstand betrug 1 mm.

möglich sind. Aufgrund der sehr geringen Stromdichten von typisch nur 10^{-6} A/m^2 sind Verunreinigungen von ppm bis ppb bereits ausreichend, um quasi keine freien Elektronen mehr vorliegen zu lassen. Setzt man eine typische Beweglichkeit μ von $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an, dann gilt nach $j = e \cdot n \cdot \mu$ für die Trägerdichte $n \approx 7 \cdot 10^{15}$.

Die Teilchendichte bei Normalbedingungen liegt bei etwa 10^{25} pro m^3 und die Stoßfrequenz bei Normaldruck bei einigen 10^9 Stößen pro Sekunde[Ger95], so daß ein Elektron pro Sekunde etwa 100-1000 Mal mit einem Sauerstoff-Atom stößt. Damit sind selbst Verunreinigungen im ppb-ppm Bereich zur Bildung von Sauerstoffionen merklich. Dieser starke Einfluß von Verunreinigungen ist bereits in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts erkannt worden[DM45].

Daher kann mit dieser Messung nicht eindeutig entschieden werden, ob anwesender Sauerstoff zu einer merklichen Bildung von O_2^- Ionen führt. Als experimentelles Ergebnis ist aber festzuhalten, daß der Sauerstoff im Bereich von einigen ppm bis zu Prozent keinen drastischen Einfluß auf den Emissionsstrom nimmt.

Zusammenfassung

Zusammenfassend zeigen die in dieser Arbeit untersuchten Proben einen signifikant gasabhängigen Emissionsstrom, der bei der Applikation typischer ppm-Konzentrationen

um Größenordnungen variieren kann. Das sehr gassensitive Verhalten thermischer Emissionsströme an Raumluft konnte damit nach Kenntnis des Autors erstmals nachgewiesen werden. Die erhaltenen Austrittsarbeitsänderungen von bis zu 500 meV korrespondieren mit typischen Angaben aus der Theorie [GEFW96].

5 Untersuchung der positiven Emissionsströme

Dieses Kapitel beschreibt in Analogie zu Kapitel 4 die Untersuchung verschiedener Probenotypen mit positiven Saugspannungen. Dadurch werden die thermisch von der Probenoberfläche emittierten positiven Ladungsträger erfaßt.

Im Detail lassen sich die Messungen in elektrische und gassensitive einteilen. Die elektrischen Eigenschaften der Probenotypen sind durch $I(T)$ und $I(U_s)$ Kennlinien erfaßt, während die gassensitiven Eigenschaften durch $I(\text{Gas}(T))$ Messungen beschrieben werden. Damit kann beurteilt werden, ob eine Änderung der Gasatmosphäre merklichen Einfluß auf den emittierten Strom hat.

Die folgenden Probenotypen wurden näher untersucht:

- Platin-Basis Elemente
- BaO modifizierte Basis-Elemente
- Sc_2O_3 modifizierte Basis-Elemente

Im Falle der Platin-Basis Elemente wurden zusätzliche Untersuchungen zur Art der Ladungsträger mit Hilfe der Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS) durchgeführt.

5.1 Emission von einer Pt-Oberfläche

Platin-Basis Elemente sind das Ausgangsmaterial für weitergehende Modifikationen, um effektiv emittierende und gassensitive Proben zu erhalten. Um den Einfluß der Oberflächenmodifikation beurteilen zu können, ist zuerst die Charakterisierung der emissiven und gassensitiven Eigenschaften der Basis-Elemente bei positiven Saugspannungen erforderlich.

5.1.1 I(T) Charakteristik an Luft

Um zu klären, ob positive Spannungen in Kombination mit Temperaturen von bis zu 1000°C zu nachweisbaren Strömen führen, wurde ein Basis-Element im Abstand von 1 mm vor der Gegenelektrode plaziert und eine Saugspannung von +50 V angelegt. Anschließend wurde die Temperatur schrittweise im Bereich von Raumtemperatur bis 850°C variiert und parallel dazu der Emissionsstrom gemessen. Jede eingestellte Heizspannung wurde für mindestens 2 Minuten gehalten, um eine stabile Endtemperatur zu gewährleisten. Die Konstanz wurde durch das Erreichen eines stabilen Heizstroms überwacht. Nach Ablesen

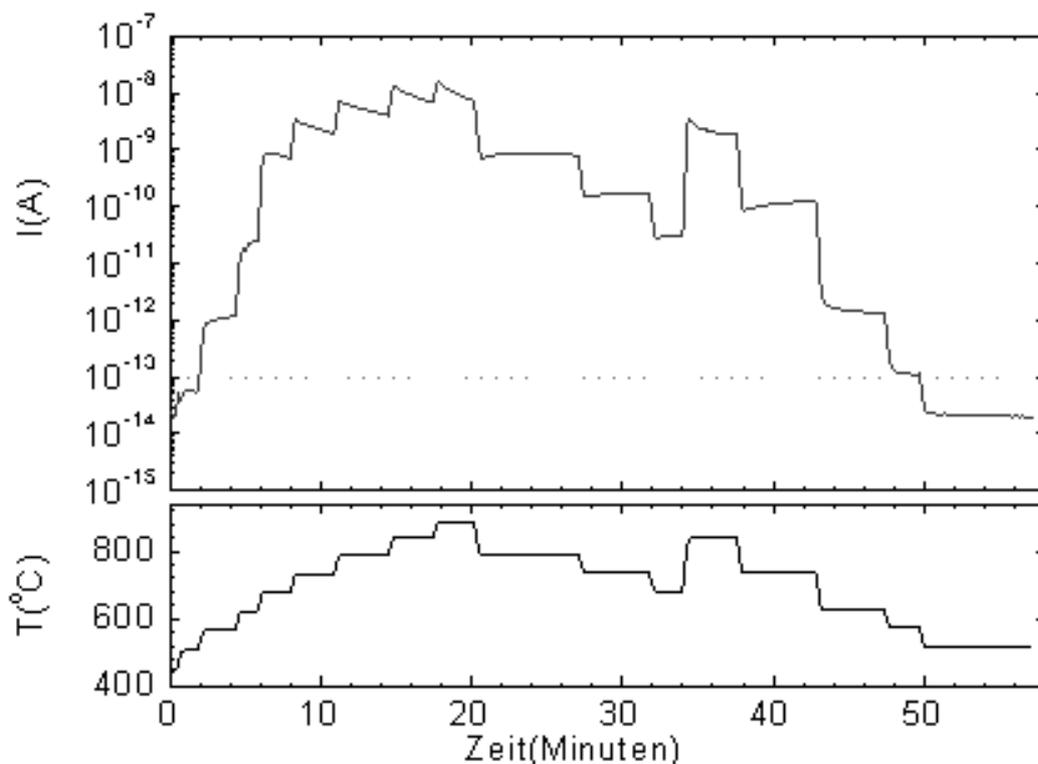


Abbildung 5.1 : Zeitverlauf des Emissionsstroms und der Temperatur eines Platin-Basis Elements bei zeitlich variiertem Temperatur (450-900°C). Die Saugspannung betrug +50 V.

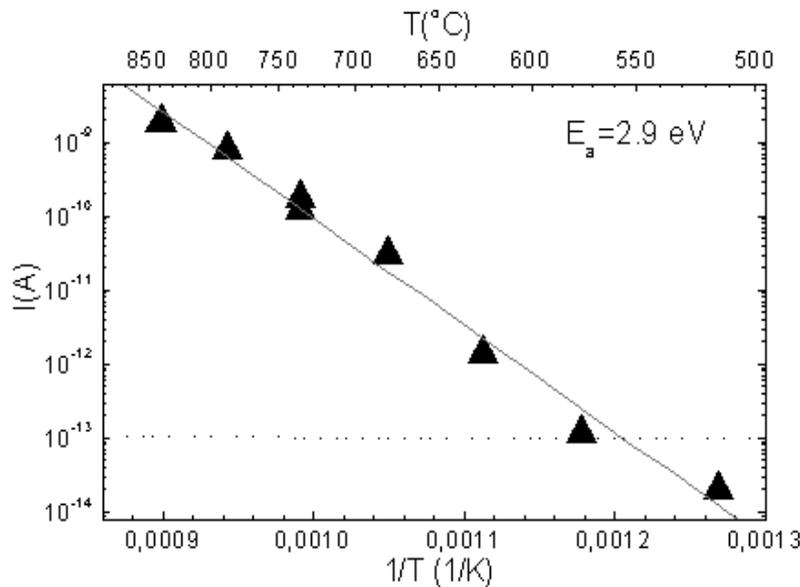


Abbildung 5.2 : Arrhenius-Plot des positiven Emissionsstroms einer Platin-Basis Probe zwischen 500°C und 850°C bei einer Saugspannung von 50 V.

des jeweiligen Emissionsstroms wurde die Temperatur schrittweise variiert, so daß sich in der Zeit ein treppenartiges Profil von Temperatur und Emissionsstrom ergibt. Abbildung 5.1 veranschaulicht das Ergebnis der Messung. Der untere Abbildungsteil gibt die aus dem Heizerwiderstand ermittelte Temperatur wieder, dabei ist deutlich ein Treppenprofil zu erkennen. Der obere Abschnitt zeigt den Emissionsstrom als Funktion der Zeit.

Das dargestellte Verhalten ist charakteristisch für Platin-Basis Elemente und wurde an mehreren Proben reproduziert. Die gemeinsamen Eigenschaften in der Übersicht:

- Es ist bei konstanter Temperatur und Saugspannung kein in der Zeit stabiler Strom festzustellen. Die kontinuierliche Abnahme ist auch in Untersuchungszeiträumen von Stunden feststellbar.
- Nach einer Temperaturerhöhung tritt eine Stromabnahme ein, obwohl die Temperatur konstant bleibt. Typische in dieser Messung ermittelte Werte sind Abnahmen auf 50 % in 60 Sekunden nach Erreichen einer konstanten, neuen Temperatur. Diese Abnahme ist eine Funktion der vorliegenden Oberflächenkonfiguration, die wiederum von der Vorgeschichte abhängt.
- bei einer Temperaturniedrigung erfolgt meist eine kurzzeitige Stromzunahme, die aber langfristig ($t \geq 5$ min) in eine Abnahme übergeht.
- Bei Temperaturen unter 500°C konnten keine Emissionsströme über 100 fA nachgewiesen werden.

Anregungsenergie

Zur Ermittlung der thermischen Aktivierungsenergie des emittierten Stroms wurde er 2 Minuten nach Erreichen der Zieltemperatur in Abbildung 5.1 gemessen. Daraus ergibt sich der Arrhenius-Plot in Abbildung 5.2, der dem Emissionsstrom gemäß $i \sim \exp(-E_a/kT)$ eine Anregungsenergie von 2.9 ± 0.13 eV zuordnet.

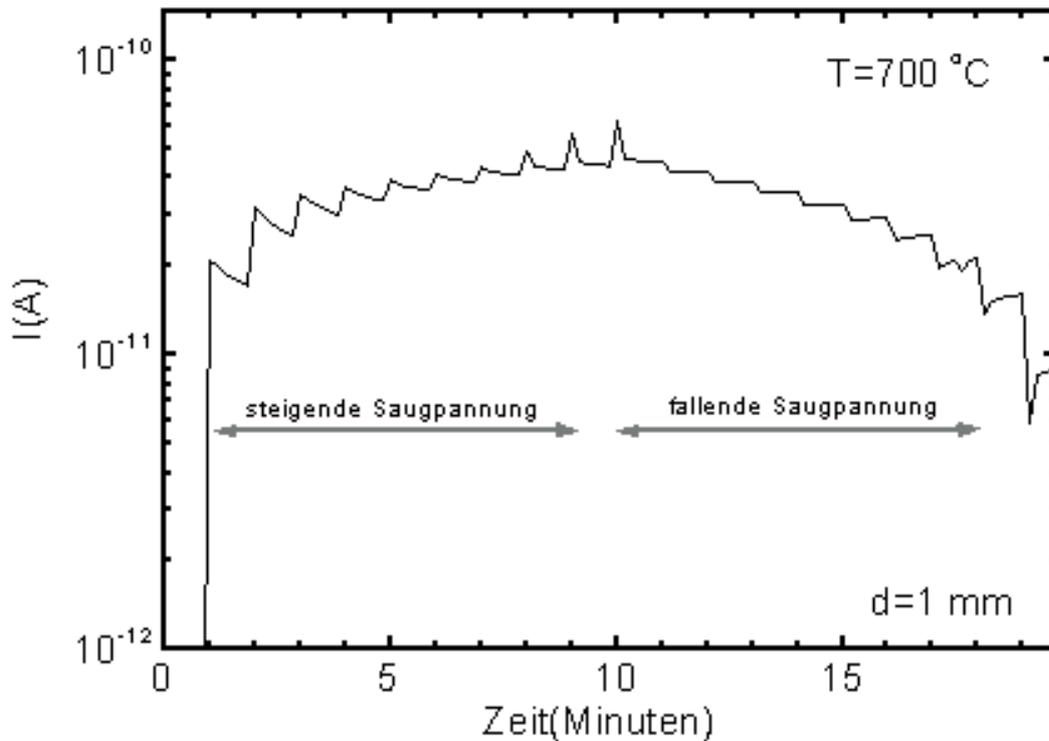


Abbildung 5.3 : Zeitverlauf des positiven Emissionsstroms einer Platin-Basis Probe bei zeitlich variierter Saugspannung U_s und einer Temperatur von 700°C

5.1.2 I(U) Charakteristik an Luft

Um den Emissionsstrom in Abhängigkeit der positiven Saugspannung zu charakterisieren, wurde eine Probe im Abstand von 1 mm vor der Gegenelektrode plaziert und auf eine Temperatur von 700°C gebracht. Die Saugspannung wurde anschließend von Null beginnend alle 60 Sekunden um 15 V erhöht. Das wurde bis zu einer Spannung von 150 V durchgeführt. Danach wurde sie in Schritten von 15 V abgesenkt. Den Zeitverlauf der Messung zeigt Abbildung 5.3. Ähnlich wie im Temperatur-Zeitverlauf ist der Strom während der Perioden konstanter Spannung (60 s) nicht konstant. Nach dem Erreichen der nächsthöheren Saugspannung, bleibt er nur kurze Zeit konstant und fällt dann mit der Zeit ab. Eine Spannungsverringering führt dagegen zu meist konstanten Strömen oder zu geringen kurzfristigen Zunahmen (Minutenbereich). Langfristig ist aber immer eine Abnahme zu beobachten.

Das Verhalten kann nicht durch kapazitiv induzierte Ströme bei Änderung der Saugspannung erklärt werden, da diese nur im Bereich einiger hundert fA auftreten und innerhalb von 20 Sekunden abklingen. Dieses schnelle Abklingen wird um den Zeitpunkt $t=9$ Minuten in Abbildung 5.3 deutlich (dort wurde die Saugspannung variiert). Die aus der Abbildung ermittelte I(U) Kennlinie zeigt eine deutliche, durch instabile Ströme verursachte, Hysterese. Die Rückrichtung (Spannungsverminderung) weist geringere Ströme

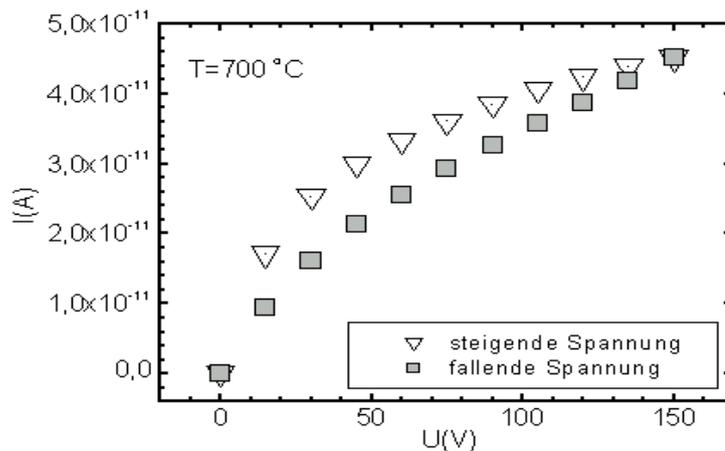


Abbildung 5.4 : $I(U)$ Verlauf des positiven Emissionsstroms einer Platin-Basis Probe bei 700°C und nach jeweils 60 s variiertes Saugspannung U_s .

als die Hinrichtung auf. Ein lineares Strom-Spannungsverhalten liegt im Spannungsfenster von +5 bis +150 V nicht vor.

5.1.3 $I(\text{Gas})$ Charakteristik an Luft

Um eine Gassensitivität des Emissionsstroms bei positiven Saugspannungen U_s zu charakterisieren, wurde eine Probe im Abstand von 1 mm vor der Kollektorelektrode platziert und eine Spannung von +30 V appliziert. Nach Erreichen der Starttemperatur von 650°C wurden verschiedene reduzierende Gase in synthetischer feuchter Luft (40 % r.F.) im Wechsel mit alleiniger feuchter Luft angeboten. Die Segmentlänge betrug jeweils 15 Minuten. Nach Applikation aller Gase wurde die Temperatur um 50°C erhöht und das Gasprogramm erneut durchlaufen. Dieser Vorgang wurde bis zu einer Temperatur von 930°C wiederholt. Die angebotenen Gase bzw. Trägergasänderungen in ihrer Reihenfolge waren:

Gas	Konzentration
Wasserstoff H_2	3000 ppm
Kohlenmonoxid CO	5000 ppm
Propan C_3H_8	1000 ppm
Feuchtevariation nur Stickstoff	auf 15 % Sauerstoffwegnahme (15% r.F.)
Feuchtevariation (in Stickstoff)	auf 40 % r.F.

Abbildung 5.5 zeigt das Ergebnis der Messung. Im unteren Bildteil ist das treppenartige Temperaturprofil gut zu erkennen. Auffällig ist der wie in den beiden vorherigen Abschnitten während der Messung stark abfallende Strom.

Eine Gassensitivität wird nur in geringem Umfang festgestellt, die Stromänderungen liegen lediglich im Prozentbereich ($\leq 50\%$). Diese geringen Werte wurden im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 650°C bis 930°C gefunden.

Einen genaueren Überblick gibt die Ausschnittsdarstellung in Abbildung 5.6 bei 700°C . Die gestrichelten vertikalen Linien zeigen die Segmentwechsel an. Im unteren Bildteil sind

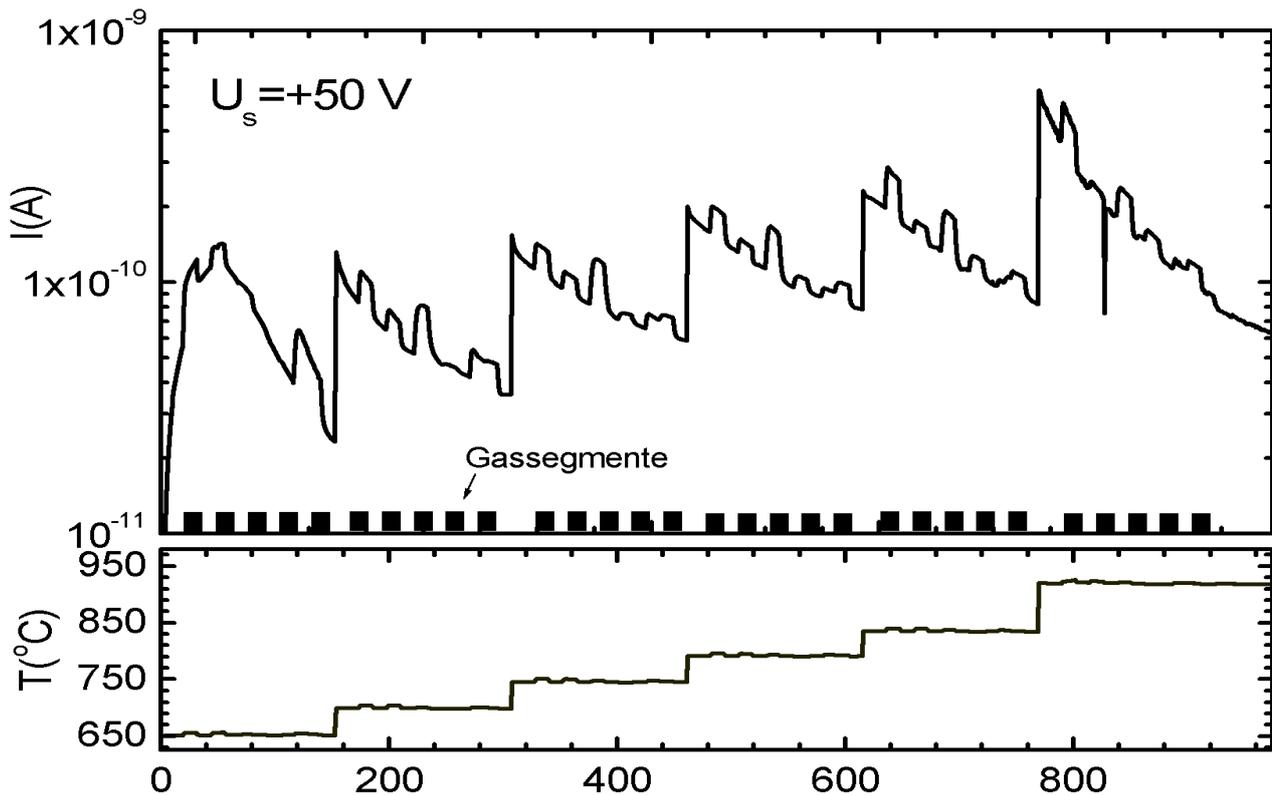


Abbildung 5.5 : Zeitverlauf von Emissionsstrom und Temperatur einer Platin-Basis-Probe bei Applikation verschiedener reduzierender Gase in feuchter synthetischer Luft (40% r.F.) ($T=650-930^\circ\text{C}$, $U_s=+30 \text{ V}$).

die Temperaturänderungen aufgrund von Oxidationswärme und Wärmeleitfähigkeitsänderungen der Umgebung gut zu erkennen. So erhöht sich die Temperatur bei Applikation von 5000 H_2 um etwa 5 Kelvin.

Die Instabilität des Stroms ist deutlich zu erkennen.. Nach 150 Minuten ist er auf circa $1/3$ seines ursprünglichen Werts gefallen. Dieses Verhalten ist typisch für Emissionsströme bei positiven Saugspannungen. Auch das gering gassensitive Verhalten wurde an 5 Proben reproduziert.

Betrieb mit Temperaturregelung

Um den Einfluß gasinduzierter Temperaturschwankungen auf den Emissionsstrom zu minimieren und diese damit möglicherweise als Verursacher der Gassensitivität zu identifizieren, wurde der Heizungswiderstand einer Probe auf einen konstanten Wert geregelt. Das entspricht einer Regelung auf konstante Temperatur. Der Elektrodenabstand betrug 1 mm, die Saugspannung $U_s=+30 \text{ V}$. Die geregelte Temperatur ist der Abbildung 5.7 im unteren Bereich gut zu entnehmen: bis auf Schwankungen von etwa $\pm 2^\circ\text{C}$ bleibt die Temperatur bei Gasexposition konstant. Im Verlauf der Messung ($T \approx 830^\circ\text{C}$) sind verschiedene reduzierende Gase im Wechsel mit synthetischer Luft appliziert worden. Die Gase und ihre Konzentration sind in der Abbildung vermerkt. Als Ergebnis ist festzustellen:

- Die Basislinie ist wie bei den Messungen zuvor nicht stabil, nach 950 Minuten ist der Strom auf 22 % seines Werts zu Beginn der Messung abgefallen.
- Trotz der konstanten Temperatur (± 2 K) kommt es bei der Applikation von Gasen zu Emissionsstromänderungen.
- Die Regelungungenauigkeiten von etwa 2 K schlagen sich nicht in der Form des Proben-Antwortsignals nieder, es folgt weiterhin der Form des Gaskonzentrationsprofils.

Zur Diskussion der Ergebnisse sei auf Abschnitt 5.5.1 verwiesen.

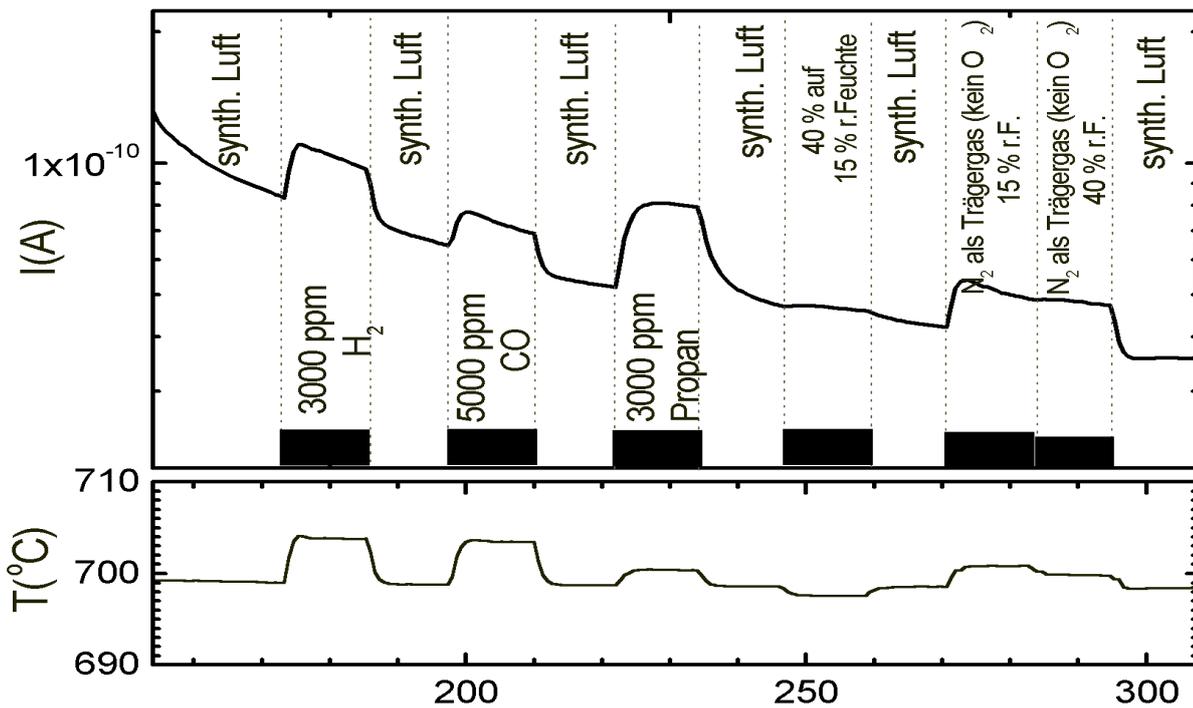


Abbildung 5.6 : Vergrößerte Ansicht des Strom-Zeitverlaufs einer Platin-Basis Probe bei 700°C und zeitweilig variiertes Gasatmosphäre.

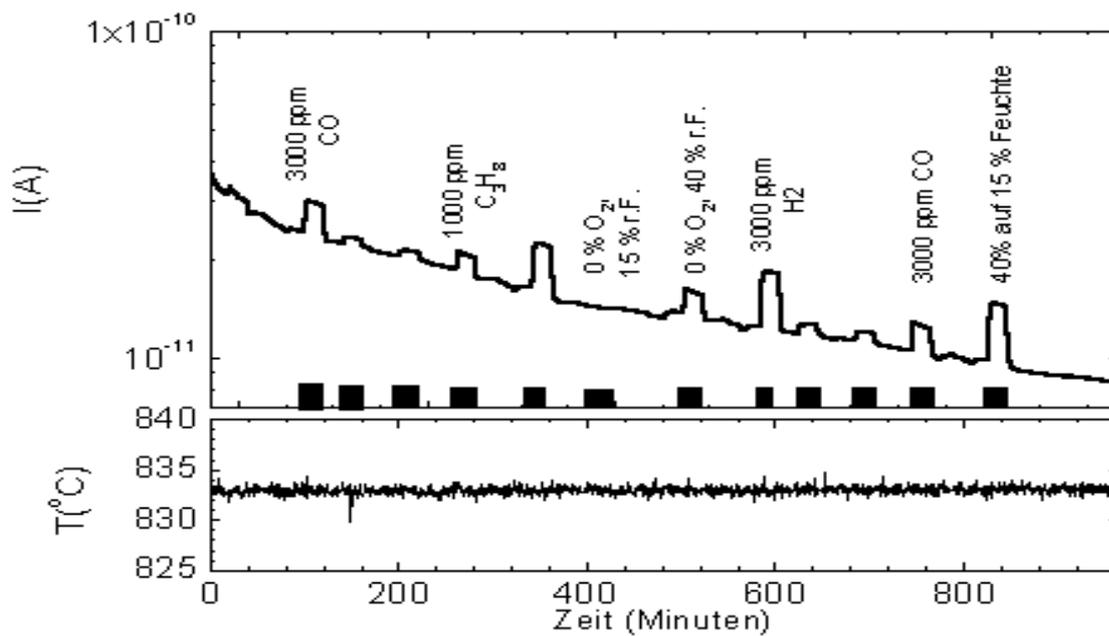


Abbildung 5.7 : Zeitverlauf von Emissionsstrom und Temperatur einer temperaturgeregelten Platin-Basis Probe bei Applikation verschiedener reduzierender Gase in feuchter synthetischer Luft (40% r.F.) $T \approx 833^\circ\text{C}$. $U_s = +30\text{ V}$.

5.2 Emission von einer BaO modifizierten Oberfläche

In Abschnitt 4.3 wird BaO als geeignetes Material zur Erzielung hoher Emissionsströme bei negativen Saugspannungen ermittelt. Der vorliegende Abschnitt beschreibt das Verhalten beim Anlegen von positiven Saugspannungen.

5.2.1 I(T) Charakteristik an Luft

Zur Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms von BaO-modifizierten Elementen, wurde eine Probe im Abstand von 1 mm vor der Gegenelektrode plaziert und eine Saugspannung von +50 V angelegt. Dann wurde die Temperatur schrittweise von 850°C bis auf 1020°C erhöht und parallel der Emissionsstrom ermittelt. Die jeweilige Temperatur wurde für mindestens 2 Minuten gehalten und auf eine Temperaturkonstanz von $\pm 1\text{K}$ geachtet. Durch sequentielle Variation ergibt sich ein Treppenprofil der Temperatur. Abbildung 5.8 veranschaulicht das Ergebnis der Messung.

Der Strom ist innerhalb des untersuchten Zeitfensters konstant. Ein starkes Abfallen wie bei Basis-Elementen in Abschnitt 5.1 und Sc_2O_3 -modifizierten Proben in Abschnitt 5.3 ist nicht festzustellen.

Arrhenius-Plot

Die Größe des Stroms vor einer Temperaturänderung wurde in einen Arrhenius-Plot (Abbildung 5.9) übertragen. Zusätzlich ist zum Vergleich die I(T)-Charakteristik zweier Platin-Basis Elemente dargestellt, die unmittelbar zuvor vermessen wurden.

Im Vergleich zu den Pt-Basis-Elementen ist ein abweichendes Verhalten feststellbar. Erst bei Temperaturen über 870°C ist ein Strom oberhalb von 100 fA nachzuweisen. Selbst die Erhöhung auf 1020°C bewirkt nur maximal 1 pA. Der Strom ist daher gegenüber Platin-Basis Elementen um nahezu 4 Dekaden erniedrigt. Die Ermittlung der thermischen Anregungsenergien gemäß $i \sim \exp(-E_a/kT)$ ergibt:

Barium-Oxid modifiziert	2.2 eV
Pt-Basis-Elemente	2.9 eV

Der Wert für die beiden Basis-Elemente ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Probe aus Abschnitt 5.1.1. Es wurden nur Datenpunkte bis 900°C berücksichtigt. Die massive Reduktion des positiven Emissionsstroms durch Barium-Oxid modifizierte Elemente wurde an 4 Proben verifiziert.

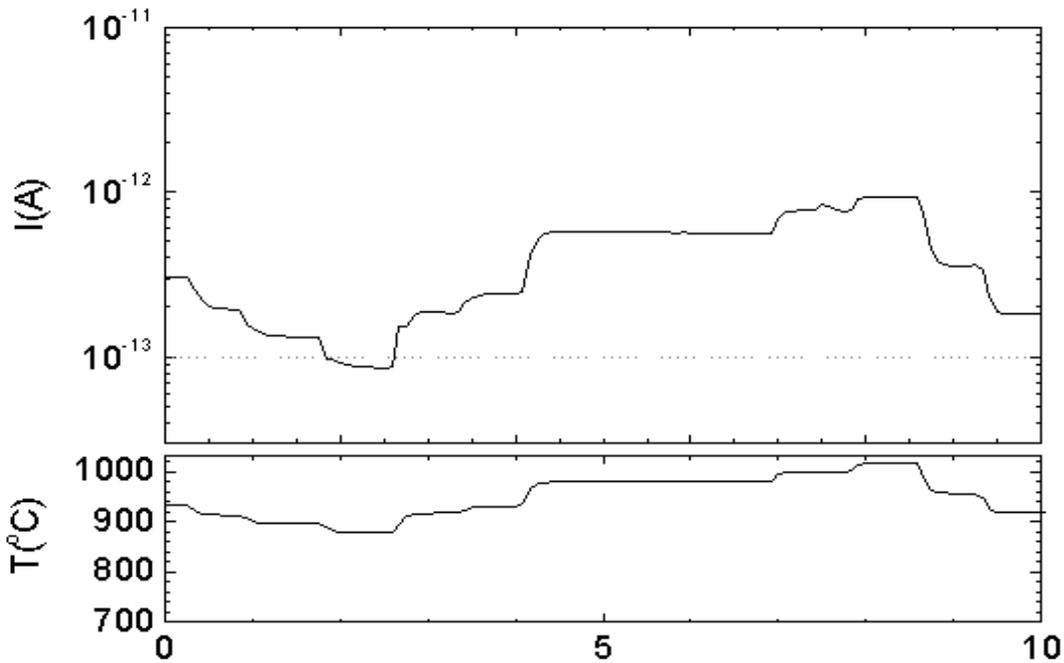


Abbildung 5.8 : Zeitverlauf von Temperatur und positivem Emissionsstrom einer BaO-modifizierten Probe bei zeitlich variiertem Temperatur im Bereich von 850 bis 1020°C . Die Saugspannung betrug +50 V.

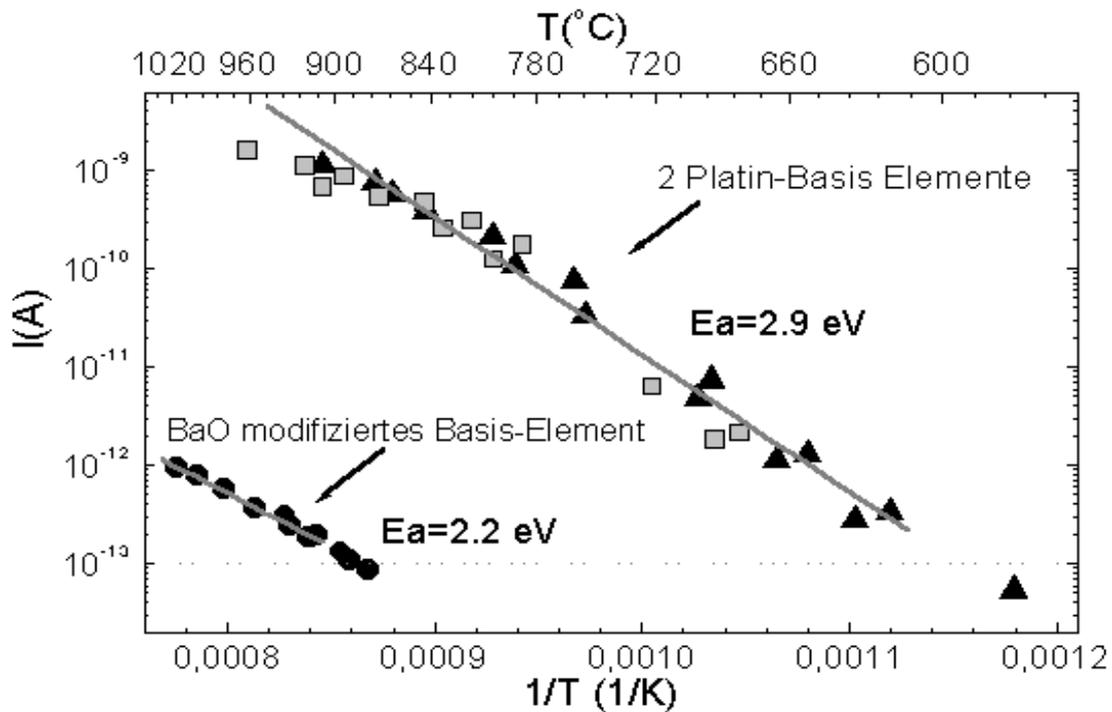


Abbildung 5.9 : Arrhenius-Plot des positiven Emissionsstroms zweier Platin-Basis-Elemente und einer BaO modifizierten Probe zwischen 550°C und 1050°C ($U_s = +50$ V).

5.3 Emission von einer Sc_2O_3 modifizierten Oberfläche

Scandium-Oxid Kathoden haben bei der technischen Verwendung in Kathodenstrahlröhren eine weite Verbreitung[NS90]. Da Sc_2O_3 auch an Luft bei hohen Temperaturen als stabiles Oxid vorliegt, wurde es in dieser Arbeit als Emissions-Material untersucht.

5.3.1 I(T) Charakteristik an Luft

Eine Probe wurde im Abstand von 1 mm vor der Gegenelektrode plziert und eine Saugspannung von +50 V angelegt. Anschließend wurde die Probe auf eine konstante Temperatur gebracht und während einer Dauer von mindestens 3 Minuten pro Temperatur wurde parallel der Emissionsstrom ermittelt. Durch sequentielle Variation der Temperatur entsteht im Lauf der Messung ein Treppenprofil, aus dem sich die I(T) Charakteristik der Probe ablesen läßt.

Abbildung 5.10 gibt den Strom als Funktion der Zeit wieder. Im unteren Teil ist die aus dem Heizerwiderstand ermittelte Temperatur zu sehen, sie hat die Form eines Treppen-

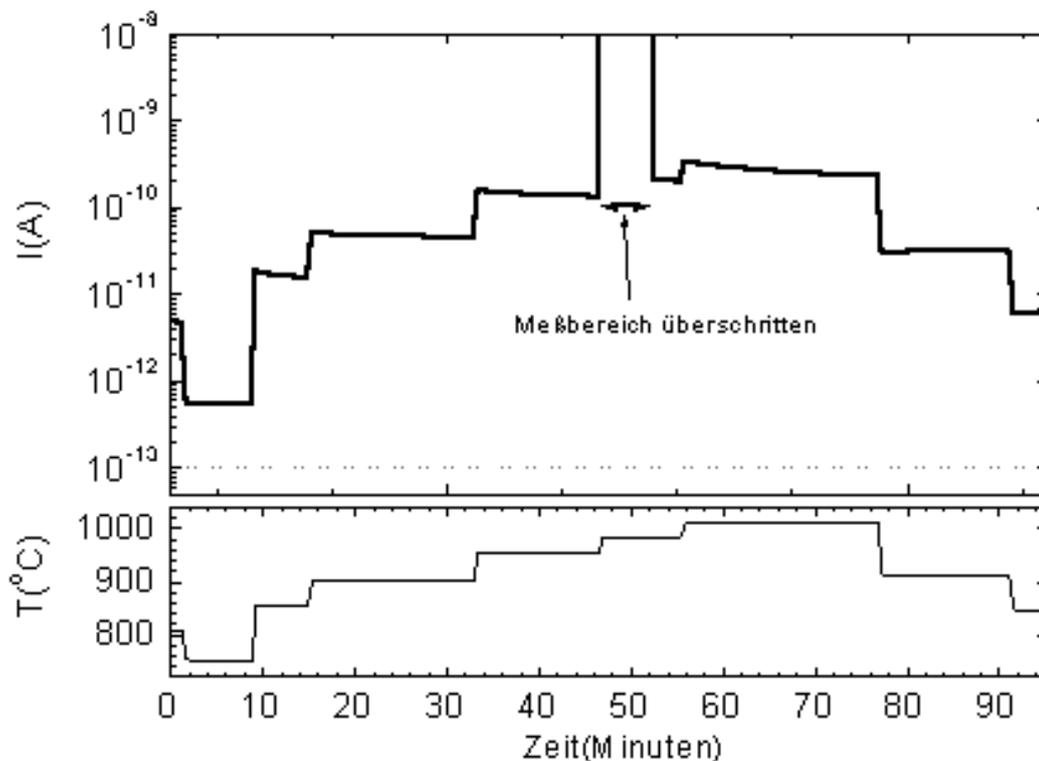


Abbildung 5.10 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer Sc_2O_3 modifizierten Probe als Funktion der Temperatur bei +50 V Saugspannung.

profils. Die angenommene, sichere Nachweisgrenze von 100 fA ist als gestrichelte Linie dargestellt. Zum Zeitpunkt $t=46$ Minuten überschritt der Strom durch Temperaturerhöhung den Meßbereich. Nach etwa 6 Minuten ist er jedoch soweit gefallen, daß er wieder im Meßbereich zu liegen kommt. Dies zeigt die Tendenz des positiven Emissionsstroms, trotz konstanter Temperatur mit der Zeit abzunehmen.

Das gezeigte Verhalten ist dem von Platin-Basis-Elementen sehr ähnlich und zeigt folgende Eigenschaften:

- Der Strom ist bei konstanter Temperatur und Saugspannung auf Dauer nicht stabil.
- Bei Temperaturerhöhung tritt nach Erreichen der neuen Temperatur und fortlaufender Konstanz eine Stromabnahme ein. Ein typischer Wert für die Abnahme bei der vorliegenden Oberflächenkonfiguration (Abhängig von Temperatur und Vorgesichte) ist eine Abnahme auf 70 % in etwa 20 Minuten nach dem Einstellen der neuen Temperatur.
- Unmittelbar nach einer Temperaturerniedrigung ist der Strom konstant oder nimmt kurzzeitig um einige Prozent zu. Langfristig ($t \geq 5$ min) tritt eine Abnahme ein.
- Bei Temperaturen unter 500°C konnten keine Emissionsströme über 100 fA nachgewiesen werden.

Arrhenius-Plot

Die Größe des Stroms wurde in Abbildung 5.10 jeweils 3 Minuten nach Einstellung der neuen Temperatur ermittelt und in einen $I(T)$ -Arrhenius-Plot übertragen. Abbildung 5.11 zeigt als Ergebnis den thermisch aktivierten Strom mit einer Anregungsenergie von 2.85 ± 0.17 eV.

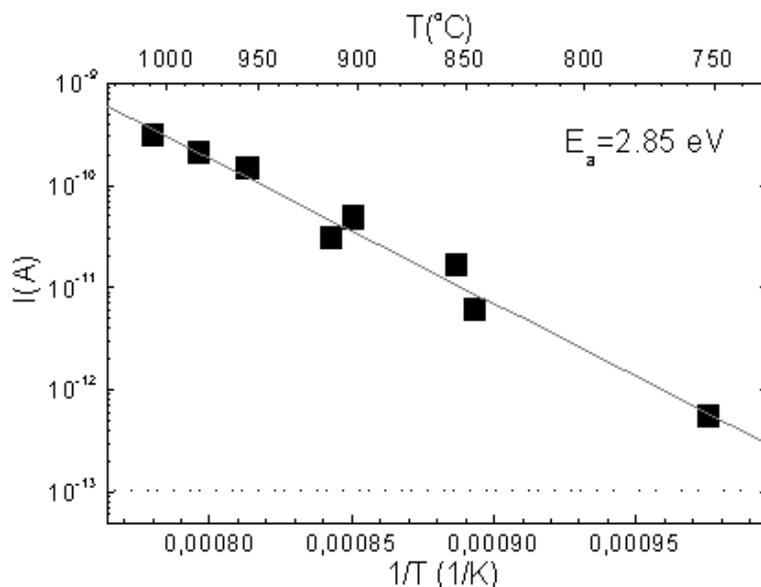


Abbildung 5.11 : Arrhenius-Plot des positiven Emissionsstroms einer Sc_2O_3 -modifizierte Probe im Temperaturbereich von 750°C bis 1050°C und einer Saugspannung von $+50$ V.

5.3.2 I(U) Charakteristik an Luft

Um die Abhängigkeit des Emissionsstroms von der positiven Saugspannung zu charakterisieren, wurde eine Probe im Abstand von 1 mm vor der Gegenelektrode plaziert und auf 800°C geheizt. Anschließend wurde die Saugspannung von 5 V beginnend alle 60 Sekunden um 15 V bis auf 155 V erhöht. Nach Erreichen des Höchstwertes wurde die Spannung in Schritten von -15 V wieder bis auf 5 V abgesenkt. Den Zeitverlauf der Messung zeigt

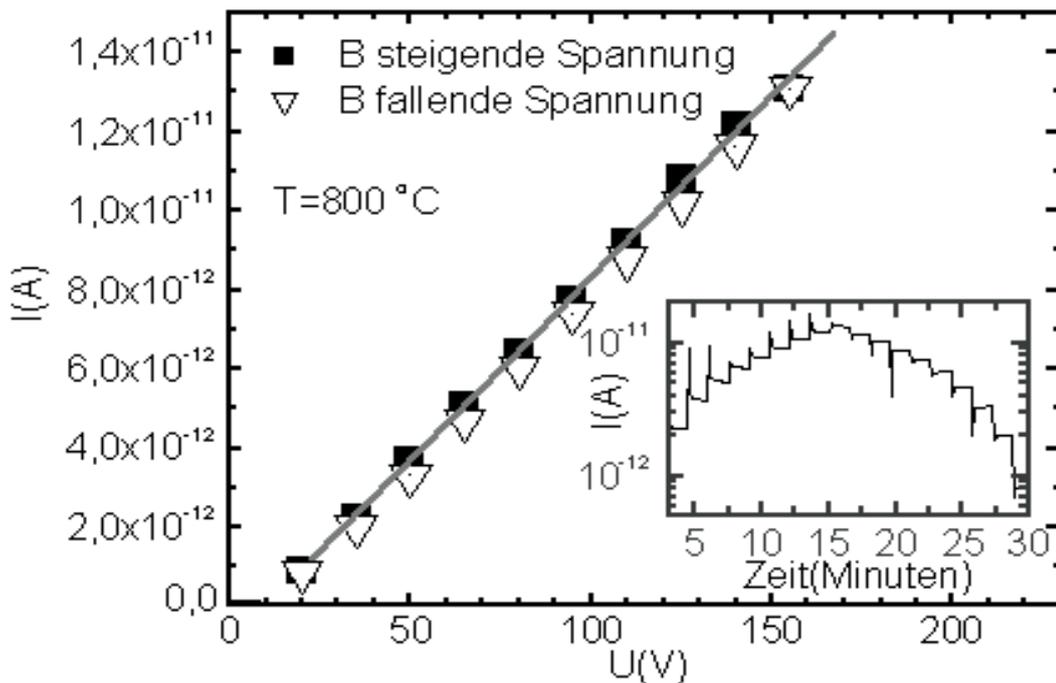


Abbildung 5.12 : I(U) Charakteristik einer Sc_2O_3 modifizierten Probe bei $T=800^\circ\text{C}$. Die kleine Abbildung zeigt den Zeitverlauf des Stroms bei variiert positiver Saugspannung U_s .

der Ausschnitt in Abbildung 5.12. Das treppentypische Profil der Saugspannung schlägt sich auch im Emissionsstrom nieder. Die durch die Spannungsvariation kapazitiv induzierten Ströme sind als kurze, schnell abklingende Stromspitzen zu erkennen. Aufgrund der vorliegenden Oberflächenkonfiguration ist der Strom im Zeitverlauf relativ konstant (vgl. Diskussion in Abschnitt 5.5.1), nach 60 Sekunden ist der Strom um maximal 9% verändert.

Im Gegensatz zu Platin-Basis-Elementen ergibt sich hier für die I(U) Charakteristik ein linearer Verlauf. Das lineare Verhalten ist mit der Konstanz der Ströme im Zeitfenster von 60 s korreliert. Bei Änderung der Oberflächenkonfiguration durch Erhöhung der Temperatur auf 920°C treten dann aber instabile Ströme auf und die Linearität geht verloren. Das entspricht dem Verhalten von Platin-Basis-Elementen.

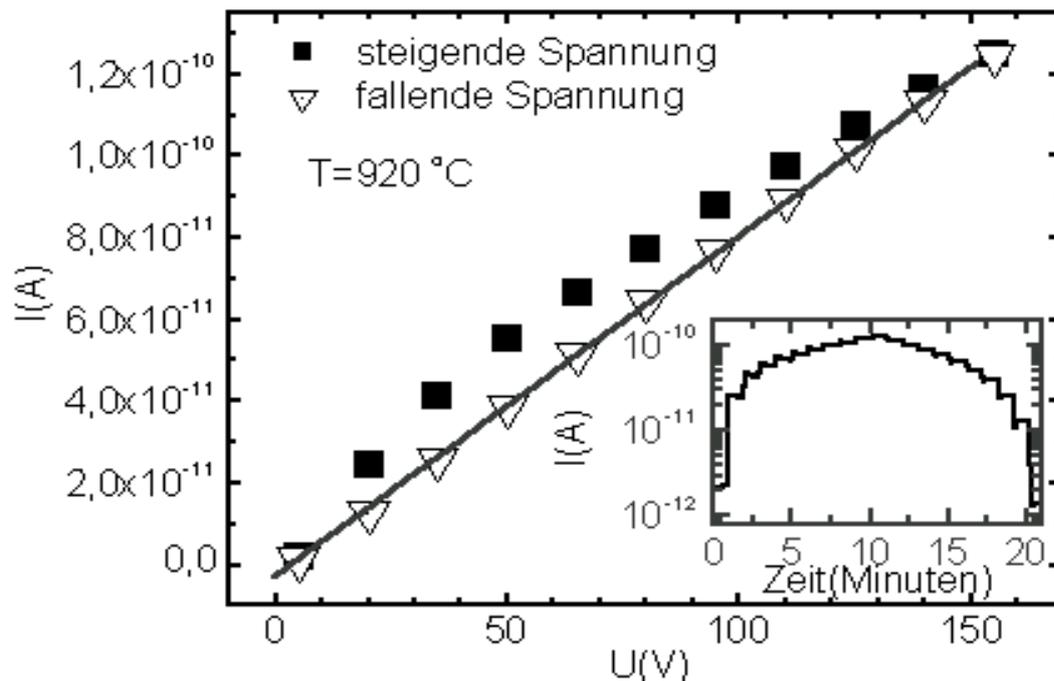


Abbildung 5.13 : $I(U)$ Charakteristik einer Sc_2O_3 modifizierten Probe bei $T=920^\circ C$. Die kleine Abbildung zeigt den Zeitverlauf des Stromes bei variierter positiver Saugspannung U_s .

Die Instabilitäten des Stroms bei $920^\circ C$ sind dem Bildausschnitt in Abbildung 5.13 zu entnehmen. Während der ersten 10 Minuten (steigende Saugspannung) kommt es zu einem typischen Abfall von 20 % in 60 Sekunden. Infolgedessen knickt die $I(U)$ -Kennlinie bei steigenden Spannungen nach rechts ab. Bei abnehmender Spannung, die relativ konstante Ströme zur Folge hat, bildet sich wieder eine lineare Kennlinie aus, was durch die eingezeichnete durchgezogene Linie angedeutet ist.

5.3.3 $I(\text{Gas})$ Charakteristik

Um eine Gassensitivität des Emissionsstroms bei positiven Saugspannungen U_s zu charakterisieren, wurde eine Probe im Abstand von 1 mm vor der Kollektorelektrode plaziert und eine Spannung von +50 V angelegt.

Nach dem Einstellen der Temperatur auf $800^\circ C$ wurden verschiedene reduzierende Gase in synthetischer Luft im Wechsel mit alleiniger synthetischer Luft (40 % relative Feuchte) angeboten. Jedes Gas wurde für jeweils 25 Minuten appliziert.

Abbildung 5.14 zeigt das Ergebnis der Messung. Der untere Bildteil zeigt die Proben-Temperatur, der obere den Emissionsstrom. Dem ist nur eine geringe Gassensitivität zu entnehmen, was die folgende Tabelle der numerisch ermittelten Sensitivitäten und Temperaturänderungen deutlich macht:

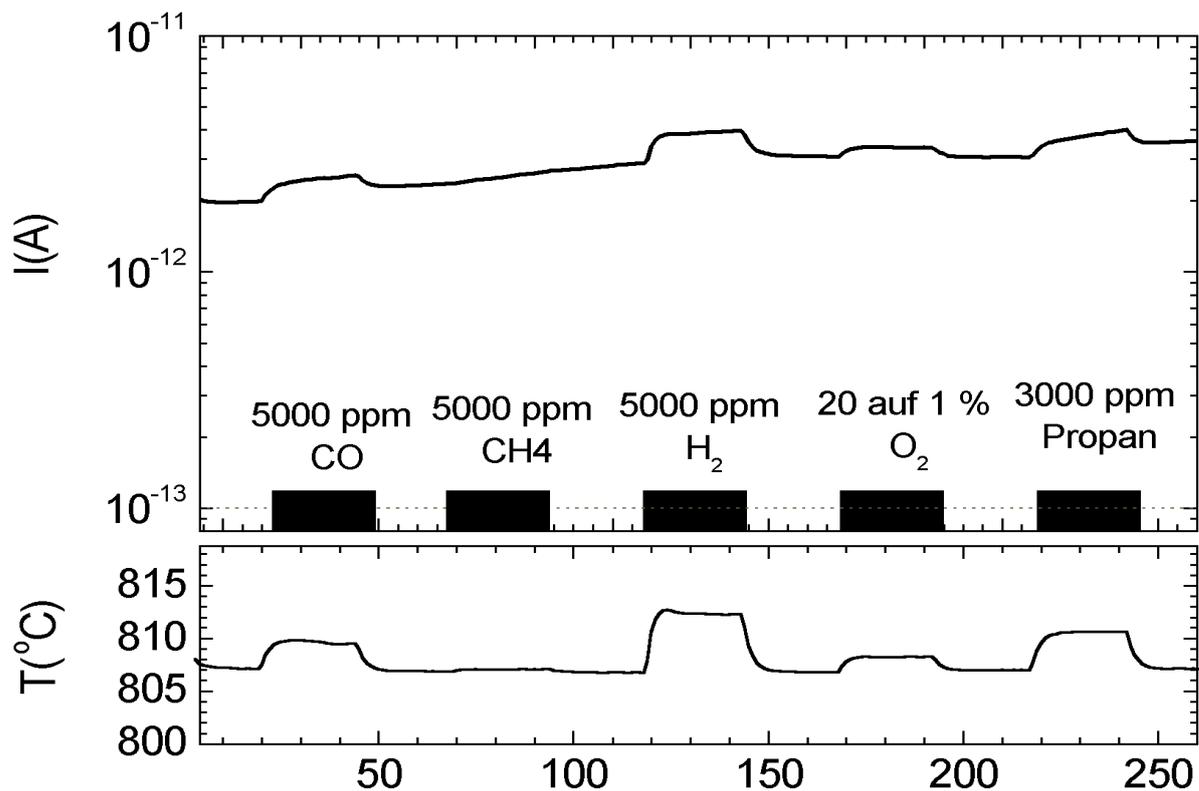


Abbildung 5.14 : Zeitverlauf des Emissionsstroms einer Sc_2O_3 modifizierten Probe als Funktion der Gasatmosphäre bei $T \approx 800$ °C ($U_s = +50$ V).

Gas	Konzentration	S	gasind. ΔT (K)
Kohlenmonoxid CO	5000 ppm	1.28	+2.3
Methan CH ₄	5000 ppm	1	+0.1
Wasserstoff H ₂	5000 ppm	1.37	+5.5
Propan C ₃ H ₈	3000 ppm	1.3	+3.6
Sauerstoffreduktion	20 auf 1%	1.1	+1.4

Die maximale Änderung wird mit 37% bei Angebot von 5000 ppm Wasserstoff festgestellt. Dieser geringe Wert erlaubt es nicht, wesentlich kleinere Konzentrationen nachzuweisen. Dagegen erscheinen zur Gasdetektion die gasinduzierten Temperaturänderungen der Probe erfolgsversprechender. Dieser Punkt ist jedoch nicht Ziel dieser Arbeit und wurde nicht näher untersucht.

5.4 Untersuchungen zur Art der Ladungsträger

Um Hinweise auf die Art der positiven Ladungsträger zu bekommen, wurde sowohl eine mögliche emissions-induzierte Materialablagerung auf der Gegenelektrode als auch die Anreicherung von Spezies auf der Emissions-Fläche selbst mit Hilfe der Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS) untersucht ⁴. Es wurden zwei unterschiedliche Probentypen verwendet:

- **Proben zur Untersuchung einer möglichen Materialablagerung auf der Gegenelektrode**

Es handelt sich um ein Basis-Element, dessen Strukturen (Heizer und Emissionsfläche) anstatt mit Platin durch Gold erzeugt wurden. Die Probe wurde gegenüber einem Platin-Basis Element plaziert, daß sich auf 900°C befand. Dabei wurde die Gold-Probe nicht aktiv beheizt. Durch Anlegen einer Spannung von +50 V über 120 Minuten wurde die Anreicherung von Material auf der gegenüberliegenden Gold-Fläche bewirkt. Eine zweite Gold-Probe, die keinem Platin-Basis Element ausgesetzt war, diente als Referenz. Gold wurde als Grundlage gewählt, um das Auftreten von Platin bzw. Oxiden des Platins durch Übertritt vom auf 900°C geheizten Platin-Basis Element gut nachweisen zu können. Durch den Sockelwert des Detektors für Platin-Oxid auf Platin-Basis Elementen könnte eine geringfügige Zunahme auf diesen Proben nur schlecht nachgewiesen werden.

- **Proben zur Untersuchung der Anreicherung einer Spezies auf der Emissions-Fläche:**

Es handelt sich um ein Basis-Element nach Abschnitt 3.3.1 mit Heiz- und Elektrodenstrukturen aus Platin. Eine Probe wurde für 2 Stunden bei 900°C und $U_s = +50$ V im Standard-Meßaufbau (vgl. Abschnitt 3) gegenüber der Gegenelektrode betrieben. Eine zweite, nicht betriebene Probe diente als Referenz.

Die Proben sind folgenderweise deklariert:

1. **Probe G1:** Gold-Basis-Element (Oberseite: ganzflächig Gold statt Platin) als Referenzelement. Wurde nicht aufgeheizt.
2. **Probe G2:** Gold-Basis-Element, das 120 Minuten gegenüber einem auf 900°C geheizten Platin-Basis Element im Abstand von 1 mm angeordnet war. Zusätzlich bestand zwischen den beiden Elementen (bzw. deren Oberflächen) eine Potentialdifferenz von +50 V.
3. **PB1:** Platin-Basis Element (nicht aufgeheizt) als Referenzelement
4. **PB2:** Platin-Basis Element, das 120 Minuten bei 900°C mit einer Saugspannung von $U_s = +50$ V gegenüber der Standard-Gegenelektrode betrieben wurde.

Es wurde darauf geachtet, daß die untersuchten Probentypen immer unmittelbar nebeneinander aus dem Substrat stammten und bis zur individuellen Behandlung unter identischen Bedingungen gelagert wurden.

⁴Die Messungen wurden durch Herrn Dr. G. Kisch, am Atomphysikalischen Institut der TU Budapest durchgeführt

5.4.1 Untersuchung an Gold-Oberflächen

Vergleich von Probe G1 mit Probe G2

Die Probe G2 wurde 120 Minuten gegenüber einem Platin-Basis Element mit +50 V Saugspannung und einem Abstand von 1 mm betrieben. Durch den Vergleich der Oberflächenbelegungen auf Probe G1 und G2, kann eine auf der Oberfläche von G1 angereicherte Spezies identifiziert werden.

Abbildung 5.15 zeigt die Ausbeute an positiven Sekundärionen der Probe G1 im Massen/Ladungs-Bereich 0-80 m/e. Die häufigsten Detektorimpulse sind durch ^{23}Na , ^{39}K , ^{24}Mg , ^{12}C und $^{44}\text{Ca}/\text{Ar}$ -Ionen verursacht. Das wird als Dominanz der Alkalimetalle auf der Oberfläche gedeutet. Durch Platin verursachte Peaks werden nicht festgestellt.

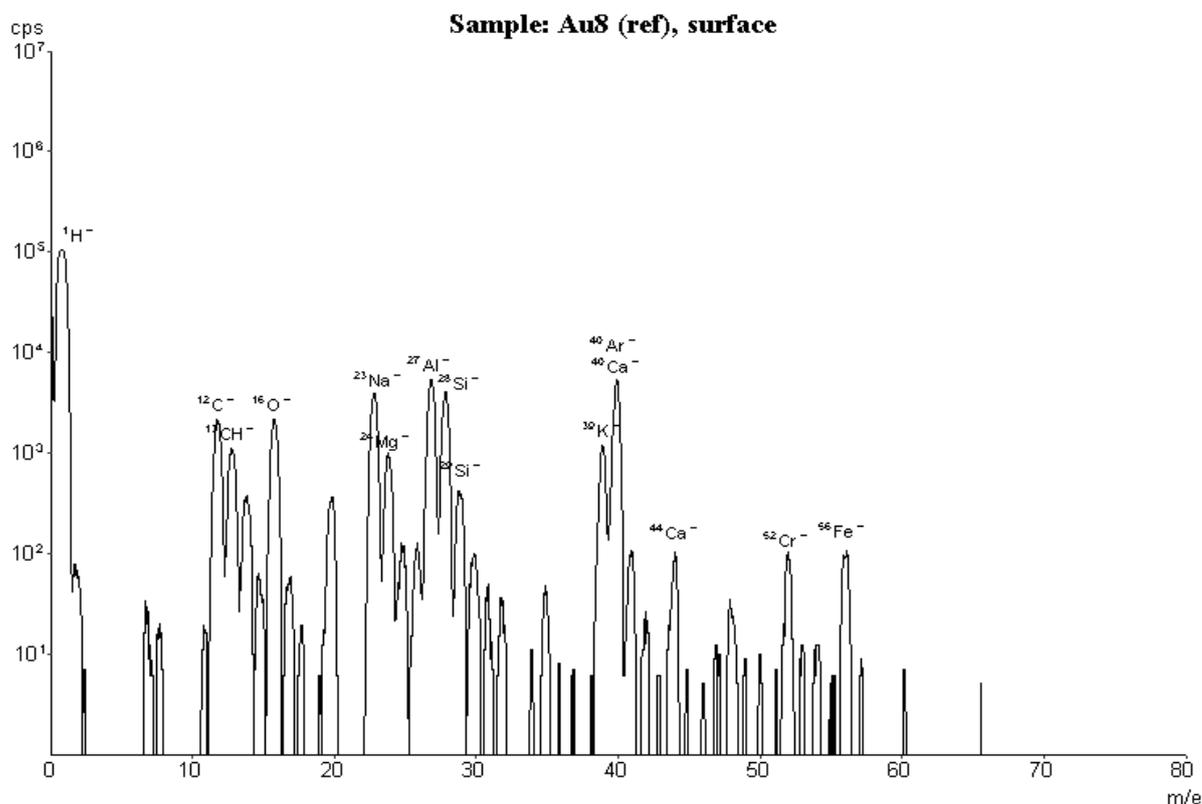


Abbildung 5.15 : Ausbeute an positiven Sekundärionen der Probe G1 im Massen/Ladungs-Bereich 0-80 m/e. Diese Probe dient als Referenzelement.

Im Vergleich zeigt Abbildung 5.16 die Ausbeute an positiven Sekundärionen im Massen/Ladungs-Bereich 0-80 m/e für Probe G2. Auch hier dominieren Alkalimetalle: die häufigsten Detektorpeaks werden neben positiven Ionen von ^{28}Si und ^{27}Al durch $^{23}\text{Na}^+$, $^{39}\text{K}^+$, $^{24}\text{Mg}^+$ und $^7\text{Li}^+$ verursacht. Das Auftreten von Lithium ist bemerkenswert, da es in der Referenzprobe G1 nur sehr schwach nachgewiesen werden konnte.

Aufgrund einer schwierigen Kalibrierung der SIMS Aparatur ist ein direkter Vergleich der Detektorpulse bei verschiedenen Proben zur Bestimmung des relativen Elementevorkommens nicht zulässig. Eine Methode des Vergleichs bietet jedoch die Normierung auf die

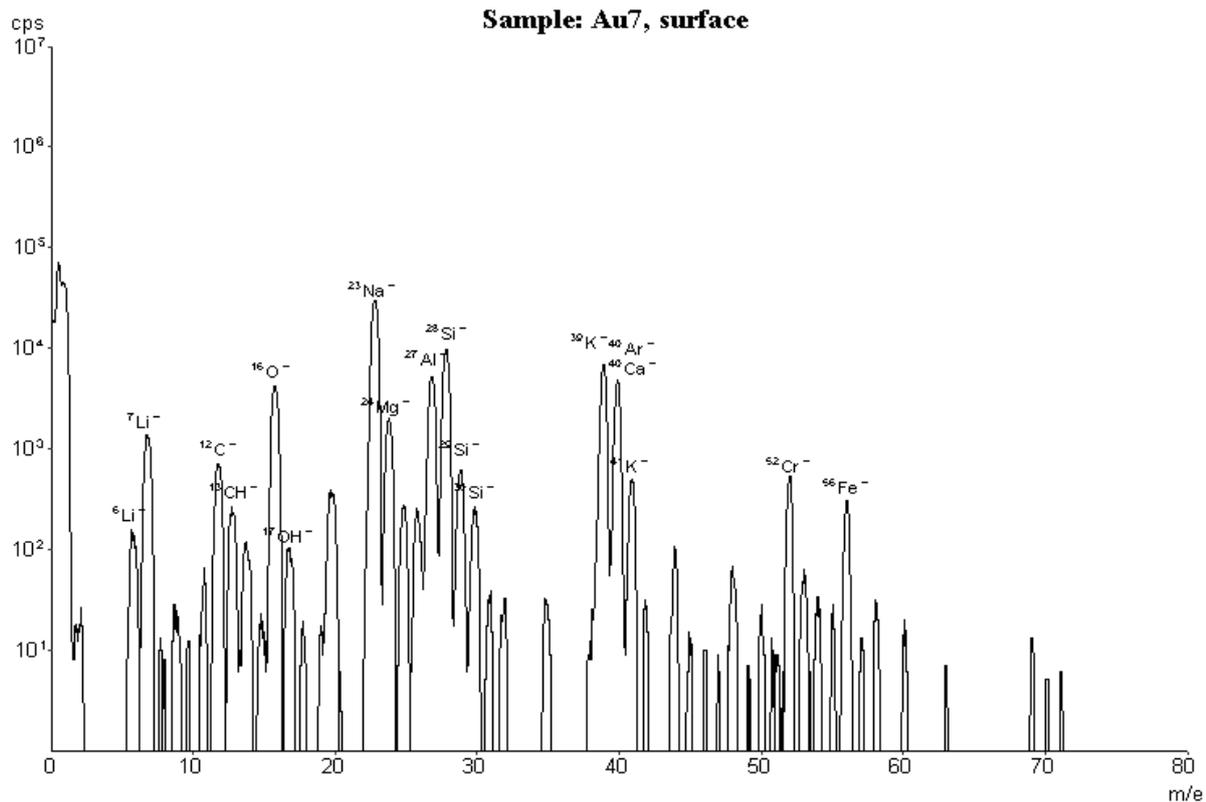


Abbildung 5.16 : Ausbeute an positiven Sekundärionen der Probe G2 im Massen/Ladungs-Bereich 0-80 m/e.

Zählzahl des Goldes in jeder Probe⁵. Für die Proben G1 und G2 wurde als Normgröße das Verhältnis

$$\frac{\text{Detektorpulse}(\text{Element})}{\text{Detektorpulse}(\text{Gold})}$$

ermittelt.

Das Ergebnis für die sich am stärksten ändernden Elemente zeigt die folgende Tabelle:

Element	²⁸ Li	²³ Na	³⁹ K	⁵² Cr
Probe G1	0.06	7	2.2	0.19
Probe G2	5.6	120	29	2.2
Verhältnis G2/G1	93.3	17.1	13.2	11.6

Die positiven Ionenausbeute der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium ist auf Probe G2 um mindestens eine Dekade größer als auf der Referenzprobe G1. Lithium erfährt die stärkste Veränderung und zeigt eine um den Faktor 93 (!) vermehrte Präsenz. Die aus der Literatur bekannten, flüchtigen Oxide des Platins [Bec95, AH60] zeigen in den Spektren weder signifikante Peaks noch Veränderungen.

Vergleich von Probe Probe PB1 mit Probe PB2

⁵Nach einer persönlichen Mitteilung von Dr. Kish, TU Budapest, ist diese eine legitime Vorgehensweise.

Probe PB2 wurde 120 Minuten bei 900°C in der Meßapparatur mit $U_s=+50$ V im Abstand von 1 mm gegenüber der Standardmeßelektrode betrieben, während Probe PB1 keiner weiteren Behandlung unterzogen wurde (kein Aufheizen). Sie diente als Referenzprobe. Durch Vergleich der Proben PB1 und PB2 sollte eine durch Segregation/Diffusion erfolgte Anreicherung von Elementen auf der Platin-Oberfläche von Probe PB1 nachgewiesen werden. Abbildung 5.17 zeigt die Ausbeute an positiven Sekundärionen der Probe PB1 im Massen/Ladungs-Bereich 0-80 m/e. Die häufigsten Detektorimpulse sind durch ^{12}C , $^{17}\text{OH}^+$, ^{23}Na , ^{24}Mg und ^{28}Si verursacht. Im oberen Massenbereich von 80-240 m/e verursachen erwartungsgemäß positive Ionen von ^{195}Pt und ^{211}PtO die häufigsten Detektorpulse (siehe Abbildung A.3 im Anhang A).

Im Vergleich zeigt Abbildung 5.18 die Ausbeute an positiven Sekundärionen im Massen/Ladungs-Bereich 0-80 m/e für Probe PB2, die 120 Minuten bei 900°C betrieben wurde. Die häufigsten Detektorpeaks werden durch positive Ionen von ^{28}Si , ^{27}Al , ^{23}Na , $^{44}\text{Ca/SiO}$ und $^{59}\text{AlO}_2$ verursacht. Im Vergleich geringere Amplituden zeigen ^{44}Na , ^{44}Mg und ^{44}K . In der folgenden Tabelle wurden auf ^{195}Pt normierte Größen zum relativen Vergleich zwischen Probe PB1 und PB2 herangezogen:

Element	$^{27}\text{Al}^+$	$^{23}\text{Na}^+$	$^{24}\text{Mg}^+$	$^{28}\text{Si}^+$	$^{44}\text{SiO}^+$	$^{39}\text{K}^+$
Probe PB1	0.48	0.57	0.5	4.3	0.022	0.45
Probe PB2	74	5.9	1.5	120	2.3	1.45
Verhältnis PB2/PB1	154.2	10.35	3	28.0	104.5	3.2

Es zeigt sich eine Vermehrung der Alkalimetalle auf der Oberfläche: Natrium wird auf Probe PB2 10 mal häufiger als auf der Referenzprobe PB1 nachgewiesen. Drastische Änderungen werden bei Aluminium (Faktor 154), Silizium (Faktor 28.0) und Siliziumdioxid (Faktor 104) festgestellt.

Zusammenfassung

Als Ergebnis der SIMS-Messungen wird an beiden Probentypen (G1/G2 und PB1/PB2) eine starke Dominanz bzw. Vermehrung von Aluminium und von Alkalimetallen (vorwiegend Natrium) auf der Oberfläche festgestellt.

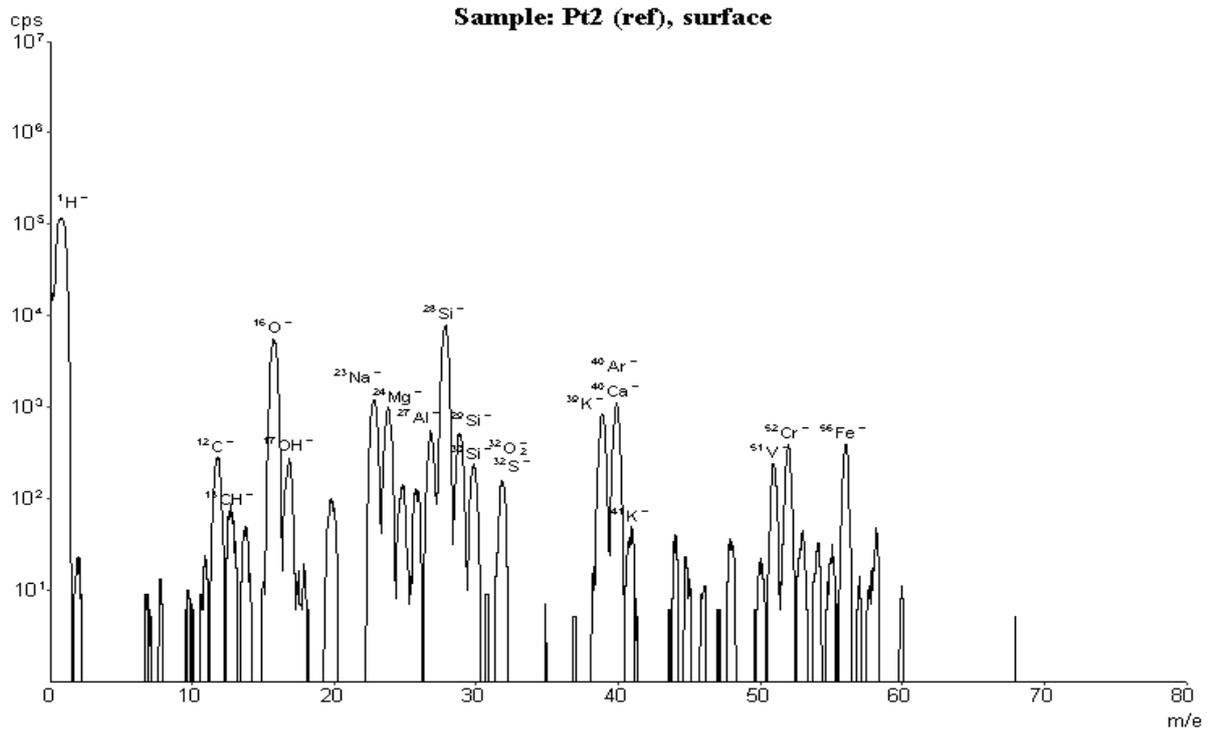


Abbildung 5.17 : Ausbeute an positiven Sekundärionen der Probe PB1 im Massen/Ladungs-Bereich 0-80 m/e.

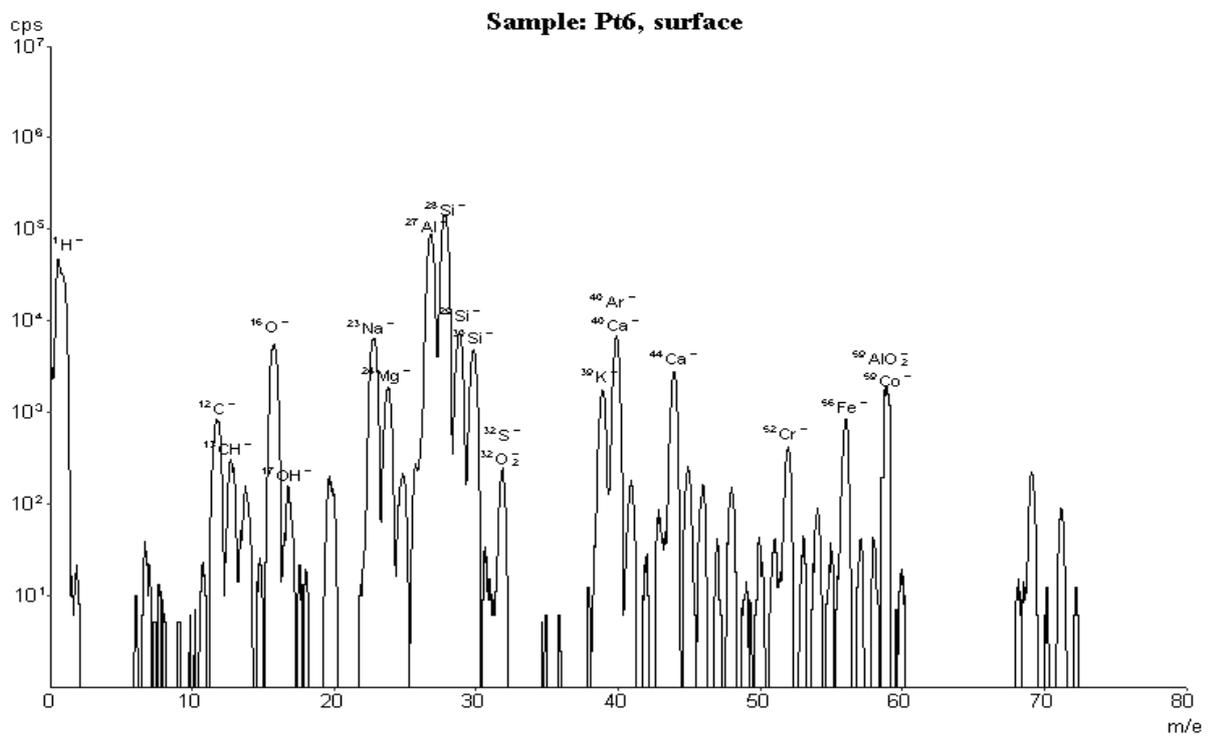


Abbildung 5.18 : Ausbeute an positiven Sekundärionen der Probe PB2 im Massen/Ladungs-Bereich 0-80 m/e.

5.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Idee der vorliegenden Arbeit besteht in der Messung der gassensitiven thermischen Emission von Elektronen. Jedoch zeigen die verwendeten Proben bei Temperaturen über 500°C auch die Emission von positiven Ladungsträgern. Die diesbezüglichen Stromdichten liegen um 1 bis 2 Größenordnungen über denen der negativen Emission in Kapitel 4. Als weiteres Ergebnis der vorherigen Messungen zeigen die positiven Ladungsträger nur eine geringe Gassensitivität mit Werten unter 2 ($S \leq 2$).

Der folgende Abschnitt diskutiert die Entstehung und die geringen Gassensitivitäten der positiven Ladungsträger.

5.5.1 Diskussion der positiven Emissionsströme

Platin-Basis-Elemente

Nach den Ergebnissen in Abschnitt 5.1 emittieren Platin-Basis Elemente an Raumluft bei Temperaturen über 500°C ($U_s \geq 0$) Ströme bis zu 10 nA (900°C). Dieser Strom nimmt im Verlauf der Zeit ab.

Die Trägerentstehung an der Kollektorelektrode wird ausgeschlossen. Eine Bestätigung dieser Tatsache ergibt sich daraus, daß die in Abschnitt 4.2 untersuchten Pt-Basis Elemente keinerlei meßbare negative Ströme zeigen und BaO modifizierte Schichten in Abschnitt 4.3 kaum meßbare positive Ströme zeigen. Die hypothetisch trägerproduzierende Kollektorelektrode müßte in allen Fällen jedoch immer einen Strombeitrag liefern, was aber den experimentellen Ergebnissen widerspricht (vgl. Abschnitt 4).

Eine Ionisation von Luftmolekülen im Volumen aufgrund einer Aufheizung der Luft im Zwischenraum der Elektroden kann vernachlässigt werden. Dies folgt aus der Eggert-Saha Gleichung, die nennenswerte Ionisationsraten erst bei Temperaturen über 10 000 K vorhersagt [Ger95, DM45]. Dabei wurde die Ionisationsenergie von Luftmolekülen zugrunde gelegt (Stickstoff 15.5 eV, Sauerstoff 12.2 eV [Wea77]).

Die Voraussetzungen für Stoß-Ionisations-Prozesse sind aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge bei Normaldruck und den verwendeten Feldstärken nicht erfüllt [Eng55].

Bei Applikation negativer Saugspannungen U_s läßt sich bei Platin-Basis Elementen unterhalb 1050°C keinerlei Strom über 100 fA detektieren (siehe Abschnitt 5.1). Nur positive Spannungen liefern einen Strom. Dies spricht ebenfalls gegen eine Ionisation im Gasvolumen, da in diesem Fall sowohl Elektronen als auch positive Ionen entstehen, die bei positiven und negativen Saugspannungen einen Strom bewirken würden.

Vielmehr spricht das unipolare Verhalten für einen Oberflächeneffekt. Es wird im Folgenden eine mögliche Erklärung der Effekte auf Basis der Oberflächenionisation gegeben (vgl. Abschnitt 2.3).

Nach Gleichung (21) ist die thermische Aktivierungsenergie bei einer ionischen Desorption durch $E_a + I - \phi(T)$ gegeben (I =Ionisationsenergie des desorbierenden Atoms/Moleküls, E_a Desorptionsenergie neutraler Spezies, $\phi(T)$ Austrittsarbeit der Oberfläche).

Element	I(eV)
Li	5.39
Na	5.14
K	4.34
Cs	3.9
Al	5.98
Cr	6.76

Tabelle 5.1: Tabelle einiger Elemente mit geringer Ionisationsenergie aus [Wea77].

Als desorbierende Spezies kommen nach Gleichung (21) vor allem Atome und Moleküle mit geringer Ionisationsenergie in Betracht. Das sind im Wesentlichen die Alkali-Metalle aber auch das Metall Aluminium. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über einige Elemente mit geringer Ionisationsenergie:

Zur Unterstützung dieses Modells werden die in Abschnitt 5.4 mit Hilfe der Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS) festgestellten Oberflächenbelegungen herangezogen. Dort wurde festgestellt, daß sich auf geheizten ($T \geq 500^\circ\text{C}$) Platin-Basis Elementen nach Abkühlung in signifikanter Häufigkeit die Elemente Aluminium, Natrium und Magnesium auf der Oberfläche gesammelt haben. Das an der Platin-Oberfläche nachgewiesene Aluminium kann durch die Diffusion von Aluminium aus dem Substratmaterial Al_2O_3 in das obenliegende Platin erklärt werden [SMM⁺87]. Bei den Verdampfungs-Experimenten mit den Proben G1 und G2 (vgl. Abschnitt 5.4.1) sind außerdem die Elemente Lithium und Kalium festgestellt worden.

Die ionische und neutrale Desorption von Alkalimetallen und -Verbindungen von Metalloberflächen (insbesondere Platin) ist in der Literatur seit den ersten Arbeiten von Langmuir 1923 [Lan23] vielfach untersucht worden [KOMK96, MH87, SR88, BNK94]. In [SMM⁺87] wurde in großer Ähnlichkeit zur hier vorliegenden Arbeit die Emission positiver Ladungsträger von Platin-Drähten in Raumluft bei Temperaturen über 500°C beobachtet. Auch dort wurde ein mit der Zeit abfallender Strom beobachtet. Die Autoren konnten jedoch keine konkreten Angaben zu den desorbierenden Spezies machen. Es erscheint jedoch als sehr wahrscheinlich daß es sich dabei um Alkali-Metalle handelte, da eine Abscheidung von Alkali-Salzen (durch Hand-Berührung des Platin-Drahtes im kalten Zustand) den zuvor abgefallenen Strom erneut um Größenordnungen steigerte. Die Emission positiver Ladungsträger von stromgeheizten Platin-Drähten wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls festgestellt. Auch diese Draht-Proben zeigten einen mit der Zeit abnehmenden Strom.

Nach den vorhergehenden Untersuchungen wird der Strom positiver Ladungsträger durch ionisch desorbierende Alkali-Metalle oder Aluminium-Ionen an der Oberfläche verursacht.

Zur Herkunft der Alkali-Metalle läßt sich anführen, daß diese häufig in hoher Konzentration in keramischen Substraten wie Al_2O_3 vorkommen (Sinterhilfe). Zudem sind Alkali-Metalle als Verunreinigungen fast allgegenwärtig [DAO94]

Die Abnahme des Stroms als Funktion der Zeit wird entscheidend von der Diffusionsrate bestimmt, mit der die desorbierenden Spezies aus dem Volumen an die Oberfläche gelangen. Damit kann die beschriebene schnelle Abnahme bei hohen Temperaturen und

Saugspannungen verstanden werden, da die Desorption in diesem Falle meist schneller als die Diffusion an die Oberfläche ist. Lediglich bei tiefen Temperaturen und kleinen Saugspannungen weist der Strom nur geringe Abnahmen auf, was sich in diesem Modell zwanglos aus der exponentiell reduzierten Desorptionsrate und der ausreichenden Nachlieferung aus dem Volumen durch Diffusion ergibt. Bei Langzeitmessungen (mehrere Stunden bis Tage) wurde aber in allen Fällen eine kontinuierliche Abnahme festgestellt, was mit der Abnahme der Gesamtkonzentration im Volumen korreliert werden kann.

Desorption von BaO und Sc₂O₃ modifizierten Oberflächen

Auch bei Beschichtung der Platin-Fläche mit zusätzlichen Materialien wie Sc₂O₃ und BaO ist die Emission positiver Ladungsträger zu beobachten.

Sc₂O₃ modifizierte Proben weisen um mindestens eine Größenordnung geringere Emissionsströme als Platin-Basis Elemente auf. Bei Barium-Oxid-Proben ergibt sich gegenüber Platin-Basis Elementen eine drastische Reduktion der emittierten Ströme um drei bis vier Größenordnungen.

Es stellt sich die Frage, ob aufgrund der Porosität der präparierten Sc₂O₃ und BaO Schichten die Emission von der darunterliegenden Platin-Fläche erfolgt, oder ob eine Emission von den aufgebracht Materialien vorliegt. Der Unterschied in den Anregungsenergien zwischen Sc₂O₃-modifizierten und Platin-Basis Elementen ist bei den genannten Probentypen mit 0.05 eV marginal. Das kann möglicherweise als Hinweis auf die Emission von der Platin-Fläche gewertet werden. In diesem Fall ist es auch entscheidend, wieviel effektive Fläche zur Verfügung steht. Eine genauere Diskussion dieser Frage lediglich auf Basis von Strommessungen erscheint aber wenig sinnvoll.

Als Mechanismen der ionischen Desorption kommen die Oberflächenionisation oder auch die direkte ionische Emission in Frage. Beim Oberflächenionisations-Mechanismus kommt es entscheidend auf die Größe $(I - \phi)$ an. Nimmt man in allen Fällen die gleiche desorbierende Spezies und die gleiche Ionisationsenergie I an, dann sollte die höhere Austrittsarbeit zu einem höheren Strom führen. Nach Abschnitt 4.3 aber zeigen BaO modifizierte Proben bei *negativen Saugspannungen* den größten Emissionsstrom und mit $E_a \approx 3.4$ eV die zweitgeringste Anregungsenergie aller untersuchten Proben. Unter der Annahme, daß diese Energie der Austrittsarbeit direkt proportional oder eventuell nahezu gleich ist, müßte dann der Exponentialterm von BaO-modifizierten Proben bei positiver Emission größer als der von Platin-Basis Elementen sein. Experimentell wird das Gegenteil beobachtet: Platin-Basis Elemente besitzen bei positiven Saugspannungen $E_a=2.9$ eV und BaO-modifizierte lediglich $E_a=2.2$ eV. Daher erscheint der Oberflächenionisationsmechanismus bei den gemachten Voraussetzungen weniger wahrscheinlich.

Möglich ist aber auch die *direkte ionische Emission* von der darunterliegenden Platin-Fläche. Nämlich dann, wenn die desorbierenden Spezies schon vorher ionisch im Metall gebunden sind. Auch dieser Fall wird in der Literatur beschrieben[DAO94]. Der dann austrittsarbeitsunabhängige Emissionsstrom paßt auch ins Bild der geringen Gassensitivitäten.

5.5.2 Gassensitivität

Die Gasexposition aller Probentypen führt zu Stromänderungen von lediglich einigen Prozent ($S \leq 2$). Da ein Gasangebot meist die Temperatur der Probe ändert, stellt sich die Frage, ob die niedrigen Gassensitivitäten schon allein durch Temperatur-Änderungen vermittelt werden oder ob andere Mechanismen wie eine Austrittsarbeitsänderung wahrscheinlich sind.

Diskussion von gasinduzierten Temperaturänderungen

Es werden im Folgenden drei Punkte zur Klärung des Temperatureinflusses diskutiert:

1. Numerische Abschätzung der Stromänderung bei gasinduzierter Temperaturvariation durch Zugrundelegung der Gleichung $i \sim T^2 \exp(-E_a/kT)$
2. Korrelation von Temperatur und Stromschwankung bei Gasangebot
3. Temperaturregelung der Probe

Fall 1:

Legt man nach Abschnitt 5.1.1 eine nach oben abgeschätzte Anregungsenergie $E_a=3$ eV und maximale Temperaturänderungen von $+15$ °C zu Grunde (was eine sichere obere Grenze für die in dieser Arbeit gemessenen Änderungen darstellt), so ergibt sich eine maximale Sensitivität von

$$S = \exp\left(-\frac{E_a}{k} \left[\frac{1}{T+dT} - \frac{1}{T}\right]\right)$$

Das Einsetzen der Werte bei 700°C ergibt Sensitivitäten von bis zu 1.7. Da diese Werte in der Messung nicht überschritten wurden, kann eine Emissions-Stromänderung allein aufgrund von Temperaturänderungen durch diese Abschätzung nicht ausgeschlossen werden.

Fall 2:

Bei temperaturinduzierten Stromänderungen ändert sich dieser exponentiell mit ΔT . Aus Abbildung 5.6 entnimmt man bei Propanangebot im Vergleich zu anderen Gasen die kleinste Temperaturänderung, aber die größte Stromänderung. Das widerspricht einem alleinigen Temperatureinfluß. Durch Vergleich der Strom- und Temperaturänderungen bei Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-Angebot wird diese Aussage weiter erhärtet.

Fall 3:

Durch die Messung mit einer temperaturgeregelten Probe (siehe Abbildung 5.7) konnte die Temperatur bei Gasapplikation bis auf $\pm 2\text{K}$ konstant gehalten werden. Bei Betrieb ohne Regelung folgt der Temperaturverlauf bei Gasapplikation dem Gaskonzentrationsprofil. Das entspricht hier einer Rechteckform (vgl. Abbildung 5.6). Durch Einsatz der Temperaturregelung geht dieses Temperaturprofil verloren. Das Emissionsstrom-Signal behält aber weiterhin die Form des Gaskonzentrationsprofils. Das spricht nicht für den alleinigen Einfluß der Temperatur.

Zur Erklärung des Gaseffekts sind daher zusätzliche Mechanismen wie die Änderung der Austrittsarbeit oder der Desorptionsenergien E_a oder E_i nach Abschnitt 2.3 denkbar:

Auswirkungen einer möglichen Austrittsarbeitsänderung

Die Diskussion erfolgt auf Basis von Gleichung (21). Danach gilt für die ionische Desorptionsenergie:

$$E_i = E_a + e(I - \phi)$$

Durch die Adsorption von Gasen werde eine Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ vermittelt. Die Desorptionsenergie E_a für neutrale Spezies wird sich durch die Gasadsorption im allgemeinen ebenfalls ändern, da die zu desorbierenden Spezies einer Wechselwirkung mit der Gas-Bedeckungsschicht unterliegen. Für das Verhältnis der Desorptionsströme vor und nach einer Gasapplikation gilt:

$$\frac{I_{\text{Gas}}}{I_{\text{Luft}}} = \exp\left(\frac{\Delta E_a + e\Delta\phi}{kT}\right)$$

Im Vergleich zur Elektronen-Emission tritt zur Austrittsarbeitsänderung hier noch eine Änderung der Desorptionsenergie E_a hinzu. Bei gegensätzlicher gasinduzierter Änderung der Größen ϕ und E_a ist ein Exponentialterm kleiner Größe denkbar, was gleichbedeutend mit geringer Sensitivität ist. Aus dem Experiment entnimmt man für die Größe $\Delta E_a + e\Delta\phi$ Werte im Bereich von einigen meV. Eine genauere Diskussion allein auf Basis der Emissionsströme erscheint jedoch wenig sinnvoll.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit soll im Folgenden gegeben werden.

Je nach Materialsystem kann es vorkommen, daß die Austrittsarbeit nur geringen Einfluß auf die Zahl der ionisch desorbierenden Spezies hat. So untersuchte *DELMORE* die Emission positiver Cs-Ionen von Metallen[DAO94]. Hintergrund der Charakterisierung war die Frage, inwieweit chemische und weniger elektrische Verhältnisse die Emission beeinflussen. Dazu wurde Caesium in Form dünner Caesium-Zeolit Schichten auf ein Basis-Metall (Rhenium) aufgebracht. Durch die direkte Abbildung der desorbierenden Ionen (self-imaging) zeigte sich, daß sie direkt von der Zeolit-Matrix und nicht von der Schnittstelle Matrix-Metall oder dem Metall selbst kommen. Die Caesium-Ionen sind daher nicht als neutrale Spezies in der Matrix eingebettet und werden durch den austrittsarbeitsabhängigen Oberflächenionisations-Mechanismus ionisiert, sondern liegen bereits ionisch gebunden vor und sublimieren direkt von der Festkörperoberfläche. Zum Beweis wurde das *teure* Basis-Metall Rhenium gegen Edelstahl getauscht, ohne daß sich das Emissionsvermögen änderte. Übertragen auf diese Arbeit heißt das, daß die Alkali-Metalle bereits ionisch gebunden vorliegen und durch die thermisch zugeführte Energie geladen desorbieren. Das paßt auch ins Bild des geringen Austrittsarbeits-Einflusses und der daraus resultierenden geringen Sensitivität.

Zusammenfassung:

Die bei Temperaturen über 500°C auftretenden Ströme positiver Ladungsträger werden auf Basis eines Oberflächen-Mechanismus erklärt. Die geladene Desorption wird durch eine geringe Ionisationsenergie oder durch eine ionische-Bindung im Material begünstigt. Diese Eigenschaften haben vor allem Alkali-Metalle. Mittels der Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie an Platin-Basis Elementen konnte deren Existenz auf der

Oberfläche nachgewiesen werden. Dabei zeigten sich auch Aluminium-Atome, die aufgrund ihrer relativ geringen Ionisationsenergie von 5.98 eV[Wea77] auch Beiträge zum Desorptionsstrom liefern könnten.

Die durch Gasapplikation bewirkten Stromänderungen bewegen sich bei den positiven Strömen nur im Prozentbereich. Eine Diskussion auf Basis der Oberflächenionisation oder der ionischen Bindung führt auf eine Abhängigkeit von der Desorptionsenergie E_a und der Austrittsarbeit ϕ der Unterlage. Im ersten Fall kann die geringe Gassensitivität durch die gegensätzliche Änderung der Größen E_a und ϕ erklärt werden. Sind die desorbierenden Spezies bereits ionisch im Volumen gebunden, dann ist der Einfluß der Austrittsarbeit vernachlässigbar und es werden möglicherweise nur geringe Änderungen der Desorptionsenergie bei Gasbeaufschlagung gemessen.

6 Alternative experimentelle Methoden

Neben dem Strom-Nachweis durch ein Elektrometer wurde auch versucht, die emittierten Spezies mit einem umgebauten Massen-Spektrometer direkt zu identifizieren. Weiterhin wurde versucht, gasinduzierte Austrittsarbeitsänderungen mit der Kelvin-Schwinger-Methode zu bestimmen. Mit dieser Methode wurden bereits einige Materialien untersucht [Ost00], jedoch fand die Mehrzahl der Messungen bei Temperaturen unter 300°C statt. Messungen bei 500°C bis 1000°C sind dem Autor nicht bekannt, so daß es interessant war, die Untersuchungstemperatur auf diesen Bereich auszudehnen und damit eventuell sogar die Ergebnisse aus Kapitel 4 verifizieren zu können.

6.1 Versuch der Bestimmung eines Massenspektrums

Mit Hilfe eines Balzer QMS 064 Massenspektrometers sollten die von der Oberfläche emittierten Ladungsträger als Ergänzung zu Kapitel 5.4 direkt nachgewiesen werden. Es wurde also auf die Ionisationseinheit verzichtet. Bei dem Spektrometer handelt es sich um einen Quadrupol-Typ mit einfachem Faraday-Detektor. Ansteuer- und Meßelektronik sind extern in einem 19 Zoll Gehäuse untergebracht. Als untere Nachweisgrenze des Strom-Verstärkers ist ein Ionenstrom von 1 pA angegeben. Das scheint für die Detektion der in Abschnitt 5 aufgetretenen Ströme ausreichend zu sein. Entscheidend ist aber, wieviele der emittierten Moleküle in das Quadrupol-System eingekoppelt und durchgeleitet werden können. Aufgrund der höheren Ströme bei positiven Saugspannungen erschienen die positiven Ladungsträger im Vergleich zu den Negativen besser zum Nachweis geeignet. Zur Erzeugung von Vakuumbedingungen stand ein mobiler UHV-Pumpstand zur Verfügung, mit dem Enddrücke von etwa $6 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht werden konnten.

6.1.1 Modifikation des Massenspektrometers

Die Ionisierungseinheit des Massenspektrometers wurde vollkommen abgebaut und stattdessen eine Mimik zur Aufnahme der Emissionsprobe angebracht. Durch einen elektronischen Umbau konnte auch ohne Ionisationselement gemessen werden. Das war vorher nicht möglich, da der Strom des entfernten Emissionsfilaments von der Elektronik abgefragt wurde. Die Halterungsmimik besteht aus einem Teflon-Ring, dessen Innendurchmesser ein bequemes Pressen des Probensockels zur Befestigung erlaubt. Bei eingestecktem Probensockel lag die Emissionselektrode im Abstand von etwa 1 mm vor der Einschußöffnung, die einen Radius von 1 mm aufweist. Das Spektrometer selbst ist auf einem Klein-Flansch (KF 25) montiert, durch den auch die elektrische Kontaktierung erfolgt. Die Zuleitungen zur Emissions-Probe sind mit einem KF-T-Stück und UHV-dichten Steckern (Trompeter-Electronics) realisiert worden. Der gesamte Aufbau wurde nach dem Probeneinbau direkt auf die Turbo-Pumpe geflanscht.

6.1.2 Messungen

Die elektrischen Verhältnisse am Spektrometer sind aus Abbildung 6.4 zu entnehmen. Die ursprüngliche Einschußenergie der Elektronen betrug 140 eV, so daß die Emissions-

Elektrode der Probe ebenfalls ein Potential von +140 V erhielt. Diese Energie entscheidet über das Transmissionsverhalten im Quadrupol-Analysator. Um das Transmissionsvermögen zum Detektor feststellen zu können, ist in einem ersten Schritt die Quadrupoleinheit weggelassen und der Strom einer Platin-Basis-Probe direkt am Faraday-Becher nachgewiesen worden. Dazu konnte jedoch nicht die Elektronik des Massenspektrometers (MS) verwendet werden, da das Elektrometer in niederfrequenter Lock-In Technik arbeitet und die Modulationsspannung nicht abgegriffen werden konnte. Daher wurde der Faraday-Becher direkt an das bereits beschriebene Keithley 6517A Elektrometer angeschlossen.

Es zeigt sich, daß bei Probertemperaturen von 900°C, die aufgrund fehlender Konvektion nun schon bei etwa 4.5 V statt 9 V Heizspannung erreicht werden, nur Ströme von einigen 10 pA am Detektor ankommen. Durch die fehlende Fokussierung ist das Transmissionsverhältnis damit geringer als 0.01.

Mit Einbau der Quadrupoleinheit verringert sich das Transmissionsverhältnis nochmals drastisch, da nur Ladungsträger mit definierter Energie und Einschubrichtung den Quadrupolabschnitt passieren können. Das nach dem Einbau der Quadrupoleinheit kein Strom am Detektor nachgewiesen werden konnte ist nicht überraschend, da bereits ohne diese nur etwa 10 pA zum Detektor gelangen. Ein massenspezifischer Strom konnte daher nicht nachgewiesen werden. Auch die Variation der Einschubenergie erbrachte keine wesentliche Verbesserung.

Zur Abhilfe bietet sich ein empfindlicherer Detektor wie ein Channeltron und/oder der Aufbau einer Fokussierungseinheit an. Aufgrund der kurzen verfügbaren Meßzeit am Pumpstand konnte das aber nicht realisiert werden, so daß der direkte Nachweis nicht durchgeführt wurde.



Abbildung 6.1 : Abbildung des Quadrupolmassenspektrometers. Bei abgenommener Ionisierungseinheit erkennt man das darunter liegende Quadrupol-Stabsystem.



Abbildung 6.3 : Darstellung mit aufgesetzter Probenhalterungsmimik. In der Mitte ist das Einschubloch zu erkennen.



Abbildung 6.2 : Halterungsmimik mit aufgesetzter Probe

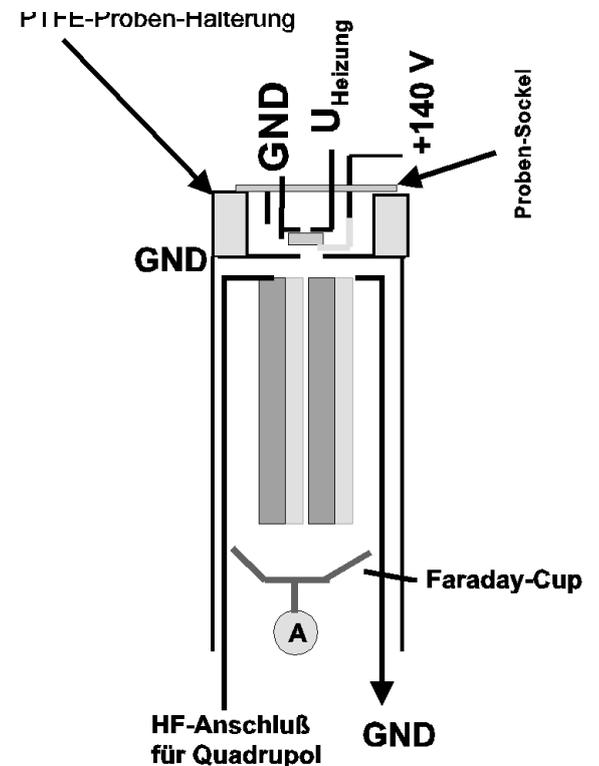


Abbildung 6.4 : Prinzip-Skizze des Aufbaus und der elektrischen Verschaltung des modifizierten Quadrupol-Massenspektrometers.

6.2 Versuche mit der Kelvin-Schwinger-Methode

Die Kelvin-Schwinger Methode gestattet nach Kapitel 3.7 die Messung von Kontaktpotentialdifferenzen V_{CPD} zwischen zwei Materialien und wird in jüngerer Zeit oft zum Nachweis gasinduzierter V_{CPD} -Änderungen verwendet.

Aus der einfachen Definition könnte man schließen, daß mit der Kelvin-Schwinger Methode die Ergebnisse aus Abschnitt 4 verifiziert werden können. Nach Kapitel 3.7 gehen aber sowohl die elektrischen Verhältnisse im Untergrundmetall als auch die in den aufgebrachtten Schichten in die Größe von V_{CPD} ein, so daß die vermeintlich gleiche Meßgröße *Austrittsarbeit* in den beiden Meßprinzipien unterschiedlich ist. Zusätzlich tritt bei $\Delta\phi$ -Messungen das Problem auf, daß sich die Austrittsarbeit der Referenzelektrode ändern kann. Meist versucht man, die Gegenelektrode gasspezifisch möglichst inert zu wählen, um die gasinduzierten Änderungen allein der Probenelektrode zuschreiben zu können. Davon kann aufgrund der Vielzahl an angebotenen Gasen jedoch nicht ausgegangen werden.

Das Ziel dieses Abschnitts liegt daher in einer genauen Beschreibung der durchgeführten Messungen und weniger auf einer genauen Diskussion und Separation der Einzelprozesse.

6.2.1 Messung an Platin-Basis Elementen

Vor der Charakterisierung von BaO und Sc₂O₃ beschichteten Proben wurden grundsätzliche Untersuchungen an Platin-Basis Elementen vorgenommen. Dazu wurde eine Probe gegenüber der Referenzelektrode plaziert, die Temperatur langsam auf 800°C gesteigert und dann der Elektroden-Abstand bis zum Erreichen einer guten Signalqualität variiert.

Anschließend wurden jeweils 30 Minuten feuchte synthetische Luft im Wechsel mit verschiedenen Gasen in Konzentrationen zwischen 3000 und 5000 ppm appliziert. Ein Gassegment dauerte ebenfalls 30 Minuten. Die Reaktion der Probe bei einer Grundtemperatur von 805°C zeigt Abbildung 6.5. Dem Meßverlauf ist eine gasabhängige Probenreaktion zu entnehmen. Der Wert von V_{CPD} nimmt für alle Gase bis um 250 meV zu. Jedoch werden nach 30 Minuten bei keinem Gas stabile Endwerte erreicht und auch das reversible Erreichen des Grundniveaus fand nicht statt.

Die genauere Betrachtung des Zeitverlaufs gibt Hinweise darauf, das das Meßsignal möglicherweise durch mindestens 2 Prozesse gebildet wird. Zum Zeitpunkt $t=215$ Minuten (Sauerstoffreduktion von 20 % auf 1 %) ist ein Abfall um etwa 35 meV in weniger als 1 Minute festzustellen. Dann dominiert ein langsamerer Prozess, der das Signal in etwa 29 Minuten wieder um 80 meV ansteigen läßt. Bei Wegnahme des Gases reagiert die Probe mit einer schnellen Zunahme von etwa 40 meV, was mit dem Abfall zu Beginn des Gasangebots korreliert.

Die Kombination eines schnellen und eines langsamem Prozesses ist, wenn auch weniger offensichtlich, bei den anderen Gasen festzustellen. Bei Gasangebot folgt zunächst immer eine schnelle V_{CPD} Änderung, die in ein langsames Ansteigen übergeht.

Die langsame Gasreaktion ist möglicherweise durch die Wechselwirkung an der relativ kalten Al₂O₃-beschichteten Edelstahlelektrode verursacht, während das schnelle Reagieren möglicherweise auf die Oberflächenreaktion am heißen Platin zurückgeführt werden kann.

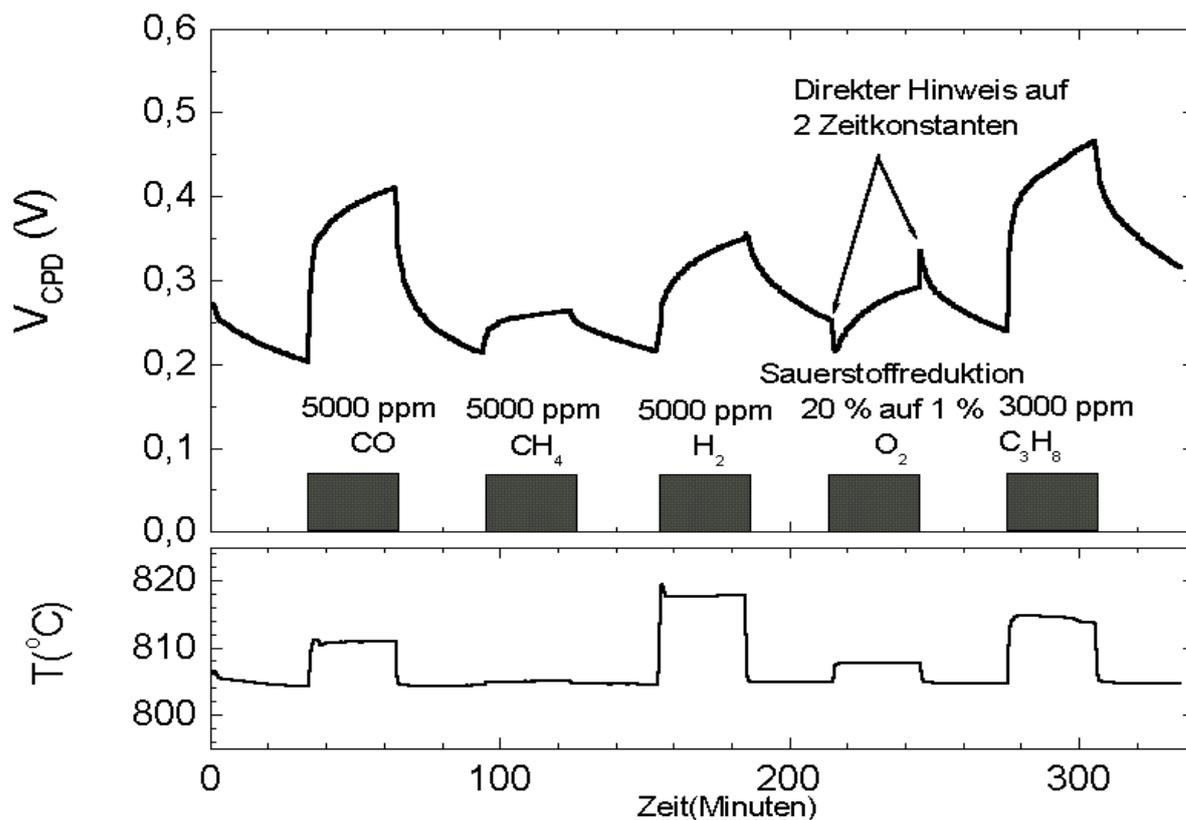


Abbildung 6.5 : Temperatur- und V_{CPD} -Zeitverlauf eines Platin-Basis-Elements bei 805°C und zeitweiligem Gasangebot.

6.2.2 Messung an Scandium-Oxid modifizierten Proben

In der gleichen Weise wie Platin-Basis Elemente sind auch Sc_2O_3 -modifizierte Proben bei 800°C charakterisiert worden. Das bezieht sich auf Probeneinbau, Signaleinstellung und Gasapplikation.

Um zuvor den Einfluß der gasinduzierten Temperaturänderungen abzuschätzen, wurde das V_{CPD} Signal im Temperaturbereich von 650°C bis 850°C in synthetischer feuchter Luft untersucht. Abbildung 6.6 zeigt ein mit steigender Temperatur abnehmendes V_{CPD} -Signal. Der graue Kasten umrahmt den verwendeten Temperaturbereich. Die lineare Approximation bei 800°C zeigt, daß sich das Ausgangssignal um lediglich 2.7 meV ändert, wenn die Temperatur um 15 K zu- oder abnimmt.

Die anschließende Gasmessung bei etwa 800°C entspricht der an Platin-Basis Proben.

Der Zeitverlauf in Abbildung 6.7 ist dem von Platin-Basis Elementen in Abbildung 6.5 sehr ähnlich. Die absoluten gasinduzierten V_{CPD} -Änderungen sind im Vergleich aber geringer, das Maximum beträgt bei 5000 ppm CO nur 30 meV. Das Meßsignal zeigt bei Kohlenmonoxid und Methan-Angebot nur wenig Drift. Das widerspricht der Annahme, daß der langsame Prozeß nur an der Gegenelektrode stattfindet. Zur näheren Diskussion siehe Abschnitt 6.2.4.

Die genauere Betrachtung des Zeitverlaufs bei Gasangebot läßt auch hier mindestens zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen vermuten. Um die Temperaturabhängigkeit bei Sc_2O_3 modifizierten Proben abzuschätzen, wurde eine zweite im Verlauf identische Messung bei 500°C durchgeführt. Es zeigt sich in Abbildung 6.8, daß die Gasreaktion durch die verringerte Temperaturänderung merklich geändert wird. So reagiert die Probe jetzt auf 5000 ppm CO mit einer Änderung von etwa 140 meV, das ist fast 5 mal mehr als bei 800°C . Bei Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Propan und Sauerstoffreduktion zeigt sich auch hier wieder eine schnelle und eine langsame Reaktion, die überlagert den Zeitverlauf des Meßsignals bestimmen. Einzig Methan weist einen nahezu stabilen Endwert auf, so daß der langsame Prozeß hier möglicherweise nicht stattfindet. Vernachlässigt man den langsamen Prozeß im Summensignal, so läßt sich bei Angebot von Wasserstoff, Methan, Propan und bei Sauerstofferniedrigung eine Austrittsarbeiterniedrigung feststellen. Einzig Kohlenmonoxid bewirkt weiterhin eine Zunahme.

Eine genauere Untersuchung des Zeitverhaltens bei Gasangebot wurde anhand von Kohlenmonoxid durchgeführt. Dazu sind für 40 Minuten erneut 5000 ppm CO angeboten und der Zeitverlauf von V_{CPD} ermittelt worden. Abbildung 6.9 zeigt das Ergebnis. Es wurde versucht, an die gemessenen Werte (Vierecke) eine parametrisierte Kurve mit 2 Zeitkonstanten anzupassen:

$$V_{CPD} = V_0 + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

Der Vergleich der Daten mit dem Fit zeigt eine gute Übereinstimmung, so daß die Annahme von 2 Prozessen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten sinnvoll erscheint. Der Fit an die experimentellen Werte ergibt für τ_1 0.95 und für τ_2 35.1. Der Prozess 1 läuft also rund 37 mal schneller ab. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sich mehrere Reaktionsmechanismen mit ähnlicher Zeitkonstante als ein Prozess darstellen. Durch die relativ geringe Aufnahmefrequenz von maximal 2 Werten in der Minute, ist eine Unterscheidung sehr eng benachbarter Zeitkonstanten nicht möglich.

Zusammenfassend scheint Sc_2O_3 bei Temperaturen um 500°C besser zur Gasdetektion als

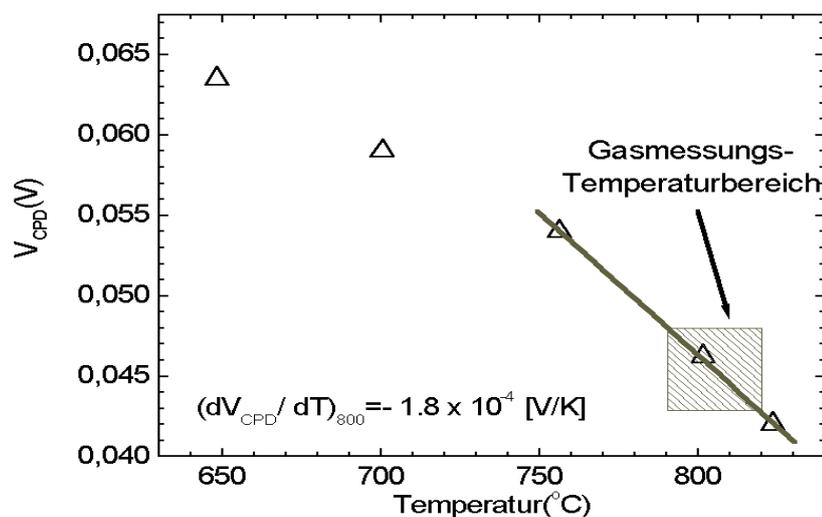


Abbildung 6.6 : Temperaturabhängigkeit von V_{CPD} einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe in feuchter synthetischer Luft. Der graue Kasten umrahmt den verwendeten Temperaturbereich. Die lineare Approximation bei 800°C zeigt, daß sich das Ausgangssignal um lediglich 2.7 meV ändert, wenn die Temperatur um 15 K ab- oder zunimmt.

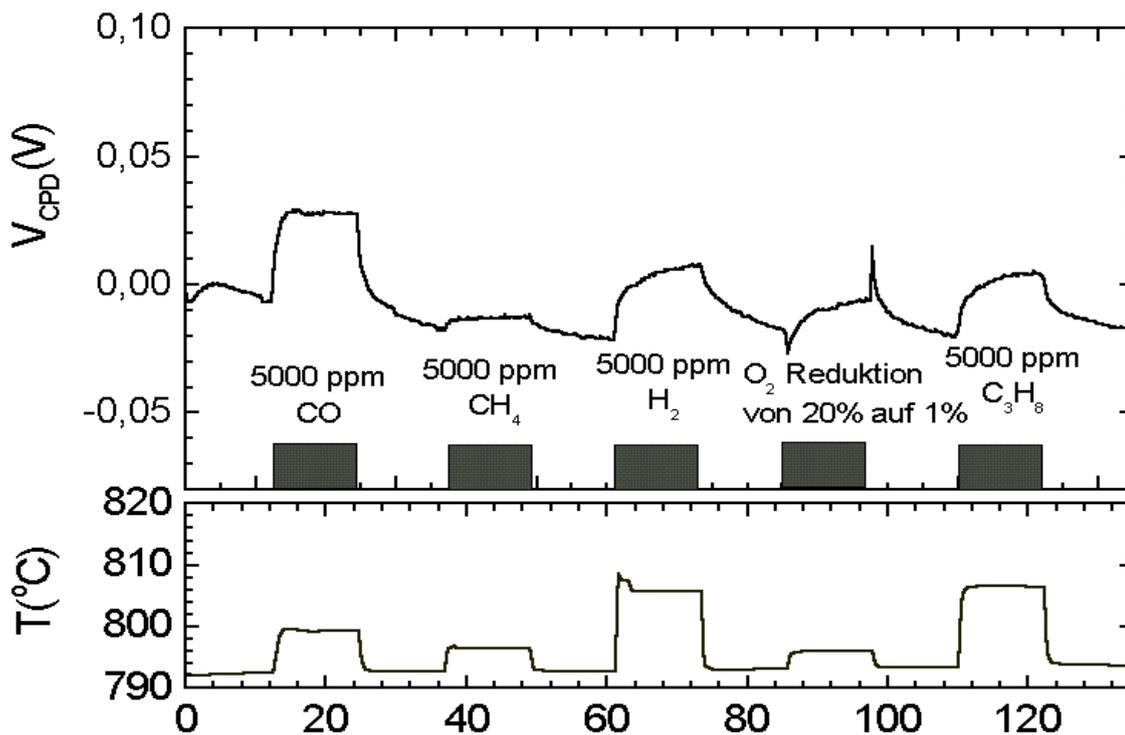


Abbildung 6.7 : Temperatur und V_{CPD} -Zeitverlauf einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe bei $790^\circ C$. Die jeweils applizierten Gase sind vermerkt.

bei $800^\circ C$ geeignet zu sein. Das veranschaulicht die Temperaturabhängigkeit der Gasadsorption sehr deutlich.

6.2.3 Messung an Barium-Oxid modifizierten Proben

BaO-modifizierte Proben wurden im Temperaturbereich von $500^\circ C$ bis $830^\circ C$ hinsichtlich ihres gassensitiven Verhaltens charakterisiert. Die Oberfläche wurde nicht formiert (vgl. Abschnitt 4.3.4). Beginnend mit $500^\circ C$ wurde das gleiche Gasprogramm wie schon für Platin-Basis-Elemente und Sc_2O_3 -modifizierte Proben durchlaufen. Das Ergebnis der Messung zeigt Abbildung 6.10. Alle Gase verringern die Potentialdifferenz zwischen Proben- und Referenzelektrode. Die Gasreaktion zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit. So ist die Reaktion auf 5000 ppm Methan bei $500^\circ C$ vernachlässigbar, nimmt jedoch mit steigender Temperatur zu und erreicht bei $830^\circ C$ V_{CPD} -Änderungen von rund 180 mV. Ein ähnliches Verhalten gilt auch für Kohlenmonoxid und Propan. Einzig die Wasserstoffreaktion zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Der Sauerstoffgehalt des Gases scheint bei allen untersuchten Temperaturen keine Auswirkungen auf das V_{CPD} -Signal zu haben. Im Vergleich zu Scandium-Oxid und Platin-Basis Elementen erreicht das Meßsignal stabile Werte. Ein langsamer, zur Drift führender Prozess scheint hier unterdrückt. Allenfalls ist bei Propan und Wasserstoff eine geringe Drift zu erkennen. Im oberen Bildabschnitt ist noch eine Messung bei Raumtemperatur angefügt, aus der sich keinerlei

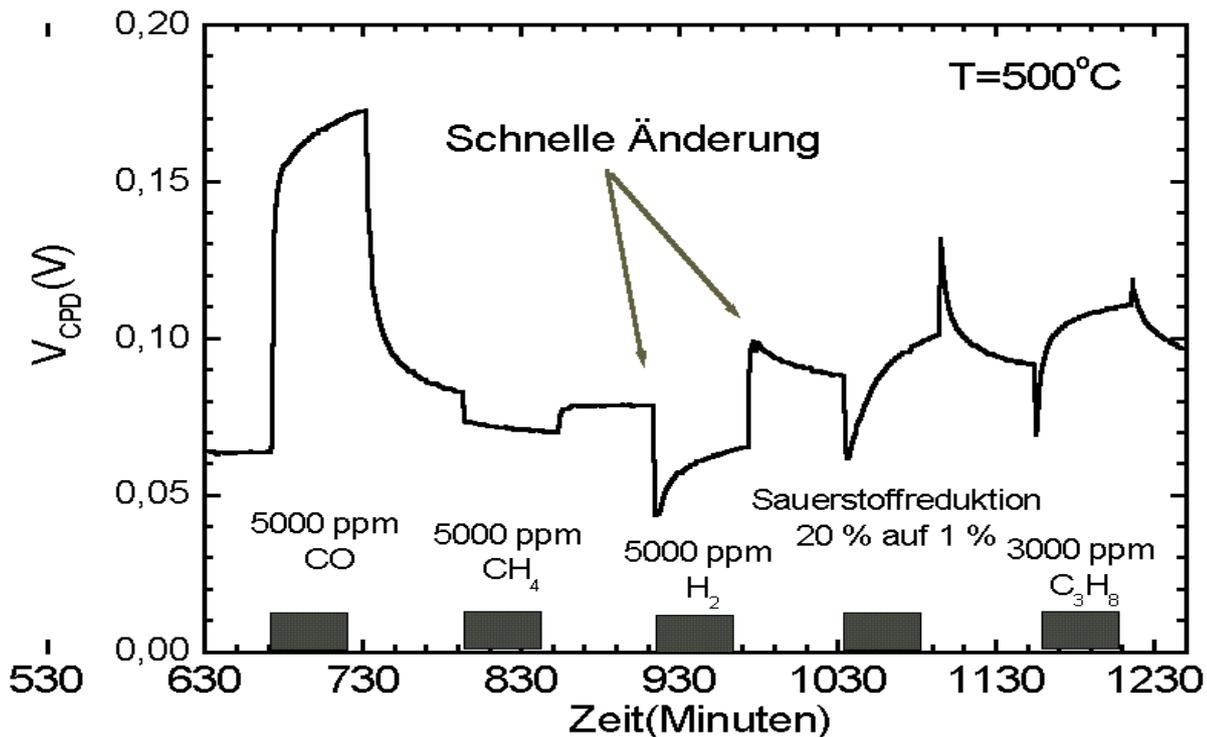


Abbildung 6.8 : Zeitverlauf von V_{CPD} einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe bei $500^\circ C$. Die jeweils angebotenen Gase sind vermerkt.

Gasreaktion ergibt. Demnach bedarf es zur Gasdetektion mit BaO-Proben Temperaturen über $23^\circ C$.

6.2.4 Diskussion der Kelvin-Messungen

Im Vergleich zu den thermischen Emissionsstrom-Messungen, scheint die Gaswechselwirkung auf den ersten Blick bei allen Probenotypen wesentlich langsamer abzulaufen. Innerhalb von 30 Minuten wird oft kein stabiler Endwert erreicht. Im Gegensatz zeigen die Messungen des thermischen Emissionsstroms in Kapitel 4 sehr schnell stabile Endwerte, in meist weniger als einer Minute.

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich aber, daß die V_{CPD} -Reaktion aus mindestens 2 zeitabhängigen Prozessen besteht. Darauf ist in den einzelnen Kapiteln schon hingewiesen worden. In Abschnitt 6.2.2 wurde der Zeitverlauf des Meßsignals durch 2 verschiedene Zeitkonstanten beschrieben. Die Konstante des schnellen Prozesses liegt im Bereich von 1 Minute, die des Langsamen bei etwa 35 Minuten. Möglicherweise ist der schnelle Prozeß mit der Adsorption von Gasen an der heißen Probenoberfläche korreliert, während die langsame Reaktion an der relativ kalten und reaktionsträgen Referenzelektrode stattfindet.

Platin-Basis Elemente

Nimmt man als Arbeitshypothese im Folgenden an, daß die V_{CPD} -Änderung allein der Probe zugeschrieben werden kann, so zeigen Platin-Basis Elemente bei $800^\circ C$ Änderungen

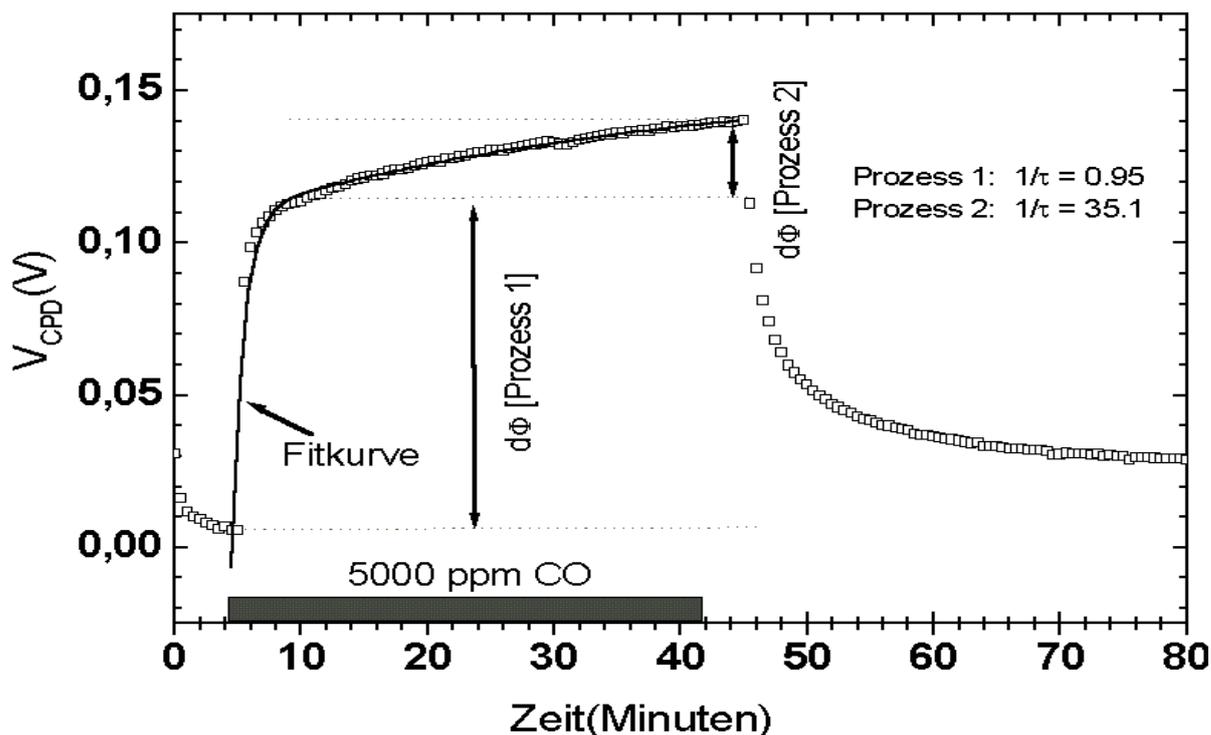


Abbildung 6.9 : Zeitverlauf von V_{CPD} einer Sc_2O_3 -modifizierten Probe bei $500^\circ C$. Es wurden für 40 Minuten 5000 ppm Kohlenmonoxid angeboten.

von bis zu 220 meV (auf 5000 ppm Kohlenmonoxid oder 3000 ppm Propan). Die Richtung der Änderung wird aus

$$V_{CPD} = \frac{\phi^{Probe} - \phi^{Edelstahl}}{e}$$

bestimmt. Setzt man $\phi^{Edelstahl}$ konstant, dann folgt:

$$\phi^{Probe(Gas)} = \phi^{Probe(Luft)} + e \cdot V_{CPD}(Gas) - e \cdot V_{CPD}(Luft)$$

Danach nimmt die Austrittsarbeit bei allen reduzierenden Gasen zu. Vernachlässigt man die langsame Drift im Sumensignal, so läßt sich der schnellen Änderung bei Sauerstoffreduktion eine Austrittsarbeitserniedrigung zuordnen. Bei allen anderen Gasen führt auch der schnelle Prozess immer zu einer ϕ -Erhöhung.

Die ϕ -Erhöhung bei Wasserstoffangebot soll kurz näher diskutiert werden. Modellhaft führt die Adsorption von H_2 zur Ausbildung eines austrittsarbeitserniedrigenden Dipolmoments. Die experimentell gefundene Erhöhung widerspricht damit zunächst der Anschauung. Eine mögliche Erklärung dieses Sachverhalts ergibt sich aus dem Jellium-Modell, in dem die Metalloberfläche durch positive Ionenrümpfe und ein etwas in den Außenraum ragendes Elektronengas veranschaulicht wird[HG94].

Durch die Bildung einer adsorptionsinduzierten positiven (Partial-) Ladung an der Metalloberfläche ist es denkbar, daß das Elektronengas etwas weiter in den Außenraum gezogen wird und der Metall-Dipolanteil an der Austrittsarbeit erhöht wird. Überwiegt der letztere Effekt die ϕ -verringere Dipol-Bildung, so ist eine effektive Austrittsarbeitserhöhung verständlich.

Ein Vergleich mit den aus der thermischen Emission errechneten $\Delta\phi$ -Werten scheidet aus, da aufgrund der hohen Austrittsarbeit von Platin in Abschnitt 4.2 keine Gasmessungen durchgeführt werden konnten. Die gemachten Aussagen gelten wohlgerne nur für den Fall, daß die Referenzelektrode keine Wechselwirkung mit dem Gas eingeht.

Eine Diskussion bei den folgenden Materialien erscheint wenig sinnvoll, da die beitragenden Mechanismen aufgrund der Vielzahl an heterogenen Adsorptionsplätzen nicht klar unterschieden werden können.

Scandium-Oxid modifizierte Proben

Scandium-Oxid zeigt ein von der Temperatur abhängiges gassensitives Verhalten. Bei 800°C unterscheidet sich die Reaktion qualitativ nicht wesentlich von Platin-Basis Elementen: bis auf Sauerstoff erhöht sich jeweils die Austrittsarbeit. Quantitativ werden aber nur Änderungen von maximal 30 meV und das auf 5000 ppm Kohlenmonoxid erreicht. Die anderen Gase zeigen noch kleinere V_{CPD} -Änderungen.

Die thermischen Emissionsströme in Abbildung 4.22 (Seite 76) zeigen bei 875°C auf fast alle Gase eine Emissionsstromerniedrigung, was einer Austrittsarbeitserhöhung entspricht. Lediglich Sauerstoff und Wasserstoff reagieren in die andere Richtung. Hier zeigt sich, daß die Ergebnisse der beiden Meßverfahren nicht eindeutig korrelieren. Das ist aufgrund der

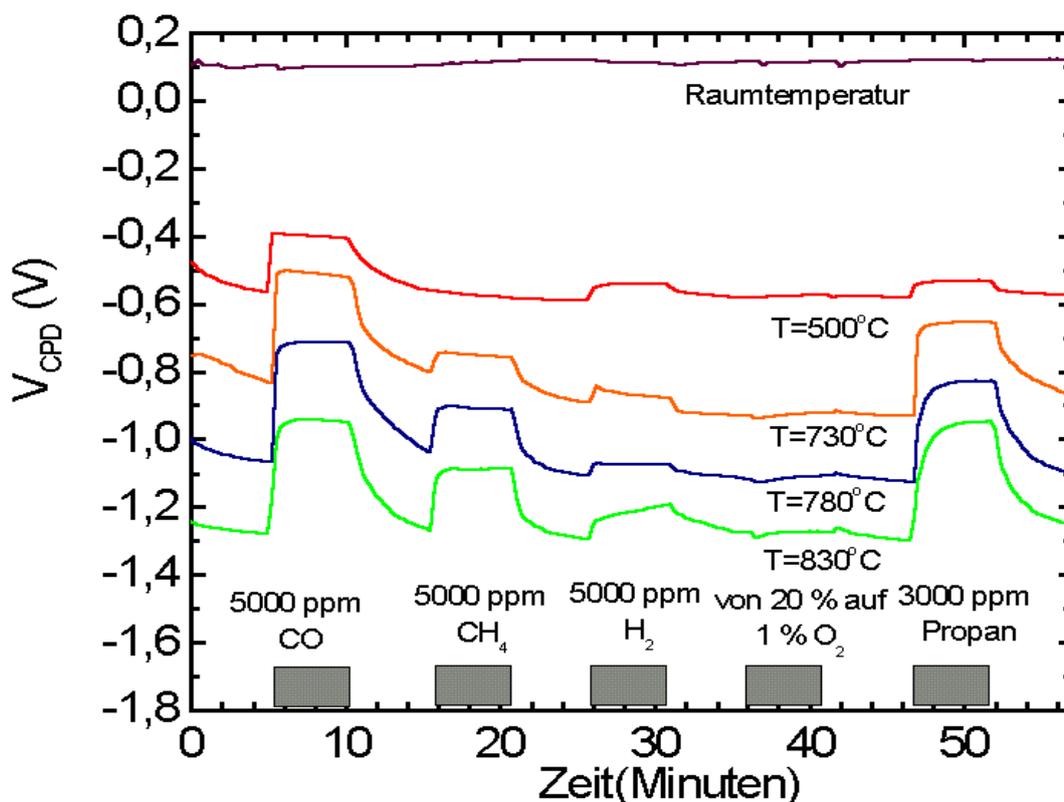


Abbildung 6.10 : Zeitverlauf von V_{CPD} einer BaO-modifizierten Probe für Temperaturen zwischen 23°C und 830°C, wobei die jeweils applizierten Gase vermerkt sind. Die Gaswechselwirkung zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit.

einschränkenden Annahme, daß die Referenzelektrode ihre Austrittsarbeit nicht ändert, auch nicht zwingend zu erwarten.

Die Größenordnung der Austrittsarbeitsänderung von nur wenigen zehn meV korreliert dagegen gut mit der Sensitivität von thermischen Emissionsströmen. Nach Kapitel 2 wird die Sensitivität durch $S = \exp\left(-\frac{\Delta\phi}{kT}\right)$ beschrieben. Bei 875°C und 30 meV Austrittsarbeitsänderung liegt $1/S$ im Bereich von 1.4. Das beschreibt zumindest die Größenordnung der in Abbildung 4.22 (Seite 76) gemessenen Sensitivitäten sehr gut.

Barium-Oxid modifizierte Proben

Barium-Oxid zeigt in Abbildung 6.10 ein im Vergleich zu den anderen Proben stabiles Zeitverhalten. Unter der Annahme, daß die Gegenelektrode ihre Austrittsarbeit nicht ändert, führen alle angebotenen Gase zu einer Austrittsarbeitserhöhung:

$$\phi^{Probe(Gas)} - \phi^{Probe(Luft)} = e \cdot V_{CPD}(Gas) - e \cdot V_{CPD}(Luft)$$

Der Ausdruck nimmt in allen Fällen positive Werte an, so daß die Austrittsarbeit in Gas größer als an Luft ist. Dieses Ergebnis widerspricht den Ergebnissen aus Abschnitt 4.3, da die Applikation der gleichen Gase dort immer zu einer Austrittsarbeitserniedrigung führt. Demnach widerspricht die Annahme einer alleinigen Wechselwirkung an der Probe der Realität. Die Größenordnung der V_{CPD} -Änderung vermag jedoch die BaO-Sensitivitäten in Kapitel 4.3 teilweise zu beschreiben. So ändert sich V_{CPD} bei 830°C auf 5000 ppm Kohlenmonoxid um etwa 330 meV. Eingesetzt in $S = \exp\left(-\frac{\Delta\phi}{kT}\right)$ ergibt das S-Werte von etwa 20. Dort wurden bei 825°C Werte von 8 gemessen. Für Wasserstoff ergeben sich bei 825°C V_{CPD} -Änderungen von rund 100 meV, was Sensitivitäten um den Faktor 3 entspricht. Die thermischen Emissionsströme zeigen in diesem Temperaturbereich, etwas saugspannungsabhängig, Werte um 5. Damit beschreiben die V_{CPD} -Änderungen zumindest die Größenordnung der gemessenen Sensitivitäten richtig.

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß Kelvin-Schwinger Messungen auch bei höheren Temperaturen von bis zu 900°C zur Messung der gassensitiven Eigenschaften eines Materials geeignet sind. Im Gegensatz zur Messung mit thermischen Emissionsströmen sind hier sogar isolierende Materialien möglich [Ost00], was in dieser Arbeit aber nicht ausgenutzt wurde. Durch die Untersuchung verschiedener Probentypen wurde deutlich, daß neben der Temperatur auch die materialspezifischen Oberflächeneigenschaften starken Einfluß auf die Gaswechselwirkung nehmen.

Das generelle Problem der Kelvin-Schwinger-Messungen tritt aber auch hier zutage: die Gegenelektrode ist gegenüber der Vielzahl angebotener Gase nicht als inert anzusehen. Die alleinige Zuordnung von ΔV_{CPD} zur Probenaustrittsarbeit führt in der Diskussion zu Widersprüchen mit den Ergebnissen aus Kapitel 4. Die Annahme einer inerten Edstahlelektrode ist daher sehr wahrscheinlich nicht gerechtfertigt. Trotzdem vermögen die gemessenen V_{CPD} -Werte die in Kapitel 4 (ab Seite 55) beschriebenen Sensitivitäten in der Größenordnung richtig zu beschreiben.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit liefert erste experimentelle Untersuchungen zur Austrittsarbeits-Gas-Sensorik mit Hilfe von thermischen Emissionsströmen.

Die theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 diskutieren die thermische Elektronen-Emission und andere ladungsträgererzeugende Mechanismen, die zu einem meßbaren Strom im verwendeten Aufbau führen können. Es wird offenkundig, daß die auftretenden Ströme lediglich im femto- bis nA-Ampere Bereich liegen und es auf den definierten Nachweis ankommt.

Die Konstruktion eines geeigneten Meßaufbaus ist Thema des ersten Abschnitts von Kapitel 3. Es kann gezeigt werden, das die Detektion von Strömen bis hinunter zu 50 fA möglich ist. Als sichere Nachweisgrenze wird jedoch der doppelte Wert von 100 fA festgesetzt. Feuchte- und andere Umgebungseinflüsse haben auf diesen Wert keinen Einfluß.

Als stabile Emissionsmaterialien bleiben an sauerstoffhaltigen Atmosphären zwischen 500°C und 1050°C primär Oxide übrig. Die folgende Aufstellung gibt die in dieser Arbeit untersuchten Proben- bzw. Oxidtypen wieder:

- Platin-Basis-Element. Es handelt sich um eine Keramik, auf die eine Heizungsstruktur und eine ganzflächige Platin-Elektrode aufgebracht sind. Die Elektrode nimmt später zusätzliche emissive Materialien auf
- BaO modifiziert: Basis-Element mit in Pastenform aufgebrachtem BaO
- Sc₂O₃ modifiziert: Basis-Element mit Sc₂O₃ in Pastenform
- CeO₂ modifiziert: Basis-Element mit CeO₂ in Pastenform
- BaO-Sc₂O₃ modifiziert: Basis-Element mit im Verhältnis von 1:1 aufgebrachtem BaO und Sc₂O₃
- BaO-CeO₂ modifiziert: Basis-Element mit im Verhältnis von 1:1 aufgebrachtem BaO und CeO₂

Zusammenfassung der Untersuchung negativer Emissions-Ströme

Die thermische Elektronen-Emission führt bei Platin-Basis Elementen bei Temperaturen unter 1050°C zu keinen Strömen über 100 fA. Demgegenüber zeigt BaO bei 950°C einige pico-Ampere. Scandiumoxid liegt mit seinem Emissionsverhalten zwischen dem von Platin und Barium-Oxid. Cer-Oxid (CeO₂) produziert nur bei Temperaturen über 1050°C geringe Emissionsströme im fA-Bereich, ähnlich dem Verhalten von Platin-Basis-Elementen. Die genauere quantitative Charakterisierung des Emissionsstroms aller Probentypen anhand einer Richardson-Dushman-ähnlichen Gleichung der Form

$$I = j \cdot A = C_0(E) \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

führt zu materialcharakteristischen, der Austrittsarbeit proportionalen Anregungsenergien E_a . Die Konstante C_0 erweist sich bei der Mehrzahl der untersuchten Probentypen

bei gleicher Feldstärke als nahezu materialunabhängig, so daß analog dem thermischen Emissionsstrom im Vakuum die Emission an Atmosphäre im Wesentlichen durch E_a charakterisiert ist.

Die Untersuchung der Gaswechselwirkung an verschiedenen Materialtypen zeigt einen drastischen Einfluß des Materials bzw. seiner chemischen Oberflächeneigenschaften. Die gemessenen Sensitivitäten differieren je nach Probenotyp erheblich. Durch Wahl des Emissionsmaterials bzw. durch Modifikation der chemischen Oberflächeneigenschaften kann das gassensitive Ansprechverhalten daher maßgeblich beeinflusst werden.

Zusammenfassend konnte als ein zentrales Ergebnis dieses Abschnitts gezeigt werden, daß die Gasdetektion auf der Basis von thermischen Emissionsströmen möglich ist.

Zusammenfassung der Untersuchung positiver Emissions-Ströme

Es zeigten sich jedoch auch bei positiven Saugspannungen U_s meßbare Ströme, die meist um mehr als eine Größenordnung über den negativen Strömen lagen. Letztere zeigen eine Konstanz über Stunden und Tage (dem Untersuchungszeitraum) während die positiven Ströme nicht stabil sind. Alle Probenotypen zeigten bereits nach Minuten ein Abnehmen des Stroms. Die Stärke des Abfalls ist der angelegten Saugspannung, der Temperatur und damit der Stromgröße proportional.

Die Messung der gassensitiven Eigenschaften führt zu einem weiteren zentralen Ergebnis dieser Arbeit: Die Emission positiver Ströme ist bei den untersuchten Probenotypen im Gegensatz zu den Negativen nur gering von der umgebenden Gasatmosphäre beeinflusst.

Mit der Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS) an Platin-Basis und Gold-Basis-Elementen konnten Alkali-Metalle als mögliche Verursacher des Emissionsstroms identifiziert werden. Aufgrund ihrer geringen Ionisationsenergie können Alkali-Metalle leicht ionisiert und thermisch als positive Ladungsträger desorbiert werden. Die Ionisation selbst kann mit Hilfe des Oberflächenionisationsmechanismus oder durch bereits ionisch gebundene, in der Schicht und an der Oberfläche vorhandene Alkali-Verunreinigungen verstanden werden.

Der letzte Mechanismus erscheint bei den untersuchten Proben wahrscheinlicher, da die Oberflächenionisation einen austrittsarbeitsabhängigen Strom voraussagt ([Com98]), der durch eine Gasadsorption exponentiell moduliert wird. Eine solch starke Änderung bei Gasangebot wurde aber nicht festgestellt.

Zusammenfassung der Ergebnisse mit alternativen experimentellen Methoden

Die direkte massenspektroskopische Untersuchung der positiven und negativen Emissionsströme mit Hilfe eines modifizierten, kommerziellen Massenspektrometers in Kapitel 6 konnte aufgrund der zu geringen Nachweisgrenze des verwendeten Detektors nicht durchgeführt werden.

Jedoch konnten mit Kelvin-Schwinger-Messungen gasinduzierte Austrittsarbeitsänderungen an den untersuchten Proben ebenfalls nachgewiesen werden. Die Proben-Oberflächeneigenschaften sowie die Temperatur zeigen auch hier signifikanten Einfluß auf das gassensitive Verhalten. Ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 ist jedoch

nicht möglich, da mit Kelvin-Schwingern immer nur eine Änderung der *Austrittsarbeit*-*differenz* zwischen zwei Materialien gemessen werden kann. Zudem beeinflussen die emittierten Ströme aufgrund der angelegten Kompensations-Feldstärken auch das Ausgangssignal der Regelelektronik. Die prinzipielle Funktionsweise der Kelvin-Messungen bei hohen Temperaturen bis zu 900°C konnte aber gezeigt werden.

Ausblick

Für die Zukunft verbleibt die genaue Untersuchung der Gaswechselwirkung an einem Probenotyp als interessante Aufgabe. Um die genaue Zuordnung des Gaseinflusses auf die Oberflächeneigenschaften (Fermi-Level, Dipolschichten / Affinität etc.) zu erreichen, bedarf es einer geeigneten Analytik, die für diese Arbeit jedoch nicht zur Verfügung stand. Mit Schaffung dieser Analytik erscheint dann ein genaueres Verständnis der hier gezeigten Messungen möglich.

Auch die Untersuchung von Systemen mit Abmessungen im Nanometerbereich erscheint für die Zukunft interessant. Insbesondere das Gebiet der Feld-Emission profitiert davon, daß geladene Teilchen auf ihrem Weg zwischen zwei Elektroden im Nanometerbereich nicht genug Energie zur Stoß-Ionisation aufnehmen können. Ein Durchbruch der Luft kann dann auch bei extrem hohen Feldstärken von einigen Volt pro Mikrometer verhindert werden. Der durch die Fowler-Nordheim Gleichung[Aza62] beschriebene Feldemissionsstrom zeigt wie die thermische Emission eine exponentielle Austrittsarbeitabhängigkeit, so daß Feldemitter prinzipiell ebenfalls als Austrittsarbeitssensoren in Frage kommen. Erste Untersuchungen mit Feld-Emittern an Raumluft sind in [DSHA97] zu finden. Diese Strukturen sind vor allem durch den möglichen Betriebstemperaturbereich von Raumtemperatur (RT) bis zu einigen hundert Grad Celsius interessant. Selbst Werte unter RT sind möglich, vorausgesetzt man erhält bei allen Betriebstemperaturen eine stabile Emission.

A SIMS-Spektren

A.1 Platin-Basis- und Gold-Basis-Elemente

In Kapitel 5.4 sind mit Hilfe der Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie Untersuchungen zur Oberflächenbelegung an verschiedenen Probenotypen durchgeführt worden.

Im Folgenden sind die ausstehenden Sekundärionen-Ausbeuten der Probenotypen G1,G2, PB1 und PB2 im Massen/Ladungsbereich 80-240 m/e gezeigt.

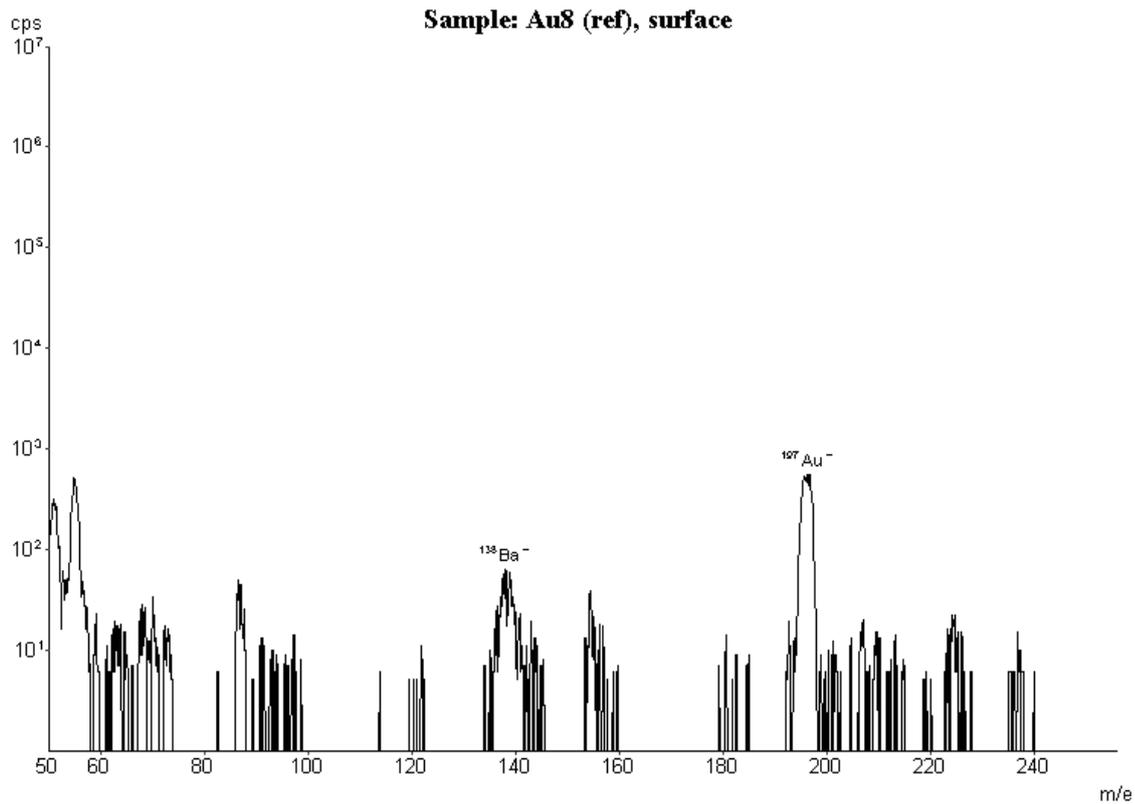


Abbildung A.1 : Ausbeute an Sekundärionen der Probe G1 im Massen/Ladungs-Bereich 80-240 m/e.

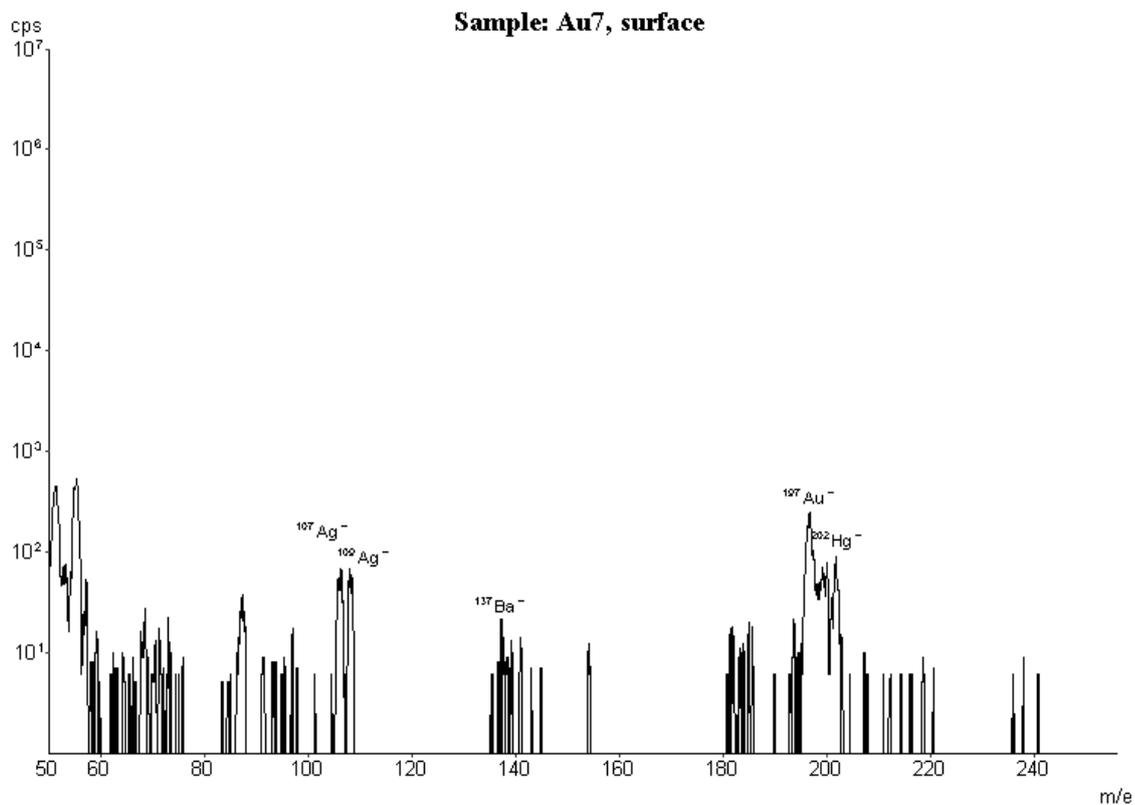


Abbildung A.2 : Ausbeute an Sekundärionen der Probe G2 im Massen/Ladungs-Bereich 80-240 m/e.

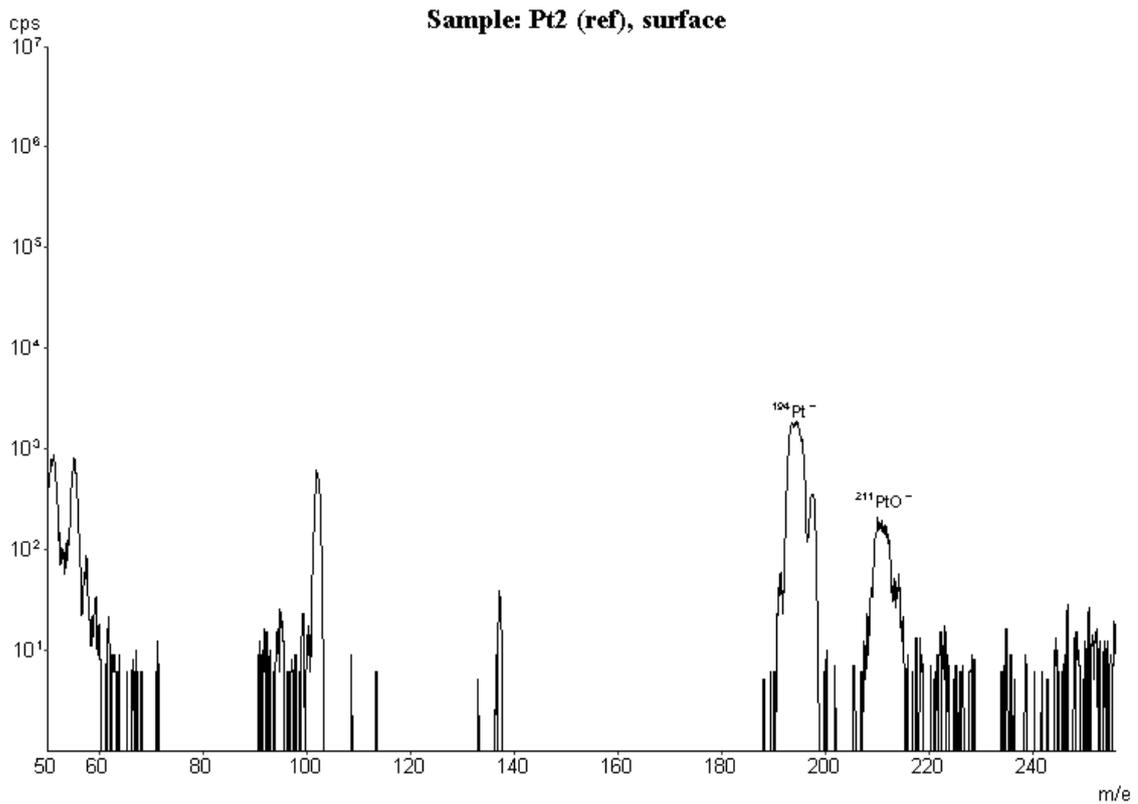


Abbildung A.3 : Ausbeute an Sekundärionen der Probe PB1 im Massen/Ladungs-Bereich 80-240 m/e .

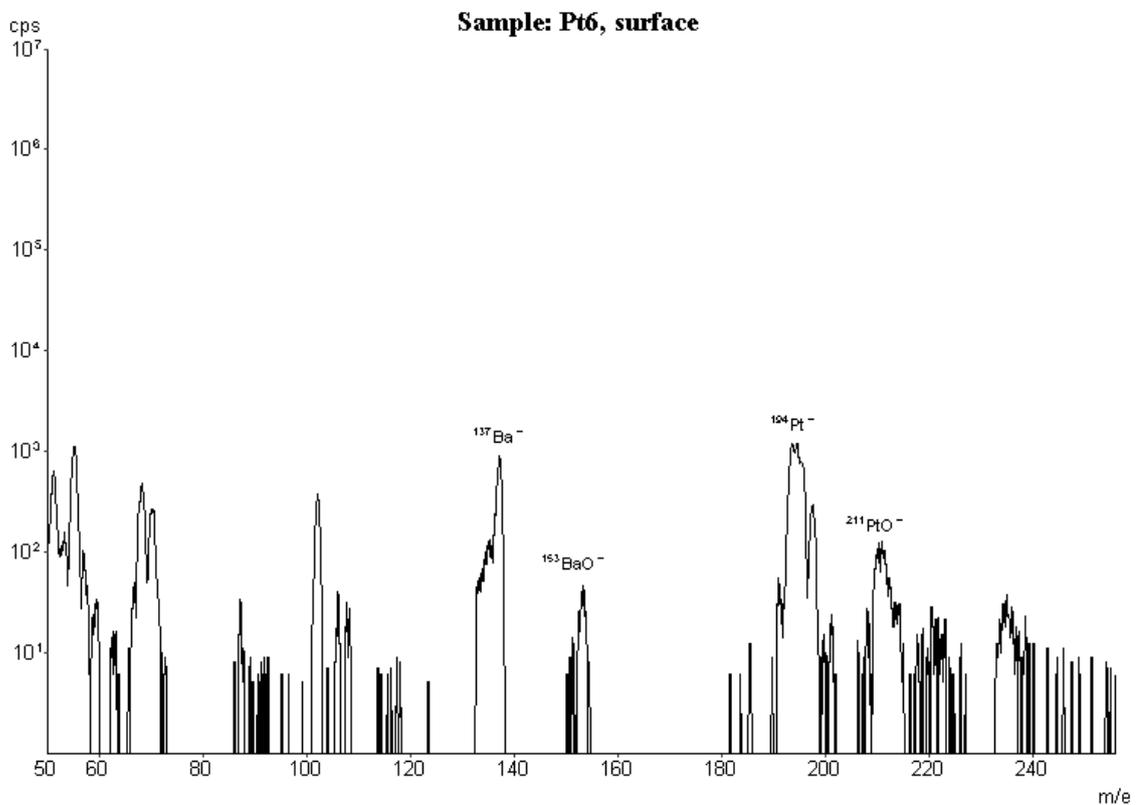


Abbildung A.4 : Ausbeute an Sekundärionen der Probe PB2 im Massen/Ladungs-Bereich 80-240 m/e .

Literatur

- [Ada82] A.W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley and Sons, 1982.
- [AH60] C.B. Alcock and G.W. Hooper. Thermodynamics of the gaseous oxides of the platinum group metals. *Proc. R. Soc., London Ser., A*:551f, 1960.
- [AJM93] G.D. Alton, M.T. Johnson, and G.D. Mills. A simple positive/negative surface ionization source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A*(328):154–59, 1993.
- [Aks87] S.G. Akserov. The relationship between the parameters characterizing thermionic emission. *Soviet Journal of Communications Technology and Electronics*, 32(5):186–188, 1987.
- [Alt92] G.D. Alton. A simple, high efficiency, negative surface ionization source. *Rev. Sci. Instrum.*, 63(4):2453–54, 1992.
- [Aza62] Azaroff. *Electron Processes in Materials*. Mc Graw-Hill, 1962.
- [Bec95] G. Beck. *Edelmetall-Taschenbuch*. Hüthig Verlag, 1995.
- [Bel93] Y. Belchenko. Surface negative ion production in ion sources. *Review of Scientific Instruments*, 64(6):1385–93, 1993.
- [BNK94] M.F. Butman, J. Nakamura, and H. Kawano. Thermal ion emission from potassium fluoride deposited on a substrate-metal surface. *Applied Surface Science*, 78(4):421–35, 1994.
- [BVB94] F. Bozon-Verduraz and A. Bensalem. Ir studies of cerium dioxide: Influence of impurities and defects. *J. Chem. Soc.*, 90(4):653–657, 1994.
- [CH90] C. Crombeen and J. Hasker. Some experiments on the role of oxygen and surface reactions for tungsten and scandate thermionic emitters. *IEEE Transa. on Elect. Devices*, 37(12):2585–88, 1990.
- [CLL99] K.-S. Chou, T.-K. Lee, and F.-J. Liu. Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor. *Sensors and Actuators B*, 56:106 – 111, 1999.
- [Com98] F.-M. Company. Lambda-sonder mit großem messbereich auf basis der austrittsarbeit. *Patenschrift*, EP 0 583 071 B1, 1998.
- [CR70] P.P. Craig and V. Radeka. Stress dependence of contact potential: The ac kelvin method. *The Review of Scientific Instruments*, 41(2):258–64, 1970.
- [Cre01] A. Creations. The online materials information resource. <http://www.matweb.com/>, 2001.
- [DAO94] J.E. Delmore, A.D. Appelhans, and J.E. Olson. Self imaging of surface ionization surces - whre do the ions come from. *Int. Journal of Mass Spectroscopy and Ion Process*, (140):111–122, 1994.

- [DM45] J. Dosse and G. Mierdel. *Der elektrische Strom im Hochvakuum und in Gasen*. Hirzel Verlag, 1945.
- [DSHA97] A.A.G. Driskill-Smith, D.G. Hasko, and H. Ahmed. Nanoscale field emission structures for ultra-low voltage operation at atmospheric pressure. *Applied Physics*, 71(21):3159–61, 1997.
- [Eng55] A.v. Engel. *Ionized Gases*. Clarendon Press, 1955.
- [Fis97] B. Fissmer. *Mikrokalorimeterbetrieb von Gassensoren in Mikrosystemtechnik zur Bestimmung von Heizgasen*. Fachhochschule Lübeck, 1997.
- [Fle92] M. Fleischer. *Präparation und Charakterisierung von Galliumoxid-Dünnschichten. Untersuchung der gassensitiven elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften*. Dissertation, Technische Universität München, 1992.
- [Fli91] T. Fliesbach. *Quantenmechanik*. BI-Verlag, 1991.
- [Fra97] J. Frank. Persönliche mittlung dr. frank,. *ZT MS 2, SIEMENS AG, München*, 1997.
- [Fre26] H. Freundlich. *Colloid and Capillary Chemistry*. 1926.
- [GEFW96] H. Geistlinger, I. Eisele, B. Flietner, and R. Winter. Dipole-charge transfer contributions to the work function of semiconducting thin film: experiment and theory. *Sensors And Actuators*, B(34):499–505, 1996.
- [Ger91] J. Gerblinger. *Sauerstoffsensoren auf der Basis gesputterter Stromtium-Titanat-Schichten*. Promotion, Universität Karlsruhe, 1991.
- [Ger95] Gerthsen. *Gerthsen Physik*. Springer Verlag, 1995.
- [GLL95] J. Gerblinger, W. Lohwasser, and U. Lampe. High temperature oxygen sensor based on sputtered cerium oxide. *Sensors and Actuators*, B(26-27):93–96, 1995.
- [HF91] J. Hölzl and L. Fritsche. Alkali- and transition-metal adsorption on metal surfaces studies by work function measurements. *Surface Science*, 247:226–238, 1991.
- [HG94] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Verlag, 1994.
- [HMN96] P.D. Hooper, G. McHale, and M.I. Newton. Negative differential resistance in mim devices from vacuum to atmopsheric pressure. *International Journal of Electronics*, 81(4):435–39, 1996.
- [HPHW94] L. Holmlid, J.B.C. Pettersson, T. Hansson, and E. Wallin. Open source for excited species of alkali atoms and ions using diffusion through a thin metal foil. *Review of Scientific Instruments*, 65(6):2034–43, 1994.

- [HW48] G. Herrmann and S. Wagener. *Die Oxydkathode: Teil II: Herstellung*. A. Barth Verlag, 1948.
- [HW50] G. Herrmann and S. Wagener. *Die Oxydkathode. Teil I: Grundlagen*. Ambrosius-Verlag, Leipzig, 1950.
- [INL⁺96] H. Iwabuch, M. Nomura, K. Lio, Y. Fujii, and T. Suzuki. Surface ionization mechanism of alkali halides. *Vacuum*, 47(6-8):501–04, 1996.
- [INY93] S. Itoh, T. Niiyama, and M. Yokoyama. Influences of gases on the field emission. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 11(3):647–650, 1993.
- [IP75] I.I. Ioffe and L.M. Pissmen. *Heterogene Katalyse*. Akademie-Verlag, 1975.
- [IYM87] S. Itoh, M. Yokoyama, and K. Morimoto. Poisonous gas effects on the emission of oxide-coated cathodes. *J. Vac. Sci. Technol.*, A5(6):3430–35, 1987.
- [Jon98] S. Jonda. *Temperaturkompensierter Sauerstoffsensor auf der Basis unterschiedlich dotierter SrTiO₃-Schichten*. Universität der Bundeswehr, Dissertation, 1998.
- [Kam66] M. Kaminsky. Mean residence times of alkali atoms. *Ann. Phys.*, 18:53f, 1966.
- [Kei99] Keithley. *Low Level Measurements*. Keithley, 1999.
- [KG99] J. Kappler and W. Göpel. Gas-sensor devices based on potential control: state of the art and trends. *Proceedings: Transducers 99*, Sendai(1), 1999.
- [KKS⁺96] H. Kawano, S. Kamidoi, H. Shimizu, K. Ushimaru, and H. Asada. Temperature-programmed desorption of positive ions and neutral molecules from alkali halide layers deposited on a metal surface. *Applied Surface Science*, 100/101:174–178, 1996.
- [Koh89] D. Kohl. Surface processes in the detection of reducing gases with snO₂-based devices. *Sensors and Actuators*, 18:71–113, 1989.
- [KOMK96] H. Kawano, K. Ohgami, S. Matsui, and Y. Kitayama. Empirical formulae of the threshold temperature range for dissociative positive ionization of alkali halides on heated metal surfaces. *Applied Surface Science*, 100/101:193–198, 1996.
- [Kuc89] H. Kuchling. *Taschenbuch der Physik*. Verlag Harri Deutsch, 1989.
- [Lan23] I. Langmuir. *Science*, 57:58, 1923.
- [LF90] G. Lesny and R. Forman. Surface studies on scandate cathodes and synthesized scandates. *IEEE Transa. on Elect. Devices*, 37(12):2595–2604, 1990.
- [Loh92] W. Lohwasser. *Gassensitive Elemente aus Ceroxid Dünnschichten*. Diplomarbeit, TU München, 1992.

- [MH87] K. Möller and L. Holmlid. Simultaneous determination of desorption parameters and barrier heights for release of previously adsorbed tracer amounts of cesium and potassium from a platinum sample. *Surface Science*, 179:267–82, 1987.
- [Mül97] W. Müller. Work functions for models of scandata surfaces. *Applied Surface Science*, 111:30–34, 1997.
- [MM89] M.J. Madou and S.R. Morrison. *Chemical sensing with solid state devices*. Academic Press, 1989.
- [Mue99] J. Muehlsteff. Untersuchung der gassensitiven effekte von carbonaten auf kohlendioxid mittels der kelvin-sonde und infrarot-spektroskopie. *Diplomarbeit, Universität Jena*, 1999.
- [NCI+97] N. Negishi, T. Chuman, S. Iwasaki, T. Yoshikawa, H. Ito, and K. Ogasawara. High efficiency electron-emission in pt/siox/si/al structure. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, 36(7B):639–41, 1997.
- [NS90] H. Nakanishi and K. Sano. An oxide coated cathode for crt use at high current density. *Proceedings of the SID*, 31(3):165–169, 1990.
- [Ost00] B. Ostrick. *Dissertation: Die Untersuchung der Karbonat-Kohlendioxid-Wechselwirkung im Feuchtfilm der Oberfläche*. Universität Gießen, 2000.
- [Par88] M. Parlapanski. Effect of surface microgeometry on the emission parameters of metal emitters. *Radiotekhnika i elektronika*, 2:371–79, 1988.
- [RBOJ95] S.B. Radavanov, R.J. Van Brunt, J.K. Olthoff, and B.M. Jelenkovic. Ion kinetics and symmetric charge transfer collisions in low-current diffuse (townsend) discharges in argon and nitrogen. *Physical Review E*, 51(6):6036–46, 1995.
- [RFMG94] F. Reti, M. Fleischer, H. Meixner, and J. Giber. Influence of water on the coadsorption of oxidizing and reducing gases on the β - ga_2o_3 surface. *Sensors and Actuators*, B(18-19):138–142, 1994.
- [RP68] C.W. Reedyk and M.M. Perlman. The measurement of surface charge. *J. Electrochem. Soc.*, 155(1):49–51, 1968.
- [SAM96] G. Sberveglieri, R. Anchisini, and R. Murri. An al_2o_3 sensor for low humidity content: Characterization by impedance spectroscopy. *Sensors and Actuators*, B(32):1–5, 1996.
- [SMM+87] W.M. Sears, V.A. Moen, B.K. Miremadi, R.F. Frindt, and M.S. Roy. Positive ion emission from a platinum hot wire gas sensor. *Sensors and Actuators*, 11(3):209–220, 1987.
- [SP96] R.G. Sharpe and R.E. Palmer. Evidence for field emission in electroformed metal-insulator-metal devices. *Thin Solid films*, 288(1-2):164–70, 1996.

- [SR88] W.M. Sears and M.S. Roy. Design of platinum hot wire gas sensors. *Sensors And Actuators*, 13:89–101, 1988.
- [STTM98] S. Sakai, M. Takahashi, M. Tanjyo, and K. Matsuda. Development of an ion source for the low energy ion implantation. *Materials Chemistry and Physics*, 54(1-3):44–48, 1998.
- [SY89] C. Sakata and A. Y. Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by fourier-transform infrared spectroscopy. *J. Chem. Soc.*, 4(85):929–943, 1989.
- [SYA83] T. Seiyama, N. Yamazoe, and H. Arai. Ceramic humidity sensors. *Sensors and Actuators*, (4):85–96, 1983.
- [TA85] A. Teisseyre and N.L. Allen. Influence of humidity on the ion mobility spectrum in air. *Gas Discharges and Applications. Proc. 8th Conf., Oxford*, Proceeding:316–18, 1985.
- [Tak00] T. Takada. Temperature drop of semiconductor gas sensor when exposed to reducing gases - simultaneous measurement. *Sensors and Actuators B*, 66(B):1–3, 2000.
- [Tam98] H. Tammet. Reduction of air ion mobility to standard conditions. *Journal of Geophysical Research*, 103(D12):13933–7, 1998.
- [TK96] P.E. Troyan and E.V. Katkova. Electroforming and electron emission from a thin film mim stucture. *International Vacuum Microelectronics Conference*, Technical Digest:655, 1996.
- [VL77] Valyi and Laszlo. *Atom and ion sources*. John Wiley And Sons, 1977.
- [VTRB⁺83] E. Vieujot-Testemale, C. Raisin, A. Brahin, J.M. Palau, and L. Lassabatere. *Contribution of the Si substrate and the oxidizing conditions to the Si/SiO₂ interface properties*. Elsevier-Science Publishers B.V., 1983.
- [Wea77] R.C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC-Press, 1977.
- [ZYF91] W.S. Zaengl, S. Yimvuthikul, and G. Friedrich. The temperature dependence of homogeneous field breakdown in synthetic air. *Transactions on electrical insulation*, 26(3):380–90, 1991.