

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Claus Müller

aus Ingolstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2001

**Oberflächenwellen Sensorik für Schadstoffmessungen:  
Stickoxid-Nachweis bis in den sub-ppb Bereich  
mit einer zyklischen Meßmethode**

Gutachter:

Prof. Dr. Siegfried Hunklinger

Priv.-Doz. Dr. Reiner Dahint

**Oberflächenwellen Sensorik für Schadstoff-Messungen:  
NO<sub>x</sub>-Nachweis bis in den sub-ppb Bereich mit einer zyklischen Meßmethode**

*Der Nachweis des Schadstoffes NO<sub>2</sub> in der Außenluft erfordert Sensoren, die Konzentrationen bis in den untersten ppb Bereich nachweisen können. Für diese Aufgabe werden üblicherweise teure Systeme eingesetzt, die auf dem Prinzip der Chemilumineszenz beruhen. In dieser Arbeit wird ein kostengünstiger Oberflächenwellensensor vorgestellt, bei dem als Sensorsignal die zeitliche Änderung der Dämpfung der Oberflächenwelle ausgewertet wird. Eine zyklische Methode bringt den Sensor nach jeder Messung wieder in einen fast vollständig NO<sub>2</sub>-freien Zustand. Mit dieser Technik wird eine Empfindlichkeit von besser als 1 ppb im Konzentrationsbereich von 0,8 bis 150 ppb erreicht. Das Signal ist sehr stabil.*

**surface acoustic wave sensoric for pollution measurements:  
NO<sub>x</sub> detection into the sub ppb region with a cyclic technique**

*The detection of NO<sub>2</sub> in ambient air requires sensors that are capable of measuring concentrations in the low ppb range. Usually expensive systems based on gas phase chemoluminescence are used. We present a cheap surface acoustic wave (SAW) Sensor with the capability to detect NO<sub>2</sub> in the 1 ppb concentration region. As the sensor signal we use the temporal attenuation change of the SAW sensor. A cyclic technique returns the sensor into a nearly NO<sub>2</sub> free initial state. With this technique we reach a resolution of less than 0,8 ppb in the 1 to 150 ppb concentration range. The signal is extreme stable.*

## Inhalt

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Umweltschadstoff NO<sub>2</sub></b>	<b>3</b>
2.1	Entstehung von NO <sub>2</sub> .....	3
2.2	Schadstoffwirkung .....	3
2.3	Kennwerte für NO <sub>2</sub> Luftschadstoffkonzentrationen .....	5
2.4	Anforderungen an einen NO <sub>2</sub> Sensor .....	5
2.5	Typen von Sensoren .....	6
2.5.1	Differentielle optische Absorptionsspektroskopie .....	6
2.5.2	Chemilumineszenz .....	7
2.5.3	Chemische Sensoren .....	8
<b>3.</b>	<b>Theorie der akustischen Oberflächenwellen</b>	<b>10</b>
3.1	Theoretische Beschreibung der Oberflächenwellen .....	10
3.2	Wellengleichung im piezoelektrischen Fall .....	12
3.3	Lösungen der Wellengleichungen .....	13
3.4	Anisotropie .....	18
<b>4.</b>	<b>Bauelemente für akustische Oberflächenwellen</b>	<b>20</b>
4.1	Anregung und Detektion von akustischen Oberflächenwellen ...	20
4.1.1	Deltafunktionsmodell .....	21
4.2	Impedanzanpassung .....	23
4.3	HF-Ankopplung für gebondete Bauelemente .....	26
4.4	Dämpfungsmessungen mit dem Netzwerkanalysator .....	27
4.5	HF-Ankopplung für induktive Bauelemente .....	28
4.5.1	Impedanzanpassung beim induktiven Bauteil .....	29

<b>5.</b>	<b>Sensitive Schicht-Kupferphthalocyanin</b>	<b>32</b>
5.1	Anforderungen an eine sensitive Schicht - (Bsp. CuPc) .....	32
5.2	Gaskinetik .....	34
5.2.1	Gleichgewichtszustand .....	35
5.2.2	Nicht-Gleichgewichtszustand .....	36
5.2.3	Diffusion .....	38
5.3	Phthalocyanin .....	39
5.3.1	Struktur .....	39
5.4	Leitfähigkeitsänderung .....	41
<b>6.</b>	<b>Sensorik mit Oberflächenwellen</b>	<b>43</b>
6.1	Dämpfungsänderung durch Leitfähigkeitsänderung .....	43
6.2	Herstellung der Sensoren .....	47
6.2.1	Metallisieren der Bauelemente .....	48
6.2.2	Aufdampfen der sensitiven Schicht .....	49
6.2.3	Recycling der Schicht .....	52
<b>7.</b>	<b>Versuchsaufbau</b>	<b>53</b>
7.1	Versuchsaufbau im Überblick .....	53
7.2	Meßzelle für gebondete Bauteile .....	55
7.3	Meßzelle für induktive Bauteile .....	56
<b>8.</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>59</b>
8.1	Standard-Meßmethode .....	59
8.2	Meßmethode: zyklisches Heizen und Evakuieren .....	62
8.3	Meßmethode: bei hohen Temperaturen .....	65
8.4	Anreicherungs-Methode .....	67
8.5	Vergleichsmessungen .....	71

---

8.6	Außenluftmessungen .....	71
<b>9.</b>	<b>Schichteigenschaften</b>	<b>73</b>
9.1	Zunahme der Sensitivität .....	73
9.2	Abnahme der Sensitivität .....	75
9.3	Ozon Filter .....	81
9.4	Zukünftige Vorgehensweise .....	86
<b>10.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>88</b>
<b>11.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>90</b>

## 1. Einleitung

Feuer ( $\pi\rho$ ), Wasser ( $\nu\delta\omega\rho$ ), Luft ( $\alpha\eta\rho$ ) und Erde ( $\gamma\eta$ ) [1] — haben die Griechen Recht mit ihren Elementenbegriffen? Mit Newton [2] war ein neues Physik-Verständnis aufgekommen, das darauf beruht, daß das wiederholbare Natur-Experiment und nicht das bloße Nachdenken über die Natur deren Beschreibung und zwar auf mathematische Weise ermöglicht. Dieses führte in der Physik des 20. Jahrhunderts zu der Entdeckung der Quantenphysik. Heutzutage findet die Forscherwelt wieder an den alten griechischen Elementenbegriffen Gefallen. An der Universität Heidelberg sind alle vier Begriffe vertreten. Sie charakterisieren keine Elemente mehr, sondern sind Bereiche physikalischer Forschung: Eine Arbeitsgruppe hat sich auf die Erforschung von Flammen und Verbrennungen spezialisiert. Eine andere beschäftigt sich mit dem Wasser von Seen und Meeren. Eine Arbeitsgruppe setzt sich mit Erden und Böden auseinander. Und mehrere Arbeitsgruppen erforschen die Luft und Atmosphäre. So sind die vier griechischen Elementbegriffe für die Physik nicht mehr als elementar anzusehen. Für die Menschheit sind sie aber im Zuge der Umweltverschmutzung überlebensnotwendig und damit für die Physik wieder wichtig geworden. Die moderne Physik faßt die vier Begriffe unter dem Überbegriff der Umweltphysik zusammen.

Die antiken Elementbegriffe entstammen der Alltagssprache und sind so leicht verständlich. Das, was sie bezeichnen, physikalisch präzise zu beschreiben ist genauso schwierig wie die Erforschung der Elementbegriffe der heutigen Physik, z.B. Myon. Feuer, Wasser, Luft und Erde sind komplexe Gebilde, in denen jeweils verschiedene Komponenten miteinander reagieren. So reagiert etwa die  $\text{NO}_2$ -Komponente der Außenluft stark mit den anderen Komponenten.  $\text{NO}_2$  schädigt dadurch direkt und indirekt Menschen und Umwelt (z.B. durch den sauren Regen). Es ist fast zu 100% anthropogenen Ursprungs. In vom Menschen unbesiedelten Gegenden ist dagegen die Konzentration im 1 ppb-Bereich. Wie beim Myon z.B. die Szintillationszähler, müssen Nachweisinstrumente entwickelt werden, die über die Komponenten und deren komplexes Zusammenspiel Informationen liefern. Nachweisinstrumente dieser Art werden üblicherweise Sensoren genannt. Das  $\text{NO}_2$  der Außenluft kann durch Stickstoffdioxid-Sensoren nachgewiesen werden.

Es ist interessant, daß die Theorie des hier verwendeten  $\text{NO}_2$ -Sensorprinzips für die Beschreibung von Erdbebenwellen entwickelt wurde. Der Wellentyp, der beim Erdbeben die maximale zerstörerische Wirkung aufweist, hat die Eigenschaft nur an der Oberfläche der Erdkruste zu propagieren. Diese Oberflächenwellen (OFW) kann man miniaturisieren und gezielt mit Hilfe piezoelektrischer Kristalle erzeugen. Solche Oberflächenwellen können Wellenlängen von weniger als 10  $\mu\text{m}$  besitzen. Die Eindringtiefe in den Kristall ist von derselben Größenordnung. Mit einer dünnen auf  $\text{NO}_2$  sensitiven Kupferphthalocyanin Oberflächenschicht kann die Welle z.B. in ihrer Amplitude beeinflusst werden. Dieses wurde in der vorliegenden Arbeit zur Entwicklung eines sehr empfindlichen OFW-Sensors angewandt. Dieser kann  $\text{NO}_2$  Konzentrationen bis in den 1 ppb Bereich nachweisen.

In einem einführenden Kapitel werden zunächst die Entstehung des Luftschadstoffes  $\text{NO}_2$  und seine unterschiedlichen Nachweismethoden vorgestellt. Daran schließt ein Kapitel über die Theorie von akustischen Wellen — speziell Oberflächenwellen — an. Deren Erzeugung und Detektion auf einem piezoelektrischen Material wird im folgenden Kapitel erläutert. Darauf folgt ein Kapitel über die verwendete chemisch sensitive Schicht Kupferphthalocyanin. Im nächsten Kapitel wird beschrieben, wie durch das Wechselspiel von  $\text{NO}_2$ , sensitiver Schicht und Oberflächenwelle OFW-Sensoren  $\text{NO}_2$  nachweisen können. Weiterhin wird auf den Herstellungsprozeß dieser Sensoren eingegangen. Die nächsten zwei Kapitel beschäftigen sich mit dem Versuchsaufbau und der Versuchsdurchführung. Hier wird unter anderem beschrieben, wie der Nachweis von  $\text{NO}_2$  Konzentrationen mit OFW bis in den 0.8 ppb Bereich möglich wird. Im folgenden Kapitel wird die Wechselwirkung von Schicht und Gas genauer charakterisiert und die Langzeitstabilität diskutiert. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefaßt und ein abschließender Ausblick gegeben.

## 2. Umweltschadstoff NO<sub>2</sub>

### 2.1 Entstehung von NO<sub>2</sub>

Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) stellt von den Stickstoff-Sauerstoff Verbindungen das wichtigste antropogene Gas bezüglich der Luftverschmutzung dar. Mehr als 60% der gesamten emittierten NO<sub>2</sub> Menge wird durch den Verkehr erzeugt. Bei der Verbrennung im Motor entsteht zunächst NO: Die Sauerstoff- (498 kJ/mol<sup>1</sup> Bindungsenergie) und Stickstoffmoleküle (945 kJ/mol Bindungsenergie) dissoziieren bei Temperaturen über 1000°C, so daß die einzelnen Atome Stickstoffmonoxid NO bilden können.



Dieses Gas kann in den nächsten Minuten weiter zu NO<sub>2</sub> aufoxidiert werden. Für diesen Prozess sind ebenfalls im Abgas vorhandene Gase notwendig, z. B. Kohlenmonoxid CO. Ein weiteres Gas, das die Bildung von NO<sub>2</sub> aus dem atomaren Sauerstoff bzw. Stickstoff ermöglicht, ist HO<sub>2</sub>, das bei der Photodissoziation von Kohlenwasserstoffen entsteht.



So liefert 1 kg Benzin ca. 20 g Stickoxide. In vom Menschen unbesiedelten Gebieten liegen die Konzentrationen von NO<sub>2</sub> im 1 ppb Bereich. In Nähe von Städten ist dagegen eine 100 mal größere NO<sub>2</sub> Konzentration keine Seltenheit.

### 2.2 Schadstoffwirkung

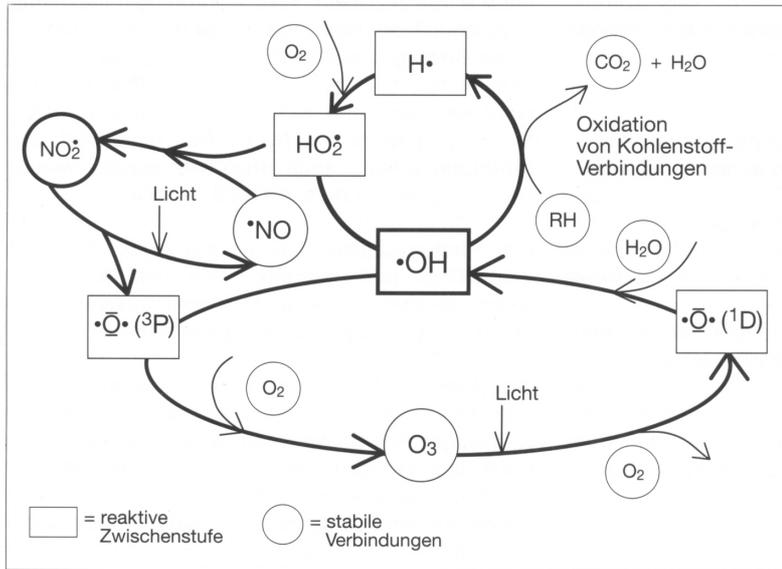
NO<sub>2</sub> ist ein sehr reaktionsfreudiges Gas, das an atmosphärischen Kreisläufen teilnimmt (siehe Abb. 2.1).

Die Untersuchung dieser Kreisläufe ist ein Thema der Forschung. Am bekanntesten ist der Zusammenhang mit dem umweltschädlichen Ozon geworden. Hier übernimmt NO<sub>2</sub> eine Speicherfunktion.

Durch Licht (Photonen der Wellenlänge < 400 nm) wird ein Sauerstoffradikal O vom NO<sub>2</sub> Molekül abgespalten und kann mit den Sauerstoffmolekülen der Luft O<sub>3</sub> bilden. Vom Auto emittierte Kohlenwasserstoffe sorgen für ein schnelles Aufoxidieren des NO zu NO<sub>2</sub>. Besonders mittags wird durch die intensive Sonneneinstrahlung Ozon gebildet. Man spricht deshalb von Photosmog, der wegen der intensiveren Sonneneinstrahlung meistens im Sommer auftritt.

---

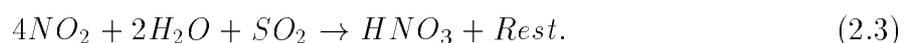
<sup>1</sup> 100kJ/mol  $\cong$  1,04 eV



**Abbildung 2.1 :** Darstellung der Verbindung der Kreisläufe von NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und OH [3]

NO<sub>2</sub> schädigt die Umwelt sowohl direkt also auch indirekt über die Wechselwirkung mit anderen Stoffen:

- NO<sub>2</sub> greift die Augenbindehäute und die Atembläschen der Lunge an. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit kann NO<sub>2</sub> bis tief in die Lunge vordringen. Dabei werden 80% - 90% des eingeatmeten Stickstoffdioxids festgehalten. Bei Säuglingen, Kleinkindern, und älteren Menschen kann es deshalb zu Atemversagen kommen. Stickstoffoxide können mit Aminen des Gewebes zu cancerogenen (krebserregenden) Nitrosaminen reagieren.
- Bei Pflanzen führt NO<sub>2</sub> zu einer Hemmung des Wachstums. Die Blätter werden bleich und altern schneller.
- NO<sub>2</sub> bildet mit OH-Radikalen Salpetersäure (saurer Regen), was als Hauptursache für das Waldsterben gilt [4]:



Die Aktualität des Schadstoffes NO<sub>2</sub> unterstreicht z.B. der Schadensbericht 2000 :” nach drei Jahren der Stabilisierung geht es den deutschen Wäldern wieder schlechter. Trotz der günstigen Witterung ist mehr als jeder fünfte Baum geschädigt, weist also einen Laub- oder Nadelverlust von mindestens 25 Prozent auf.”

### 2.3 Kennwerte für NO<sub>2</sub> Luftschadstoffkonzentrationen

Es werden verschiedene Konzentrationswerte, sowohl von den Bundesländern als auch von der Europäischen Gemeinschaft festgelegt, die bei der Immission nicht zu überschreiten sind:

- Immissionswerte nach TA (Technische Anleitung) Luft [5]:  
Kurzzeiteinwirkung (IW 2) und für eine Langzeiteinwirkung (IW 1)
- MIK(Mittlere Immissionskonzentration)-Werte(2) des VDI [6]
- Grenz-, Leit-, und Schwellenwerte in den Richtlinien des Rates der Europäischen Gemeinschaft
- Immissionswerte der 22. BImSchV (Bundes-Immissionsschutzverordnung) [7]
- Luftqualitätsleitlinien der WHO (World Health Organisation) [8]

Die TA Luft schreibt vor: 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sollen im Jahresmittel und 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in Bezug auf das halbe Stundenmittel nicht überschritten werden<sup>1</sup>. Die 22. BImSchV gibt einen maximalen Wert von 200  $\mu\text{g}$  innerhalb einer Stunde vor. Für die Überwachung der NO<sub>2</sub> Emissionen und der lokalen Konzentrations-Verteilung, die eine Notwendigkeit des Umweltschutzes darstellen, sind also geeignete Sensoren erforderlich.

### 2.4 Anforderungen an einen NO<sub>2</sub> Sensor

NO<sub>2</sub> Sensoren, die der oben genannten Überwachungsaufgabe nachkommen, sollten folgenden Anforderungen genügen:

- Die Empfindlichkeit und damit NO<sub>2</sub> Konzentrationsauflösung muß ausreichend sein: Für Umweltkontrollmessungen anhand von NO<sub>2</sub> Außenluftmessungen sollte der Sensor, wie aus dem Unterkapitel 2.1 ersichtlich, eine Empfindlichkeit von besser als 1-2 ppb im Bereich von 1 bis 100 ppb aufweisen.
- Um auch schnellere Konzentrationsänderungen in der Außenluft anzeigen zu können, sollte die Meßrate bei Außenluftmessungen etwa 6 Messungen pro Stunde betragen.
- Die Größe des Sensorsystems muß klein sein: um mit herkömmlichen Systemen konkurrieren zu können, sollte die max. Ausdehnung 1 m nicht überschreiten.
- Für die Lebensdauer des Sensors sind minimal vier Wochen erforderlich.

---

<sup>1</sup> 1ppb  $\approx$  2,06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

- Wartung z.B. wegen Sensorkomponenten, die regelmäßig ausgetauscht werden müssen, (Filter) dürfen nicht häufig (Zeitraum > 1 Woche) anfallen.
- Beim Preis ist es wichtig welche Käufergruppe der Sensor erreichen soll: Für einen NO<sub>2</sub> Sensor der NO<sub>2</sub> Konzentrationen in der Außenluft nachweisen kann, kommen Anwendungen in öffentlichen und privaten Teststationen in Frage. Der Preis sollte, um mit herkömmlichen Sensoren konkurrieren zu können, maximal 25,000 DM betragen.

Im Folgenden werden nun gängige NO<sub>2</sub> Sensoren mit ihrem Meßprinzip vorgestellt.

## 2.5 Typen von Sensoren

### 2.5.1 Differentielle optische Absorptionsspektroskopie

#### a) DOAS

Diese Methode wird hauptsächlich zu Forschungszwecken eingesetzt und beruht auf der spezifischen optischen Absorption der nachzuweisenden Spurengase [9].

Dabei kann sowohl die Absorption im infraroten Spektralbereich verwendet werden, die durch Rotation als auch durch Vibration der Moleküle hervorgerufen wird, als auch die Absorption im UV-Bereich, die durch die elektronische Anregung der Moleküle entsteht.

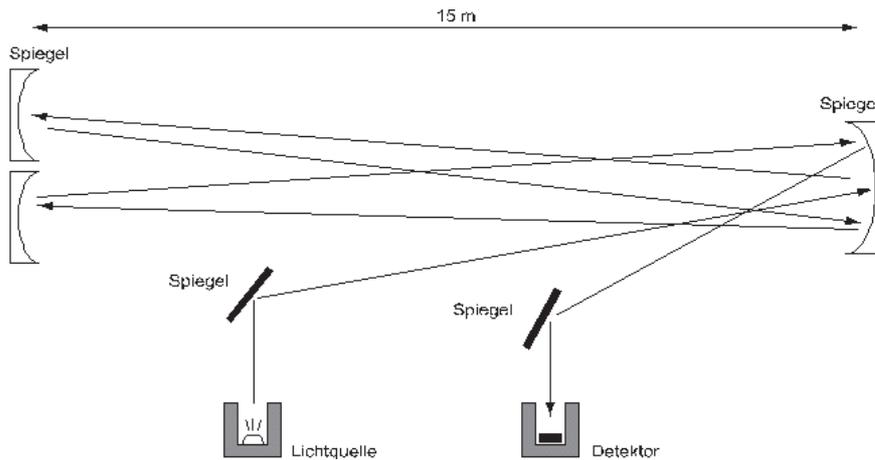
Die Idee ist relativ einfach: Durch den Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  und die Konzentration  $c$  läßt sich für kleine Absorption der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  berechnen, wobei die absorbierte Lichtintensität  $I_{\text{abs}}$  proportional zum Produkt aus zurückgelegter Strecke  $s$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  ist. Da der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  für Spurengase im ppb Bereich bei  $10^{-8}$  liegt, muß der Lichtweg  $s$  bei zwei bis drei km Länge liegen. In diesem Abstand steht ein Reflektor, der das Licht auf einen Spektrographen rückreflektiert. Als Lichtquelle dient dabei entweder eine Halogenlampe oder eine Xenon-Bogenlampe. Intensitätsschwankungen des Lichtes können sowohl bei der Erzeugung des Lichtes in der Lampe entstehen, als auch während des zurückgelegten Weges aufgrund von Rayleigh- oder Mie-Streuung.

Eine zusätzliche Unsicherheit ist durch eine sich ändernde Spiegelreflektivität gegeben. Um diese Unsicherheiten nicht in die Meßergebnisse einfließen zu lassen, wird nur der *Differentielle Absorptionsquerschnitt* verwendet. Diesen erzeugt man, indem zunächst das Lampenspektrum durch die gemessenen Spektren geteilt wird und die so erhaltenen Daten mit einem Hochpass gefiltert werden. Dadurch bleiben die scharfen Absorptionslinien der Spurengase übrig. Langsame Änderungen werden dagegen nicht mitberücksichtigt. In der Auswertung werden die idealen Spektren der einzelnen Gase mit einem  $\chi^2$ -Fit an die aufbereiteten Meßdaten angepaßt. Für NO<sub>2</sub> wird dadurch eine Auflösung von 1ppb mit einem Fehler von zwei ppb erreicht. Die DOAS Methode ist damit genau

genug für  $\text{NO}_2$  Außenluftmessungen, und zwar für nicht lokale. Die Kosten und die Größe des Meßaufbaus genauso wie die relativ komplizierte Auswertung stehen aber der kommerziellen Verwendung im Wege.

### b) White System

Eine kompaktere Form der Differentiellen Absorptionsspektroskopie bietet das White System.



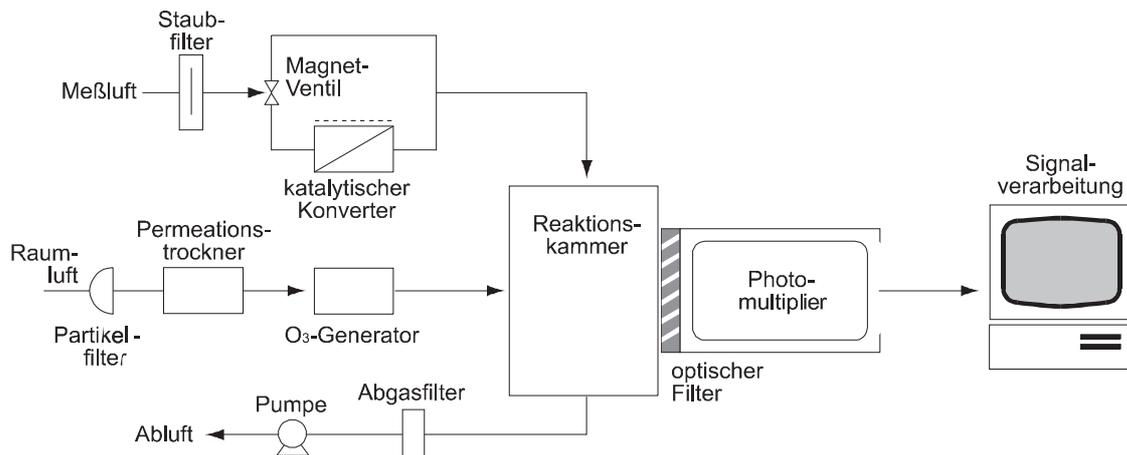
**Abbildung 2.2** : Prinzipieller Aufbau eines Whitesystems. Die Ausdehnung des Versuchsaufbaus beträgt hier 15 m.

Durch mehrfaches Reflektieren des Strahles wird eine Länge des Versuchsaufbaus von 15 m erreicht, also einen Faktor 100 kleiner im Vergleich zu DOAS. Der Name des Systems kommt von dem Erfinder des Vielfachreflexionssystems, der das System 34 Jahre später durch eine Verbesserung (zwei Winkelspiegel im Strahlengang) weiter gegen Dejustage stabilisieren konnte. Dadurch ist eine relativ lokale Messung der  $\text{NO}_2$  Konzentration möglich. Der Nachteil liegt im Vergleich zum Langpfad-DOAS nicht mehr in der Größe des Meßaufbaus, sondern in der Justierung und Wartung der Spiegel, da diese nicht unter 99% Reflektivität aufweisen dürfen. Zusätzlich ist dieses System sehr teuer.

### 2.5.2 Chemilumineszenz

Die Standard-Nachweismethode für  $\text{NO}_2$  in der Außenluft ist die Chemilumineszenz. Dabei wird mit Hilfe eines katalytischen Konverters das in der Außenluft befindliche  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$  umgewandelt. In einer Reaktionskammer (siehe Abb. 2.3) wird das  $\text{NO}$ , das sich aus dem reduzierten  $\text{NO}_2$  und dem schon in der Außenluft vorkommenden  $\text{NO}$  zusammensetzt, zu  $\text{NO}_2$  mit Hilfe von Ozon umgewandelt. Das Ozon wird von einem Generator zu Verfügung gestellt. Dadurch entstehen angeregte  $\text{NO}_2$  Moleküle, die jeweils ein Photon abgeben. Diese Photonen können mit Hilfe eines Photomultipliers detektiert werden. Die Anzahl der registrierten Photonen entspricht damit der Anzahl der  $\text{NO}$  Moleküle oder anders ausgedrückt der Gesamtmenge an  $\text{NO}_x$ .

Mit einem Magnetventil wird in einem zweiten Meßvorgang der Konverter umgangen. Dadurch kommen nur die in der Außenluft vorhandenen NO Moleküle aber keine in NO umgewandelten NO<sub>2</sub> Moleküle in die Reaktionskammer. Der so bestimmte NO Gehalt entspricht dem in der Außenluft vorkommenden. Nimmt man nun an, daß sich die Konzentration zwischen den beiden Messungen nicht stark geändert hat, kann durch die Differenz der beiden Messungen der NO<sub>2</sub> Gehalt bestimmt werden.



**Abbildung 2.3** : Prinzipieller Aufbau eines Chemilumineszenzapparates.

Chemilumineszenz-Apparaturen werden seit über 40 Jahren immer weiter miniaturisiert und weisen inzwischen eine geringe Größe von  $1 \cdot 0,4 \cdot 0,3$  m auf. Der Preis ist relativ hoch und beträgt für ein Gerät ca. 35,000 DM.

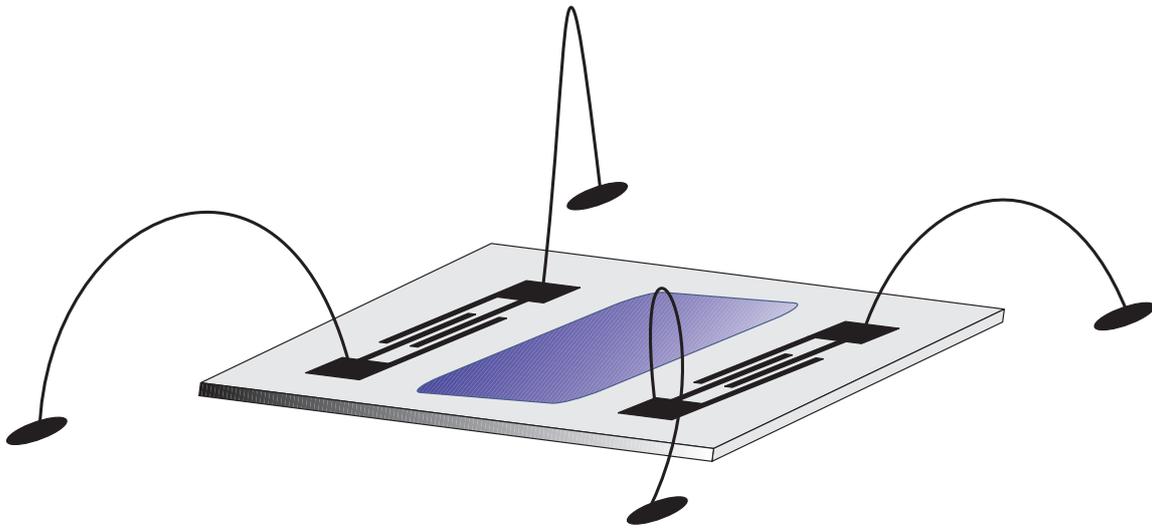
### 2.5.3 Chemische Sensoren

Ein chemischer Sensor reagiert mit dem nachzuweisenden Gas. Diese Nachweisreaktion findet auf einer sensitiven Oberfläche statt. Diese Reaktion wird anschließend z. B. elektrisch oder optisch dargestellt. So gibt es Sensoren die aufgrund ihrer Reaktion eine Farbänderung anzeigen. Ein Beispiel hierfür sind die Röhren der Firma Dräger. Um Änderungen an der Oberfläche zu detektieren, wird in der vorliegenden Arbeit nicht der optische Nachweis mit dem Auge, sondern Oberflächenwellen verwendet.

#### Oberflächenwellen-Sensoren

Oberflächenwellen auf Festkörpern haben die Eigenschaft, ihre gesamte Leistung an der Oberfläche zu transportieren, wobei die Eindringtiefe in den Festkörper nur etwa eine Wellenlänge beträgt. Dadurch, daß sie ihre Leistung nicht in den Festkörper abgeben, sind die Parameter — Phase und Amplitude — sensitiv gegenüber Änderungen an der Oberfläche. Auf die Oberfläche wird eine chemische Schicht aufgebracht, die gezielt NO<sub>2</sub> adsorbieren kann (siehe Abb. 2.4).

Der Anteil der von NO<sub>2</sub> besetzten Adsorptionsplätze ist direkt proportional zur NO<sub>2</sub> Konzentration. Das adsorbierte NO<sub>2</sub> erzeugt eine Leitfähigkeitsänderung der sensitiven Schicht. Diese Änderung in der Leitfähigkeit wird sowohl durch eine Amplituden- als auch



**Abbildung 2.4 :** Prinzipieller Aufbau eines chemischen OFW-Sensors. In der Mitte auf der sogenannten Laufstrecke des Sensors befindet sich die sensitive Schicht. Links bzw. rechts davon angeordnet sieht man Strukturen zur Erzeugung und Detektion von OFW.

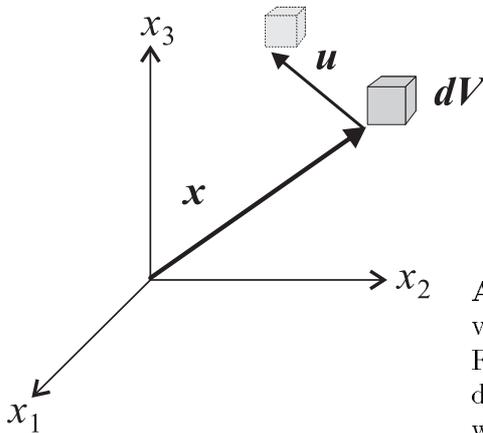
durch eine Phasenänderung der Oberflächenwelle gemessen. Die Abmessung des Sensors beträgt zusammen mit der nötigen Meßapparatur nur einige Dezimeter, so daß mit diesem Meßprinzip ein portabler Sensor möglich wird. Die Preise für ein derartiges System liegen nach eigenen Abschätzungen unter 25,000 DM.

### 3. Theorie der akustischen Oberflächenwellen

In diesem Kapitel wird das theoretische Grundgerüst zur Beschreibung von Oberflächenwellen (OFW) dargestellt. Im Anschluß daran wird die Erzeugung und Detektion von Oberflächenwellen erläutert.

#### 3.1 Theoretische Beschreibung der Oberflächenwellen

Ein Festkörper besteht aus Atomen, die miteinander wechselwirken. Wird nun eines dieser Atome aus seiner Ruhelage gebracht, werden benachbarte Atome mit ausgelenkt. Diese Auslenkung geschieht aber nicht sofort, sondern breitet sich abhängig von der Masse der Atome und ihrer Rückstellkräfte mit der spezifischen Schallgeschwindigkeit  $v$  des Festkörpers aus. Da die Wellenlänge der Verzerrungen in unserem Fall vier Größenordnungen größer als der mittlere Abstand der Atome ist, ist es sinnvoller nicht die einzelnen Atome zur Beschreibung zu verwenden. Man geht vielmehr dazu über, den Festkörper als elastisches Kontinuum anzusehen. Ein infinitesimal kleines Festkörpervolumen  $dV$  dient als Ausgangspunkt für die theoretische Beschreibung. Die Auslenkung dieses Volumens  $dV$  aus seiner Ruhelage wird durch den Verschiebungsvektor  $\mathbf{u}$  angegeben. Dabei hängt  $\mathbf{u}$  sowohl von dem Ortsvektor  $\mathbf{x}$  des Volumens als auch von der Zeit ab. Häufig wird  $\mathbf{u}$  auch Verschiebungsfeld genannt, da der Zustand des gesamten Festkörpers damit beschrieben werden kann.



**Abbildung 3.1 :** Veranschaulichung des Verschiebungsvektors  $\mathbf{u}$ , der die Auslenkung eines infinitesimal kleinen Festkörpervolumens  $dV$  aus seiner Ruheposition angibt, die durch den Ortsvektor  $\mathbf{x}$  dieses Volumens beschrieben wird.

Um nun die Verzerrung des Festkörpers zu einem bestimmten Zeitpunkt darzustellen, verwendet man den Tensor  $\mathbf{S}$ , den sogenannten Verzerrungstensor [10]:

$$S_{ij} := \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{mit } i, j = 1, 2, 3 \quad (3.1)$$

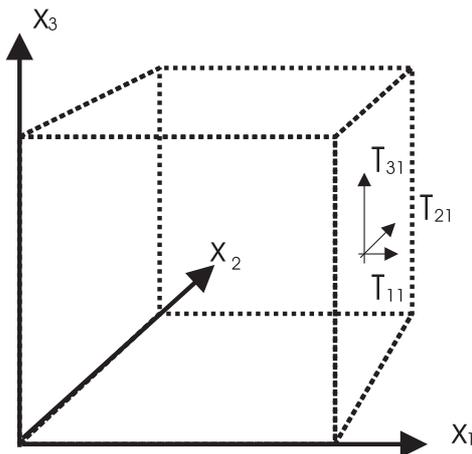
Die Symmetrie von  $\mathbf{S}$  ist von solcher Art, daß Drehungen und Translationen des gesamten Körpers nicht mit berücksichtigt werden. Dieser Tensor beschreibt daher

allein Verzerrungen des Festkörpers. Die Form des Verzerrungstensors  $\mathbf{S}$  hängt von der Art der Verzerrung ab. Bei einer reinen Dehnung oder Kompression sind nur die Diagonalelemente ungleich Null. Ist die Verzerrung dagegen eine reine Scherung verschwinden die Diagonalelemente.

Die Verzerrung des Festkörpers bewirkt eine Kraft, das heißt eine Spannung im Inneren des Festkörpers. Mathematisch läßt sich diese Spannung durch den Spannungstensor  $\mathbf{T}$  mit Hilfe der elastischen Energiedichte  $U$  und dem Verzerrungstensor  $\mathbf{S}$  ausdrücken:

$$T_{ij} := \frac{\partial U}{\partial S_{ij}} \quad (3.2)$$

Um die Bedeutung der Elemente des Tensors  $\mathbf{T}$  zu veranschaulichen sind in Abb. 3.1 die einzelnen Komponenten, die an ein infinitesimal kleines Volumenelement  $dV$  angreifen, eingezeichnet.



**Abbildung 3.2 :** Veranschaulichung des Spannungstensors im rechtwinkligen Koordinatensystem. Eingefügt sind die Komponenten des Spannungstensors, die auf die Fläche eines infinitesimalen Volumenelementes senkrecht zu  $\mathbf{x}_1$  wirken.

Sind die Verzerrungen im Festkörper klein, kann nach dem Hookeschen Gesetz ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verzerrungstensor  $\mathbf{S}$  und dem Spannungstensor  $\mathbf{T}$  formuliert werden. Die Proportionalität wird dabei durch den Elastizitätstensor  $\mathbf{C}$ , einem Tensor 4. Stufe beschrieben:

$$T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} \quad (3.3)$$

In der Formel wird nach der Einsteinschen Summenkonvention, also über doppelte Indizes, summiert. Diese Konvention findet auch im Weiteren Anwendung. Die einzelnen Komponenten  $C_{ijkl}$  sind die elastischen Konstanten des Festkörpers. Die bei einem Tensor 4. Stufe insgesamt möglichen 81 ( $= 3^4$ ) Komponenten sind beim Elastizitätstensor nicht alle voneinander unabhängig. Aus der Definition von  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{T}$  ergibt sich zusammen mit Gleichung (3.3) eine Unabhängigkeit bezüglich der Vertauschung von  $i$  und  $j$  bzw. von  $k$  und  $l$ . Eine weitere ganz allgemeine Invarianz bekommt man unter Verwendung der elastischen Energiedichte  $U$ , so daß sich die 81 Komponenten auf maximal 21 unabhängige

verringern. Die Voigt-Notation ermöglicht durch die Zusammenfassung der Indizes eine kompakte Schreibweise. Die Anzahl der unabhängigen Komponenten kann sich durch die Symmetrieeigenschaften des jeweiligen Kristalls weiter reduzieren. Der  $\text{LiNbO}_3$  Kristall besitzt noch sechs unabhängige Komponenten. Bei einem isotropen Kristall bleiben nur noch 2 unabhängige Komponenten übrig (Lamésche Koeffizienten).

### Die Wellengleichung

Analog zu dem 2. Newtonschen Axiom  $\mathbf{F} = m \cdot \mathbf{a}$  bei dem der Massepunkt  $m$  aufgrund einer Kraft  $\mathbf{F}$  die Beschleunigung  $\mathbf{a}$  erfährt, gilt für ein infinitesimal kleines Volumenelement  $dV$  mit der Dichte  $\rho$  im Festkörper unter Verwendung des Spannungstensors folgende tensorielle Gleichung:

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = \rho \cdot \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (3.4)$$

Unter Berücksichtigung des Hookschen Falls, also Verwendung von Gleichung (3.3) und dem Einsetzen der Definition von  $\mathbf{S}$  (3.1) in Gleichung (3.4) und dem Verwenden der Symmetrieeigenschaften, erhält man die Bewegungsgleichung für den nicht-piezoelektrischen Festkörper:

$$C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (3.5)$$

### 3.2 Wellengleichung im piezoelektrischen Fall

Entdeckt wurde der piezoelektrische Effekt eines Festkörpers im Jahre 1880 durch J. und P. Curie. Die beiden Brüder stellten an Hand des Quarzkristalls fest, daß bei Deformation eines piezoelektrischen Festkörpers eine elektrische Polarisierung und damit ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  entsteht. Umgekehrt aber führt ein von außen angelegtes elektrisches Feld zu einer Deformation des piezoelektrischen Festkörpers. Wegen dieser Eigenschaft des piezoelektrischen Festkörpers muß seine Wellengleichung im Vergleich zu (3.5) erweitert werden.

Die Verzerrung des Piezofestkörpers wird nicht allein aufgrund einer mechanischen Spannung erzeugt, sondern auch aufgrund eines elektrischen Feldes  $\mathbf{E}$ . Deshalb muß für piezoelektrische Festkörper die für nichtpiezoelektrische Festkörper geltende elastische Theorie (3.3) um einen elektrischen Term erweitert werden:

$$T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} - e_{kij} E_k \quad (3.6)$$

Proportionalitätsfaktor ist in (3.6) der piezoelektrische Tensor  $e_{kij}$ , der wegen der Symmetrie von  $T_{ij}$  bezüglich der beiden letzten Indizes vertauschbar ist. Er enthält die materialabhängigen Konstanten für die unterschiedlichen Raumrichtungen.

Das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  von (3.6) könnte zunächst ganz allgemein durch die Potentialdarstellung  $E_k = -\partial\phi/\partial x_k - (1/c)\partial A_k/\partial t$ , siehe z.B. [11], beschrieben werden. Für den Fall eines piezoelektrischen Festkörpers ist aber eine Vereinfachung der Potentialbeschreibung von  $\mathbf{E}$  möglich: Da die Schallgeschwindigkeit  $v$  des Festkörpers fünf Größenordnungen kleiner als die Lichtgeschwindigkeit  $c$  ist, kann das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  in einer *quasistatischen Näherung* allein durch das skalare, zeitunabhängige Potential  $\phi$  definiert werden.

Da im piezoelektrischen Festkörper elektrische und mechanische Größen miteinander gekoppelt sind, muß die mechanische Verzerrung einen Einfluß auf die elektrischen Größen besitzen. Deshalb taucht bei der Definition der dielektrischen Verschiebung  $\mathbf{D}$  der Verzerrungstensor  $\mathbf{S}$  auf:

$$D_i = \varepsilon_{ij}E_j + e_{ijk}S_{jk} \quad (3.7)$$

mit dem Dielektrizitätstensor  $\varepsilon_{ij}$ . Unter Berücksichtigung der Ladungsfreiheit  $\nabla\mathbf{D} = 0$  (1. Maxwellsche Gleichung) erhält man als Wellengleichung:

$$e_{ijk}\frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i\partial x_k} = \varepsilon_{ij}\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i\partial x_j} \quad (3.8)$$

Weitere drei Wellengleichungen erhält man über das Hookesche Gesetz für piezoelektrische Festkörper (3.6) unter Verwendung des zweiten Newtonschen Axioms:

$$\rho\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl}\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j\partial x_l} + e_{kij}\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_k\partial x_j} \quad (3.9)$$

### 3.3 Lösungen der Wellengleichungen

Zu Beginn des Unterkapitels wird die Lösung der einfachsten Wellengleichung im Festkörper vorgestellt, welche die im nicht-piezoelektrischen, isotropen Festkörper (3.5) ist. Als Ergebnis werden wir *Volumenwellen* bekommen, die sich richtungsunabhängig im Festkörper ausbreiten können. Anschließend wird eine Randbedingung an den bisher unendlich ausgedehnten Festkörper gestellt und es wird der halbunendliche, isotrope Festkörper eingeführt. Dieser Festkörper läßt neue Wellentypen wie *Rayleighwellen* und *Scherwellen* zu, die sich auf seiner Oberfläche ausbreiten können. Danach wird auf den piezoelektrischen, halbunendlichen Festkörper eingegangen.

#### Volumenwellen

Der allgemeine Ansatz zur Lösung des Wellengleichungssystems (3.5) hat folgende Form:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{u}_0 e^{i(k_i x_i - \omega t)} \quad (3.10)$$

Nach Einsetzen des Ansatzes (3.10) in die Bewegungsgleichung erhält man ein Gleichungssystem mit drei physikalischen Lösungen. Wählt man als Ausbreitungsrichtung der Welle

die  $x_1$ -Richtung, ohne daß dabei die Allgemeinheit beschränkt wird, so sind die Lösungen unabhängig von  $x_2$  bzw.  $x_3$ . Das bedeutet, daß sich die Wellen vollkommen unabhängig im Festkörper ausbreiten können. Man spricht deshalb hier von *Volumenwellen*. Die drei Lösungen entsprechen drei Partialwellen, zwei transversalen und einer longitudinalen, die sich unabhängig voneinander ausbreiten. Die Phasengeschwindigkeit der beiden transversalen Wellen ist gleich:

$$v_t = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$$

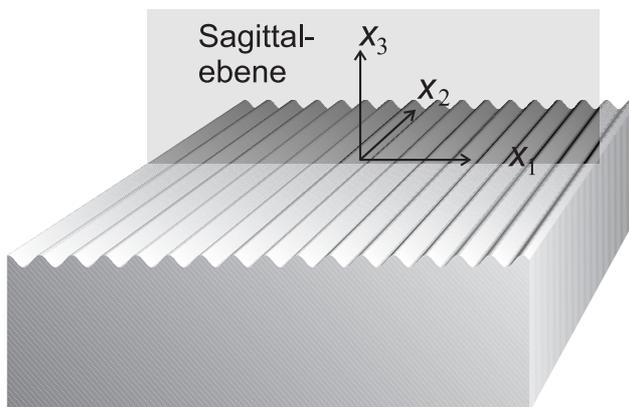
wohingegen die der longitudinalen gleich

$$v_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$$

ist. Dabei entspricht in dieser technischen Notation  $C_{44}$  dem vierer Tensor  $C_{4444}$  und  $C_{11}$  dem Tensor  $C_{1111}$  [12].

### Oberflächenwellen

Der Festkörper sei nun halbumendlich. Damit besitzt er eine Oberfläche. Wir wählen das Koordinatensystem, wie in 3.3 dargestellt. Oberhalb von  $x_3 = 0$  sei Vakuum. Durch die Oberfläche werden Zwangsbedingungen an die Lösung von (3.10) gestellt. Dadurch existieren neue Wellentypen als Lösung an der Oberfläche, sogenannte Oberflächenwellen. Eine Einführung für diesen neuen und für die Sensorik wichtigen Wellentyp wird in diesem Abschnitt gegeben. Behandelt wird zunächst aber nur der analytisch lösbare Fall bei dem sich Oberflächenwellen auf homogenen, isotropen Festkörperoberflächen ungedämpft ausbreiten können (s. Abb. 3.3).



**Abbildung 3.3 :** Darstellung einer Oberflächenwelle, die sich in  $x_1$ -Richtung auf dem Festkörper ausbreitet. Die Ebene  $x_3 = 0$  bildet die Grenzfläche zwischen Festkörper und Vakuum. Durch den Ausbreitungsvektor der Welle und den Normalenvektor der Oberfläche wird die Sagittalebene aufgespannt.

Es sollen zunächst die Einschränkungen, die an der Oberfläche des Festkörpers auftreten, zusammengefaßt werden:

1. Oberhalb des Festkörpers wirken keine rücktreibenden Kräfte auf die Oberfläche. Für den Spannungstensor gilt deswegen:

$$T_{3j} = C_{3ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} = 0 \quad (3.11)$$

2. Das Potential darf an der Oberfläche keinen Sprung aufweisen:

$$\phi_{\text{Substrat}}[x_3 = 0] = \phi_{\text{Vakuum}}[x_3 = 0] \quad (3.12)$$

3. Für den piezoelektrischen Fall muß zusätzlich noch die Stetigkeit der Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung (Gaußscher Satz für  $\nabla \mathbf{D} = 0$ ) gelten.

$$D_{\text{Substrat}}[x_3 = 0] = D_{\text{Vakuum}}[x_3 = 0] \quad (3.13)$$

An der Oberfläche existiert ein spezieller Wellentyp. Der Wellenansatz muß einen Faktor beinhalten, der die Amplitude der Welle, je weiter sie ins Volumen eindringt, kleiner werden läßt. Folgender Ansatz berücksichtigt diese Forderung, wobei  $b$  imaginär und  $\text{Im}(b) < 0$  gewählt werden muß:

$$u_j = u_{0j} e^{ik(x_1 - vt)} e^{ikb x_3} \quad (3.14)$$

Die Lösung für die Teilchenauslenkung ergibt eine Linearkombination von drei Partialwellen:

$$u_j = \chi^{(n)} \cdot u_{0j}^{(n)} \cdot e^{ik(b_i^{(n)} x_i - vt)} \quad (3.15)$$

mit :  $b_1^{(n)} = 1$ ,  $b_2^{(n)} = 0$ ,  $b_3^{(n)} = b^{(n)}$

Mit  $\chi^{(n)}$  werden die Wichtungsfaktoren der Amplituden bezeichnet. Um nur nichttriviale Lösungen zu bekommen, muß die Koeffizientendeterminante verschwinden [13]:

$$\det |b_i \cdot b_j \cdot C_{ijkl} - \delta_{ij} \cdot \rho \cdot v^2| = 0 \quad (3.16)$$

wobei  $\delta_{ij}$  dem Kroneckersymbol entspricht. Aus (3.16) lassen sich die  $b^{(n)}$  herleiten:

$$\begin{aligned} b^{(1)} &= -i \sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_1}\right)^2} \\ b^{(2)} &= -i \sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_t}\right)^2} \\ b^{(3)} &= -i \sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_t}\right)^2} \end{aligned} \quad (3.17)$$

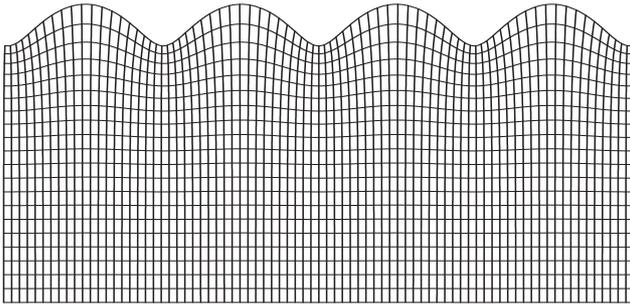
## Rayleighwellen

Für eine bestimmte Phasengeschwindigkeit  $v_R$  existiert eine Linearkombination von Partialwellen (3.15), welche die Randbedingungen von (3.11) erfüllt. Die Teilchen beschreiben Ellipsenbahnen in der Sagittalebene. Letztere wird von dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und der Normalen der Festkörperoberfläche aufgespannt, hier die  $X_1 - X_3$  Ebene.

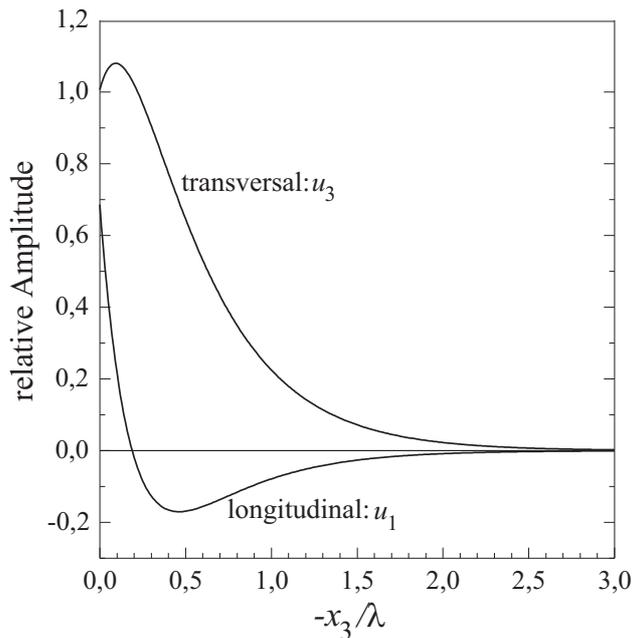
$$\begin{aligned} u_1 &= u_0(e^{kb_1x_3} - \sqrt{b_1b_t}e^{kb_tx_3})e^{ik(x_1-v_Rt)} \\ u_2 &= 0 \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$u_3 = -ik \cdot u_0(b_1e^{kb_1x_3} - \sqrt{\frac{b_1}{b_t}}e^{kb_tx_3})e^{ik(x_1-v_Rt)}$$

Eine Eigenschaft der Rayleighwelle ist, daß bei einer Eindringtiefe von ca.  $\frac{\lambda}{5}$  der Drehsinn der Teilchen wechselt. Die Eindringtiefe der Rayleighwelle ( $1/e$  der Amplitude an der Oberfläche) beträgt etwa eine Wellenlänge.



**Abbildung 3.4** : Rayleighwelle. Die Amplitude nimmt in  $x_3$ -Richtung exponentiell ab.



**Abbildung 3.5** : Auslenkungen einer Rayleighwelle. Die Größe der Auslenkungen  $u_1$  und  $u_3$  in Abhängigkeit vom Abstand von der Festkörperoberfläche  $-x_3/\lambda$  nach [14].

Dabei stehen :

$$b_l = \sqrt{1 - \left(\frac{v_R}{v_l}\right)^2}$$

$$b_t = \sqrt{1 - \left(\frac{v_R}{v_t}\right)^2}$$

Eine Näherung nach [15] ergibt eine Abschätzung für  $v_R$ :

$$\frac{v_R}{v_t} \approx \frac{0.72 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2}{0.75 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2}$$

Da aber in isotropen Medien nach [10] die Ungleichung  $v_R/v_l < \sqrt{0,5}$  gilt, ergibt sich, daß  $0,87 < v_R/v_t < 0,96$  ist. Die Rayleighwelle ist also immer langsamer als die möglichen Volumenwellen, so daß von ihr keine Volumenwellen angeregt werden. Dadurch bleibt die Energie der Welle an der Oberfläche konzentriert.

### Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Substraten

Bei piezoelektrischen Festkörpern ergibt sich durch die Kopplung von mechanischer Verzerrung und der Polarisation eine Modifikation des rein elastischen Elastizitätstensors  $C_{ijkl}$ . Der piezoelektrisch versteifte Elastizitätstensor  $C_{ijkl}^{\text{Piezo}}$  kann so formuliert werden, daß er sich aus zwei Teilen zusammensetzt, dem rein elastischen und dem rein elektrischen:

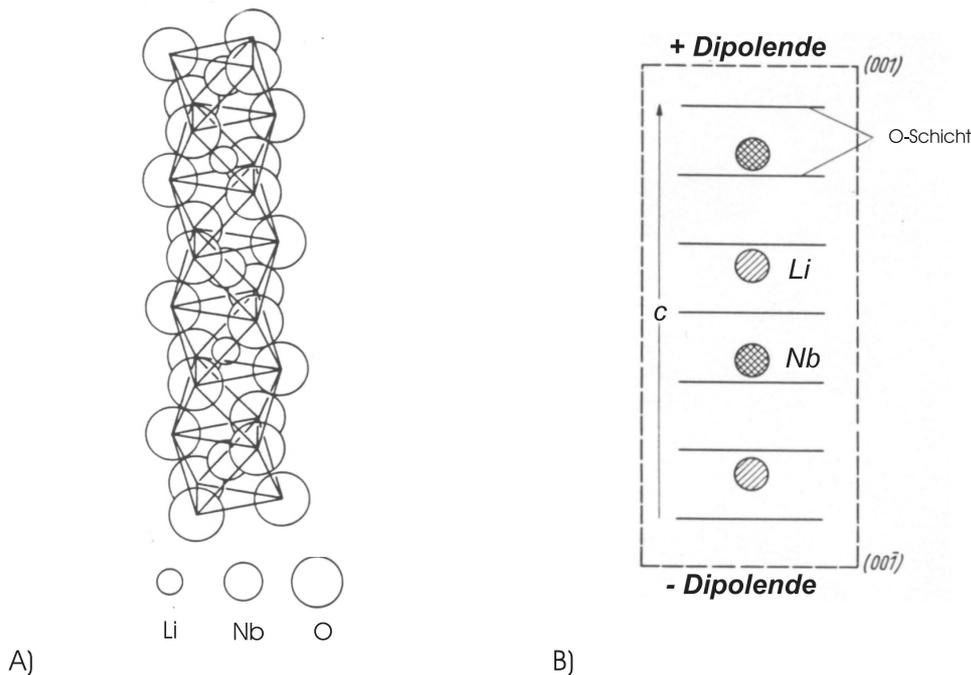
$$C_{ijkl}^{\text{Piezo}} = C_{ijkl}(1 + K_{ijkl}^2),$$

wobei der Faktor  $K_{ijkl}^2$  die elektromechanischen Kopplung beinhaltet (piezoelektroelektrischer Kopplungsfaktor). Diese Faktoren können aus Materialparametern berechnet werden. Durch den zusätzlichen Term sind die Schallgeschwindigkeiten bis zu 1% höher als im nicht-piezoelektrischen Fall bei vergleichbaren elastischen Konstanten [13]. Die Berechnung des piezoelektrischen Kopplungsfaktors für Oberflächenwellen ist in dieser einfachen Zerlegung nicht möglich, weswegen man hier eine experimentelle Bestimmung und Definition wählt. Zunächst wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v_{\text{frei}}$  der Oberflächenwelle auf der freien, unbehandelten Oberfläche des Piezofestkörpers gemessen. Anschließend wird die Oberfläche metallisiert. Dadurch wird das elektrische Feld kurzgeschlossen und der piezoelektrische Effekt aufgehoben, so daß nur reine elastische Eigenschaften eine Rolle spielen. Die Geschwindigkeit  $v_{\text{kurz}}$  der Oberflächenwelle wird bei kurzgeschlossener Oberfläche kleiner sein, da die piezoelektrische Versteifung verkleinert wurde. Der piezoelektrische Kopplungsfaktor  $K^2$  wird folgendermaßen bestimmt:

$$K^2 := 2 \cdot \frac{v_{\text{frei}} - v_{\text{kurz}}}{v_{\text{frei}}}.$$

### 3.4 Anisotropie

Die meisten Kristalle sind nicht, wie in der bisherigen Diskussion teilweise verwendet, isotrop sondern anisotrop. Ein Unterschied zwischen einem isotropen und einem anisotropen Festkörper ist, daß der Elastizitätstensor und der Piezoelektrizitätstensor des anisotropen Festkörpers im Vergleich zu isotropen mehr Koeffizienten besitzen. Als Beispiel für einen anisotropen Festkörper soll das in unseren Experimenten verwendete  $\text{LiNbO}_3$  stehen (siehe Abb. 3.6).



**Abbildung 3.6 :**  $\text{LiNbO}_3$  — nach oben zeigt in dieser Darstellung die Kristallachse  $c$ . A) Atomdarstellung: ein Li- und Nb-Atom befindet sich abwechselnd zwischen einer Lage aus drei Sauerstoff-Atomen. B) Dipoldarstellung. Asymmetrische Anordnung der Li- bzw. Nb-Atome bezüglich der Sauerstoffebenen erzeugen ein Dipolmoment aufgrund von Ladungsverschiebung (z.B. Li positiv geladen).

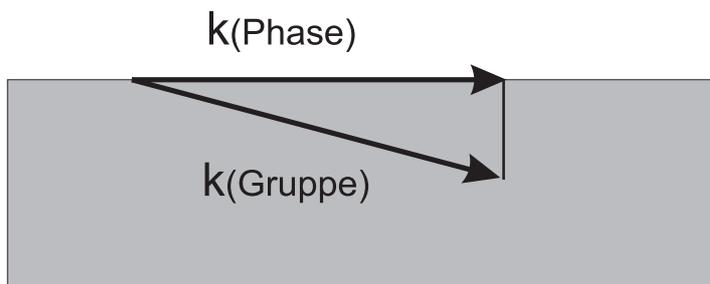
Eine Folge der Anisotropie ist die Richtungsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit.

Nach [16] können folgenden Effekte auftreten:

1. Meistens ist die Sagittalebene keine Symmetrieebene des Kristalls mehr, so daß die Wellengleichungen auch Lösungen mit Komponenten senkrecht zur Sagittalebene erlaubt. Die Teilchenbahnen beschreiben in diesem Fall Ellipsoide anstatt der Ellipsentrajektorie im isotropen Festkörper. Da die Amplituden der Teilchenauslenkungen bezüglich der drei Raumrichtungen von der Richtung abhängen, kann es solche Ausbreitungsebenen geben, bei denen eine Komponente fast komplett verschwindet. Die Bewegungen der Teilchen ähneln hier denen im isotropen Fall. Deshalb spricht man hier z.B. von *Quasi-Rayleighwellen*. Die Richtungen solcher Wellen werden als Reinmodenrichtungen bezeichnet. Ist die Sagittalebene

hingegen Symmetrieebene des Kristalls, wie es beim im Experiment verwendeten YZ-Schnitt des  $\text{LiNbO}_3$  der Fall ist, ist die Komponente  $u_2$  vollkommen von  $u_1$  und  $u_3$  entkoppelt. Die Lösungen der Bewegungsgleichungen sind demnach reine Rayleighwellen oder Scherwellen.

2. Ein weiteres Phänomen der Anisotropie ist, daß häufig die Richtung der Phasengeschwindigkeit, welche der Richtung des Wellenvektors der OFW entspricht, nicht mehr mit der Richtung der Gruppengeschwindigkeit übereinstimmt. Deshalb wird ein Teil der Energie der OFW in  $x_2$  bzw.  $x_3$  Richtung abgegeben. Bezeichnet wird eine solche OFW als *Leaky Surface Wave* (Leckwelle).



**Abbildung 3.7 :** Leckwelle. Dadurch daß die Gruppengeschwindigkeit in den Festkörper zeigt und dorthin Energie abgibt, kommt es zu einem langsamen Abtauchen der Welle in das Innere des Festkörpers.

3. Anders als im isotropen Fall sind die Dämpfungskonstanten nicht mehr rein reell sondern komplex. Das bedeutet, daß die Amplituden oszillieren.
4. Der piezoelektrische Kopplungsfaktor  $K^2$  ist richtungsabhängig.

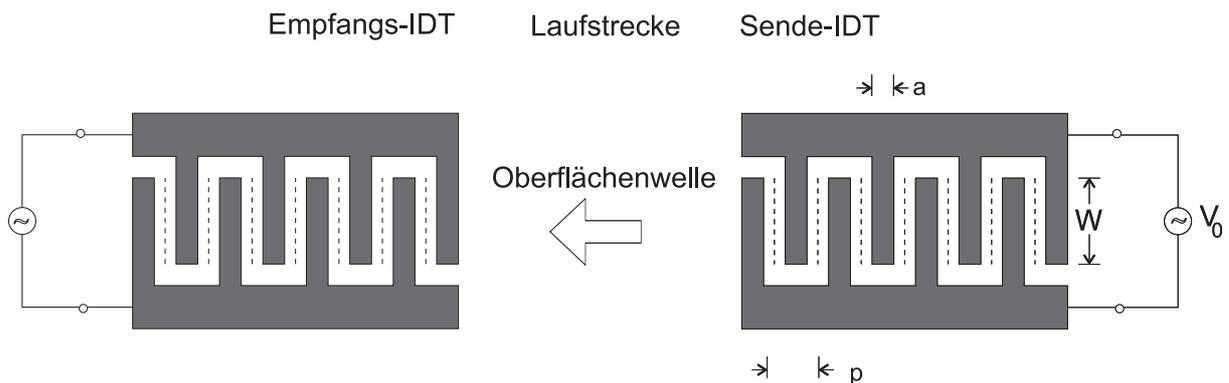
## 4. Bauelemente für akustische Oberflächenwellen

Das vorherige Kapitel hat sich mit der Einführung und theoretischen Beschreibung von Oberflächenwellen auf nicht-piezoelektrischen und piezoelektrischen Festkörperoberflächen beschäftigt. Wie diese Oberflächenwellen (OFW) am geeignetsten erzeugt und detektiert werden können, wird in diesem Kapitel beschrieben. Zusätzlich wird die Anregung mit einem theoretischen Modell quantitativ erfaßt werden.

### 4.1 Anregung und Detektion von akustischen Oberflächenwellen

Es gibt unterschiedlichste Methoden zur Anregung und Detektion von OFW auf einem Festkörper ([16], [17], [18]). Als einfach handhabbar und sehr effizient erweist sich die Anregung über den im letzten Kapitel angesprochenen piezoelektrischen Effekt. Dieser liefert eine Verknüpfung zwischen elektrischem Feld und mechanischer Verzerrung. Dadurch ist eine Anregung von OFW mit hohen Frequenzen (bis GHz) möglich.

Um das elektrische Feld auf einem piezoelektrischen Festkörper gezielt wirken zu lassen, verwendet man Schallwandler (Transducer). Dies sind Metallelektroden mit geeigneter Geometrie und Orientierung, die auf den Festkörper bzw. das Substrat durch Aufdampfen oder Sputtern aufgebracht werden. In unserem Fall werden Interdigitalwandler (IDTs) verwendet, welche die Form ineinander greifender Finger bzw. Kämmen haben. Abb. 4.1 zeigt einen Sende-IDT mit 4 Fingerpaaren und den dazugehörigen Größen, wie Fingerbreite  $a$  und Fingerüberlapp  $W$ . Nachdem die Oberflächenwelle die Laufstrecke überquert hat, wird sie mit dem Empfangs-IDT detektiert.



**Abbildung 4.1** : Empfangs- und Sende-IDT mit jeweils 4 Fingerpaaren. Zu sehen ist der Fingerüberlapp  $W$  und gestrichelt der Ort der Quellen des Deltafunktionsmodells. Zwischen den IDTs befindet sich die Laufstrecke.

An den Fingern des Sende-IDTs wird ein Wechselspannungssignal angelegt, so daß an gegenüberliegenden Fingern ein Potential anliegt. Die Spannung wird aufgrund des inversen Piezoeffekts in eine mechanische Verzerrung umgewandelt und verursacht eine

periodische Verzerrung der Substratoberfläche. Die von den Fingerpaaren erzeugten Verzerrungen breiten sich mit der Geschwindigkeit  $v_{\text{OFW}}$  auf der Oberfläche aus. Diese Verzerrungen werden in ihrer Amplitude verstärkt, wenn die von einem Fingerpaar erzeugte Verzerrung innerhalb einer Periode der Wechselspannung zum nächsten Fingerpaar gekommen ist. Das bedeutet, daß für eine konstruktive Überlagerung der Teilwellen die Periode der elektrischen Wechselspannung so gewählt werden muß, daß sie gleich der Laufzeit  $(2 \cdot a)/v_{\text{OFW}}$  der Verzerrung bis zum nächsten Fingerpaar ist. Für die Frequenz der anregenden Wechselspannung  $f_0$  muß also gelten:

$$f_0 = \frac{v_{\text{OFW}}}{2a} \Leftrightarrow \lambda_0 = 2 \cdot a \quad (4.1)$$

Die Periode der Interdigitalwandler  $p$  muß nach (4.1) für eine konstruktive Interferenz der einzelnen Teilwellen einer bestimmten vorgegebenen Anregefrequenz  $f$  gleich der Wellenlänge  $\lambda_0$  der Oberflächenwelle sein. Begrenzt wird somit die Frequenz der Welle nur durch die Herstellungstechnologie, die eine bestimmte minimale Strukturbreite — mit dem institutseigenen Laserlithograph ca.  $1 \mu\text{m}$  [19] — zuläßt. Um das Abstrahlverhalten der IDTs nicht nur für  $f_0$  (4.1), sondern für einen großen Frequenzbereich von Anregefrequenzen verstehen zu können, wird eine mathematische Beschreibung der IDTs eingeführt.

#### 4.1.1 Deltafunktionsmodell

Man kann den Anregungsvorgang der gesamten Oberflächenwelle im Huygens-Bild der Elementarwellen vereinfacht beschreiben. Dabei werden die Quellen der Elementarwellen aus Symmetriegründen in der Mitte zwischen zwei Fingern ungleicher Polarität liegen. Die Quellen der Welle werden in Ausbreitungsrichtung als punktförmig ausgedehnt angenommen. Deshalb wird das Modell, das 1971 von Tancrell und Hooland entwickelt wurde [20], als *Deltafunktionsmodell* bezeichnet.

Im *Deltafunktionsmodell* werden die Teilchenauslenkungen  $u(\mathbf{x}, t)$  mit Hilfe von drei Faktoren beschrieben:

$$u(\mathbf{x}, t) = V_0 \cdot E \cdot F(f) \cdot e^{i(\mathbf{k}\mathbf{x} - 2\pi f t)} \quad (4.2)$$

Der Elementarfaktor  $E$  ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der Amplitude der elektrischen Anrege­spannung  $V_0$  und der Amplitude der Oberflächenwelle. Dieser Faktor wird im *Deltafunktionsmodell* als frequenzunabhängig betrachtet. In Realität ist eine schwache Abhängigkeit von der Frequenz vorhanden. Der Feldfaktor  $F$  gibt die Summe der Beiträge der  $N$  Fingerpaare wieder:

$$|F(f)| = \left| \sum_{n=0}^{2 \cdot N - 1} (-1)^n \cdot e^{i \cdot a \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} \right| \quad (4.3)$$

Dabei beschreibt der Faktor  $(-1)^n$  die sich von Finger zu Finger umkehrende Polarität. Mit der Relation  $\sum_{n=0}^{2 \cdot N - 1} z^n = (1 - z^{2 \cdot N}) / (1 - z)$  und  $\sin a = (e^{ia} - e^{-ia}) / 2i$  kann man den

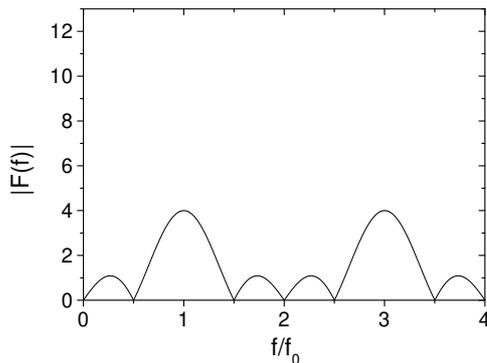
Feldfaktor umschreiben in:

$$|F(f)| = \left| \frac{\sin(\pi \cdot N \cdot \frac{f-f_0}{f_0})}{\sin(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{f-f_0}{f_0})} \right| \quad (4.4)$$

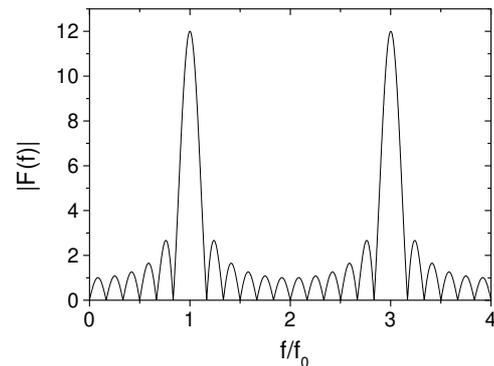
In dieser Darstellung kann man folgende Eigenschaften des Abstrahlverhaltens der Interdigitalwandler erkennen:

1. Nur ungeradzahlige Vielfache von  $f_0$  treten auf.
2. Der Betrag des Feldfaktors bei der Mittenfrequenz wächst linear mit der Anzahl der Fingerpaare  $N$ . Dieses ist verständlich, wenn man sich in der Nähe der Frequenz  $f_0$  befindet und der Sinus durch sein Argument ersetzt werden kann.
3. Die Bandbreite  $\Delta f_0$ , die durch den Abstand der beiden ersten zu  $f - f_0$  symmetrischen Minima definiert ist, nimmt mit zunehmenden  $N$  ab:

$$\Delta f_0 = \frac{2 \cdot f_0}{N} \quad (4.5)$$



**Abbildung 4.2** : Durchlaßkurve für 4 Fingerpaare.



**Abbildung 4.3** : Durchlaßkurve für 12 Fingerpaare.

Wie ein mit dem Deltafunktionsmodell berechnetes Spektrum (Durchlaßkurve) für 4 bzw. 12 Fingerpaare aussieht, zeigen Abb. 4.2 bzw. Abb. 4.3. Alle oben aufgezählten Charakteristika im Abstrahlverhalten sind im Vergleich der beiden Abbildungen gut zu erkennen.

Nachdem die Oberflächenwelle erzeugt wurde, muß diese wieder detektiert werden können. Dies geschieht wiederum am einfachsten über den piezoelektrischen Effekt, also der Umwandlung der mechanischen Verzerrung in eine elektrische Spannung. Die Spannung kann mit Hilfe eines zweiten IDTs — dem sogenannten Empfangs-IDT — abgegriffen werden.

Beschreibt man die Durchlaßkurve beider IDTs im Deltafunktionsmodell, müssen die beiden Feldfaktoren der IDTs miteinander multipliziert werden. Als Folge ergibt sich,

falls Empfangs- und Sende-IDT identisch sind, eine Halbierung der Bandbreite und eine Zunahme in der Flankensteilheit.

Falls mit hohen Anregefrequenzen gearbeitet wird, muß die HF-Eigenschaft, also der Wellencharakter der Anregespannung berücksichtigt werden. Als besonders wichtig erweist es sich dabei, sowohl die elektrische Spannungsquelle (z.B. Netzwerkanalysator), die Zuleitung, als auch den auf dem Sensor befindlichen IDT aufeinander optimal abzustimmen. Wie diese Abstimmung erfolgt, wird im folgenden Unterkapitel behandelt.

## 4.2 Impedanzanpassung

Da von der Stärke des Meßsignals das Signal-zu-Rauschverhältnis abhängt, muß die elektromagnetische Hochfrequenzleistung zuerst effektiv (komplett) in eine Oberflächenwelle umgewandelt werden und anschließend wieder zurück in elektrische Hochfrequenzleistung. Dazu ist es notwendig, daß der Übergang von den Zuleitungen auf den Sende-IDT und den Empfangs-IDT möglichst keinen Impedanzsprung aufweist. Ist nämlich die Impedanz  $Z_{\text{IDT}}$  der IDTs ungleich der Impedanz der Leitungen  $Z_{\text{L}}$  zum Netzwerkanalysator, der in unserem Fall sowohl das elektrische Signal sendet als auch empfängt, so treten Reflexionen der elektromagnetischen Welle auf und ein Teil der HF-Leistung wird nicht in die IDTs eingekoppelt. Die Stärke dieser unerwünschten Reflexion kann durch den Reflexionsfaktor  $r$  beschrieben werden:

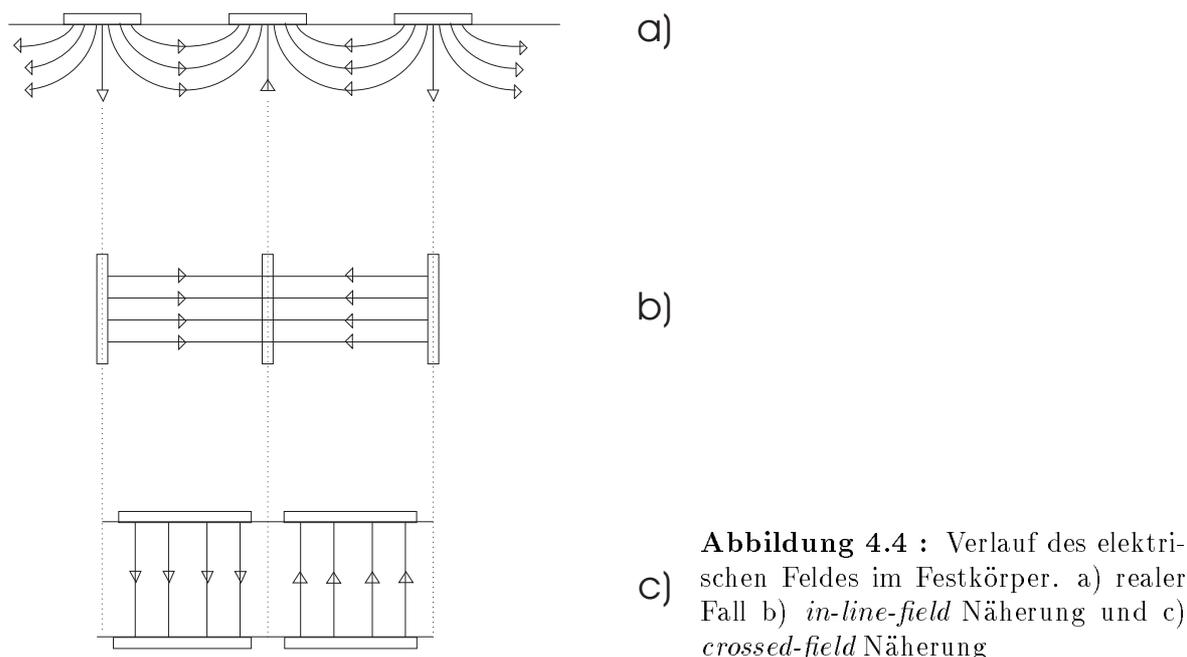
$$r = \frac{Z_{\text{IDT}} - Z_{\text{L}}}{Z_{\text{IDT}} + Z_{\text{L}}} \quad (4.6)$$

Aus (4.6) folgt, daß nur wenn  $Z_{\text{IDT}}$  gleich der Impedanz der Zuleitungen  $Z_{\text{L}}$  ist, die gesamte Leistung auf den IDT eingekoppelt werden kann. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Impedanz der IDTs zu berechnen. Die theoretische Bestimmung der Impedanz  $Z_{\text{IDT}}$  ist allerdings schwierig, da der genaue Verlauf des elektrischen Feldes innerhalb des piezoelektrischen Festkörpers numerisch berechnet werden müßte.

Im Jahre 1969 wurde deshalb von Smith et al. [21] eine näherungsweise Lösung vorgeschlagen. Dabei geht man von einer vereinfachten Vorstellung für das elektrische Feld innerhalb des piezoelektrischen Festkörper aus. Zwei Fälle sind relevant, je nachdem ob die elektrischen Feldlinien parallel zur Oberfläche oder senkrecht zur Oberfläche stärker ausgeprägt sind:

- a) Sind die Feldlinien parallel zur Oberfläche ausgeprägter und stärker, verwendet man das *in-line field-Modell* zur theoretischen Beschreibung.
- b) Sind in einem Festkörper nur die Feldlinien senkrecht zur Oberfläche ausgeprägt, kann zur Berechnung der Impedanz das *crossed-field-Modell* verwendet werden.

In Abhängigkeit vom verwendeten Festkörper lassen die beiden komplementäre Modelle eine näherungsweise Berechnung der Impedanz der IDTs zu. Bei YZ-LiNbO<sub>3</sub> ist der piezoelektrische Effekt senkrecht zur Substratoberfläche ausgeprägter, wodurch sich bei diesem



**Abbildung 4.4 :** Verlauf des elektrischen Feldes im Festkörper. a) realer Fall b) *in-line-field* Näherung und c) *crossed-field* Näherung

Festkörper das *crossed-field-Modell*, siehe Abb. 4.4, zur Beschreibung des Feldlinienverlaufs anbietet.

Um nun das *crossed-field-Modell* quantitativ auszuwerten, wird es in einem elektrischen Ersatzschaltbild (s. Abb. 4.5) mit einer Kapazität  $C_T$  und einer akustischen Admittanz  $Y_a=(G_a, B_a)$  dargestellt. Die Kapazität ergibt sich aus den Kapazitäten der einzelnen Fingerpaare  $C_f$ . Diese wiederum berechnet man aus dem Fingerüberlapp  $W$  und der materialspezifischen Kapazität  $C_S$ , also der Kapazität pro Einheitslänge. Die Berechnung von  $C_T$  lautet demnach:

$$C_T = N \cdot C_f = N \cdot W \cdot C_S \quad (4.7)$$

Dabei gibt  $N$  die Anzahl der Fingerpaare des IDTs an. Im Fall des von uns verwendeten Festkörpers  $\text{LiNbO}_3$  ist  $C_S$  gleich 4,6 pF/cm [22].

Die akustische Admittanz ist komplex. Der Realteil  $G_a(f)$  und der Imaginärteil  $B_a(f)$  werden durch folgende Formeln bestimmt:

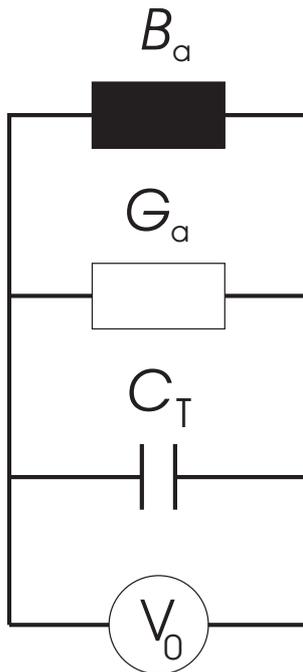
$$G_a(f) = 2 \cdot f_0 \cdot W \cdot C_S \cdot K^2 \left[ \tan \frac{\vartheta}{4} \cdot \sin \frac{N \cdot \vartheta}{2} \right] \quad (4.8)$$

$$B_a(f) = f_0 \cdot W \cdot C_S \cdot K^2 \cdot \tan \frac{\vartheta}{4} \left[ 4N + \tan \frac{\vartheta}{4} \cdot \sin(N \cdot \vartheta) \right] \quad (4.9)$$

wobei

$$\vartheta = 2\pi \cdot \frac{f}{f_0}.$$

Wie bei der Berechnung der Kapazität stellt  $W$  den Fingerüberlapp und  $C_S$  die Kapazität



**Abbildung 4.5 :** *crossed-field*-Impedanzmodell:  $C_T$  bezeichnet die statische Kapazität der IDTs. Die akustische Admittanz ist  $(G_a, B_a)$ .

pro Einheitslänge da. Die Anzahl der Fingerpaare ist mit  $N$  gegeben. Die Grundfrequenz des IDTs wird mit  $f_0$  angegeben. Die gesamte Impedanz eines IDTs läßt sich mit Hilfe von Abb. 4.5 bestimmen:

$$Z_{\text{IDT}} = \frac{1}{G_a(f) + i[B_a(f) + 2\pi f \cdot C_T]} \quad (4.10)$$

Normalerweise wird bei HF-Elektronik ein Impedanzstandard von 50 Ohm verwendet. So weisen z.B. die von uns verwendeten Leitungen ebenso wie der Ein- bzw. Ausgang des Netzwerkanalysators diese Impedanz auf.

Um Impedanzsprünge zu vermeiden, muß deshalb die Impedanz des IDTs auf 50 Ohm eingestellt werden. Durch die Anforderung der Sensorik sind schon sowohl das Substrat und dadurch die Materialparameter  $K^2$  und  $C_S$  als auch die Mittenfrequenz der IDTs vorgegeben. Auch die Anzahl der Fingerpaare  $N$  ist wegen des Einflusses auf die Bandbreite (4.5) kaum zu variieren. Um nun die Impedanz einstellen zu können, wird deshalb der Fingerüberlapp  $W$  verwendet.

Wie ein für ca. 360 MHz berechneter und hergestellter IDT aussieht ist in Abb. 4.6 dargestellt. Die Herstellparameter sind:

Substrat: YZ-LiNbO<sub>3</sub>

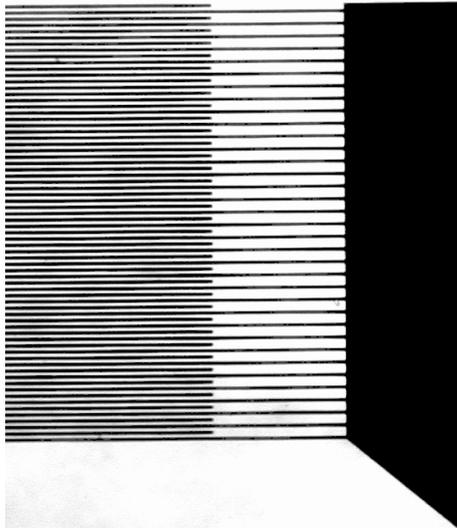
Metallisierung: Aluminium

Metallisierungsdicke: ca. 200 nm

Frequenz: ca. 360 MHz

Fingerbreite: 2,4  $\mu\text{m}$

Fingerüberlapp:  $W$  2,0 mm

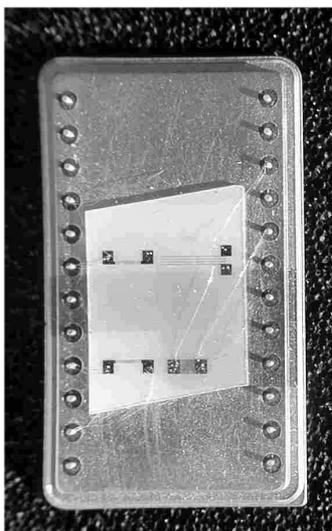


**Abbildung 4.6 :** Photo einer IDT-Struktur. Rechts ist ein Teil des Anschlußpads zu erkennen. Ein Teil des Fingerüberlappbereichs  $W$  ist links zu sehen.

Die beiden Ankopplungen der HF-Leistung auf die IDTs werden in den folgenden Unterkapiteln beschrieben. Dazu wird zunächst auf die HF-Ankopplung von gebondeten Bauteilen und anschließend auf die induktive Ankopplung eingegangen. Zu jeder Art der Ankopplung wird die Messung der Dämpfung erklärt.

### 4.3 HF-Ankopplung für gebondete Bauelemente

Bei der Ankopplung gebondeter Bauelemente werden ca.  $25 \mu\text{m}$  dünne Golddrähte (Bonddrähte) auf die Kontaktpads der IDTs mit Hilfe von Ultraschall geschweißt (gebondet). Das Bauteil wird zunächst auf einen Chipträger aus Edelstahl gebracht (s. Abb. 4.7). Dort wird es mit Silikonfett für den Bondvorgang fixiert. Die Kontaktpads werden, um einen elektrischen Kontakt zu ermöglichen, mit Bonddrähten mit den dafür vorgesehenen Pins am Chipträger kontaktiert.

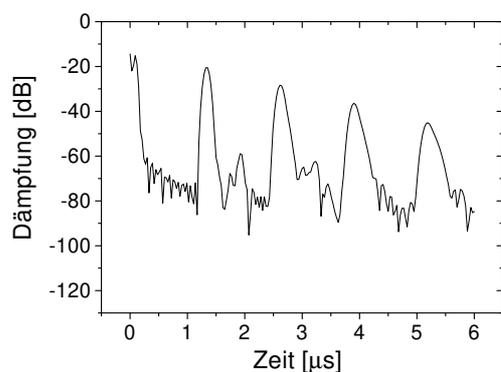


**Abbildung 4.7 :** Bauelement mit Bonddrähten für die elektrische Ankopplung. Zu erkennen ist der Chipträger mit den Kontaktpins und die Kontaktpads auf dem Bauelement, die mit Golddrähten mit den Kontaktpins verbunden sind.

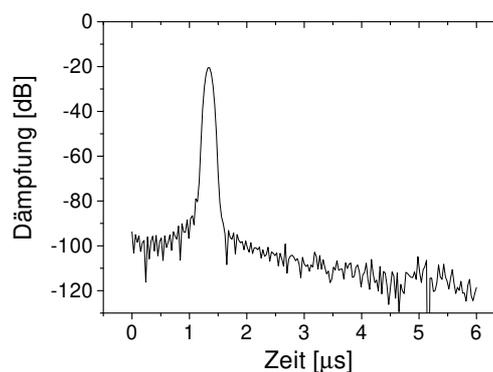
## 4.4 Dämpfungsmessungen mit dem Netzwerkanalysator

Bei gebondeten Bauelementen können beide IDTs als Sende- bzw. Empfangs-IDT unabhängig voneinander betrieben werden. Deshalb wird in diesem Fall die Dämpfung in Transmission gemessen. Der Sende-IDT wird über einer SMA<sup>1</sup>-Stecker mit dem Eingang des Netzwerkanalysators (NWA) und der Empfangs-IDT mit dem Ausgang des NWA verbunden. Da man aber an dem Frequenzbereich interessiert ist, in dem die IDTs ihr Maximum in der Durchlaßkurve haben, s. Abb. 4.2, wählt man sich für unsere Bauteile einen Frequenzbereich mit Mittenfrequenz von  $360 \text{ MHz} \pm 30 \text{ MHz}$  aus. Diese HF-Frequenzen werden an den IDT angelegt, der die Oberflächenwelle auf dem  $\text{LiNbO}_3$ -Bauelement erzeugt. Aus der eingespeisten elektrischen Leistung und der empfangenen Leistung ermittelt der Netzwerkanalysator für die jeweiligen Frequenzen die Dämpfung, die in Dezibel (dB) angegeben wird.

Als Meßsignal dient die Dämpfung des Maximums in der Durchlaßkurve, die von der Leitfähigkeit der Schicht abhängt. Um diese auf dem NWA einzustellen und Mehrfachreflexionen der Oberflächenwelle, die Interferenzen erzeugen, auszublenden, werden die Frequenzdaten in den Zeitbereich fouriertransformiert



**Abbildung 4.8** : Dämpfung in Abhängigkeit von der Laufzeit. Das erste Maximum bei ca.  $1,3 \mu\text{s}$  (Transitsignal) zeigt die Leistung der OFW nach dem ersten Durchqueren der Laufstrecke. Ebenso erkennt man OFW, die wegen Reflexionen an den IDTs mehrmals die Laufstrecke durchquert haben. Die kleineren Maxima stammen aus Reflexionen an den Sensorkanten.



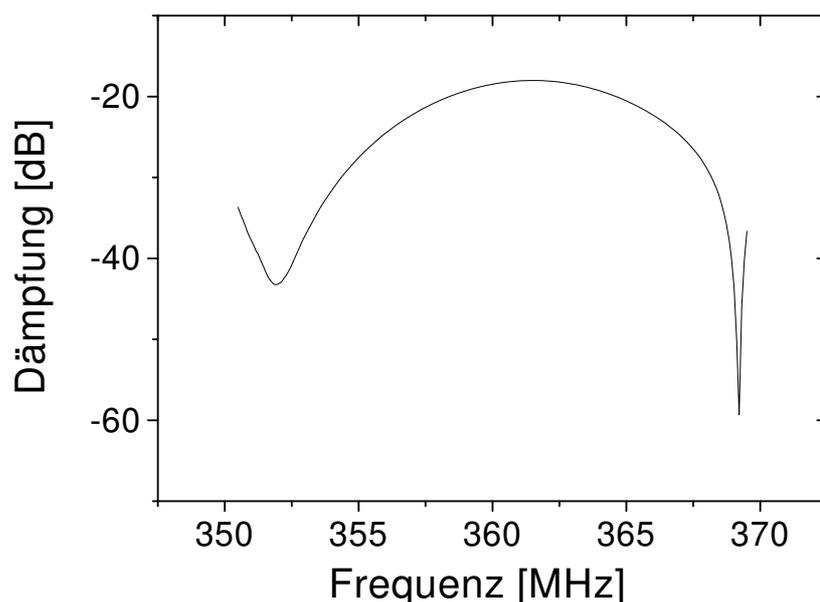
**Abbildung 4.9** : Dämpfung in Abhängigkeit von der Laufzeit mit eingeschaltetem Fensterbereich (Gate). Das Fenster ist  $300 \text{ ns}$  groß. Bis auf das erste Transitsignal werden die Dämpfungssignale im Zeitbereich um etwa  $40 \text{ dB}$  unterdrückt (vgl. Abb. 4.8).

Diese Einstellung zeigt die detektierte Dämpfung in Abhängigkeit von der Laufzeit des Signals. So sieht man in Abb. 4.8 das elektrische Übersprechen der beiden IDTs, das innerhalb von ein paar Nanosekunden abklingt. Danach folgt das Signal, das von der Oberflächenwelle hervorgerufen wird. Dieses kommt nach einer Laufzeit von ca.  $1,3 \mu\text{sec}$

<sup>1</sup> Sub-Miniatur A: In der Mikrowellentechnik verbreiteter Stecker mit Schraubverschluß.

bei dem Empfangs-IDT an. Die beiden kleinen darauf folgenden Maxima stammen von Reflexionen der Oberflächenwelle an den Sensorkanten zurück zum Empfangs-IDT.

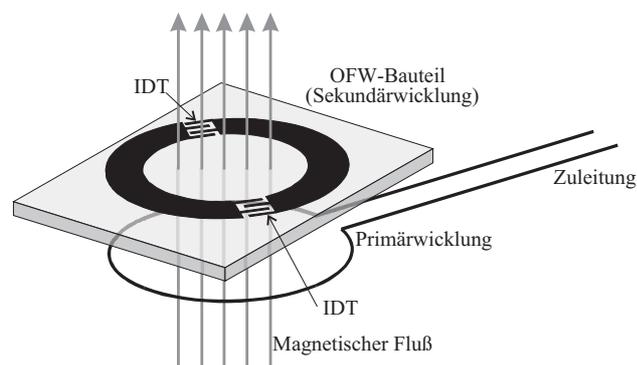
Man wählt das Maximum der Dämpfung, das um  $1,34 \mu\text{s}$  nach der Startzeit bei den gegenüberliegenden IDTs ankommt, mit einem frei wählbaren Fensterbereichs (Gate) aus. Die außerhalb des Fensterbereichs liegenden Dämpfungssignale, die also später und früher ankommen, werden stark unterdrückt (s. Abb. 4.9). Diese gewichteten Dämpfungssignale, die die Dämpfung des ersten Transitsignales beinhalten, werden zurück in den Frequenzbereich transformiert (s. Abb. 4.10).



**Abbildung 4.10** : Frequenzdarstellung. Nach dem Gewichten der Daten im Zeitbereich Rücktransformation der Dämpfungsdaten in den Frequenzbereich.

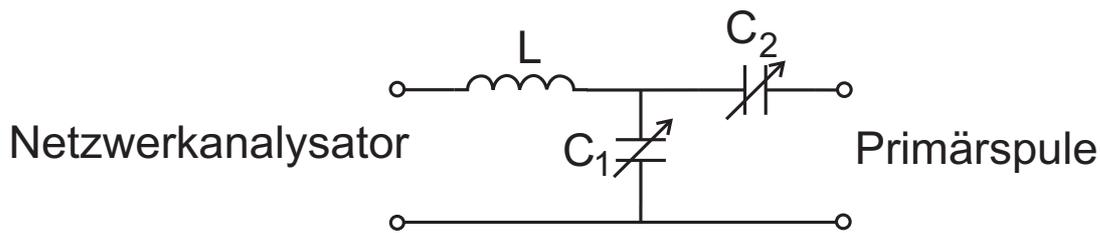
Mit Hilfe der Funktion search-max des Netzwerkanalysators wird die Frequenz mit der geringsten Dämpfung ausgewählt. Die Größe der Dämpfung bei dieser Frequenz wird mit dem Computer (IEC-Bus) ausgelesen und dient als Sensorsignal.

#### 4.5 HF-Ankopplung für induktive Bauelemente



**Abbildung 4.11** : Prinzipieller Aufbau einer induktiven Ankopplung [23]. Neben der Sekundärspule des OFW-Bauteils ist auch die Zuleitung mit der Primärspule zu sehen.





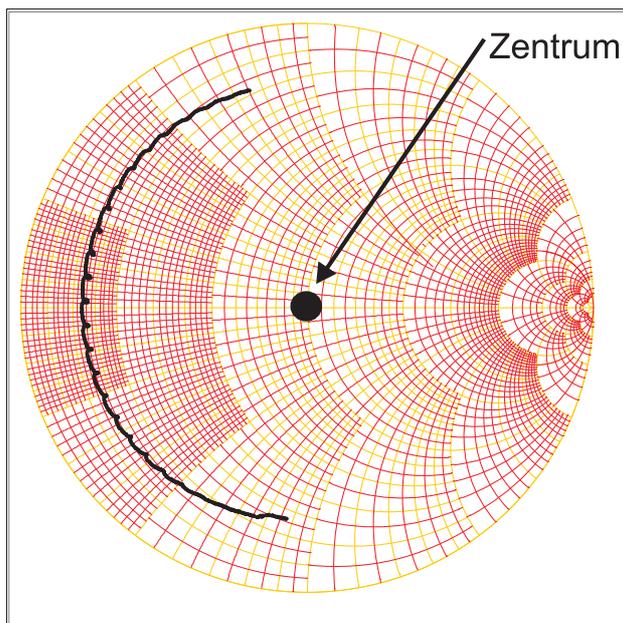
**Abbildung 4.13** : Schaltbild der Anpassungsschaltung. Zu sehen sind die Trimmkondensatoren und die Spule mit der die induktive Ankopplung auf eine Impedanz von  $50\ \Omega$  gebracht werden kann.

Impedanzanpassung verwenden, besteht aus zwei einstellbaren Kapazitäten (max. Wert  $3\ \text{pF}$ ) und einer Spule (siehe Abb. 4.13)

Anpassen des Bauelementes: Die Anpassung der gemeinsamen Impedanz  $Z_{\text{ind}}$  von Koppelspule, IDTs und Primärspule auf  $50\ \Omega$  für die Mittenfrequenz wird durch Einstellen der Kapazitäten mit einem Keramikschaubenzieher, der keine Störkapazitäten erzeugt, erreicht. Die Impedanz kann am Netzwerkanalysator kontrolliert werden. Als Darstellung am Netzwerkanalysator wird dabei das Smithdiagramm gewählt. Beim Smithdiagramm wird der komplexe Reflexionsfaktor für den am NWA ausgewählten Frequenzbereich dargestellt:

$$r = \frac{Z - 50\ \Omega}{Z + 50\ \Omega} \quad (4.11)$$

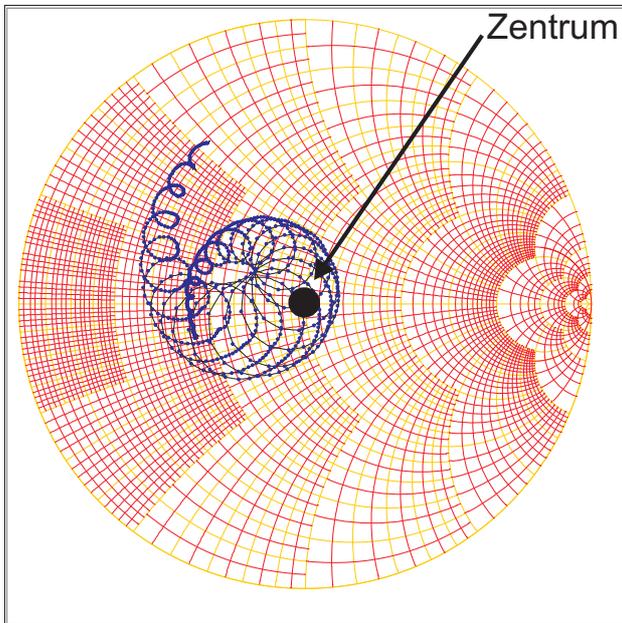
In Abb. 4.14 ist ein noch nicht angepaßtes Bauelement dargestellt.



**Abbildung 4.14** : Reflexionsfaktor eines realen Bauteils ohne Anpaßschaltung im Smithdiagramm. Frequenzen von  $\pm 10\ \text{MHz}$  um die Mittenfrequenz von ca.  $360\ \text{MHz}$ .

Die beiden Kapazitäten der Anpaßschaltung werden so eingestellt, daß die Impedanz bei der Mittenfrequenz bei  $50\ \Omega$  liegt und keinen Imaginärteil aufweist. Dieser Reflexionsfaktor

liegt im Zentrum des Smithdiagramms, s. Abb. 4.15.



**Abbildung 4.15** : Reflexionsfaktor eines realen Bauteils im Smithdiagramm. Die Mittenfrequenz ist nach Einstellung der Trimmkondensatoren auf  $50 \Omega$  eingestellt (Zentrum des Diagramms).

## 5. Sensitive Schicht-Kupferphthalocyanin

In diesem Kapitel wird aufgezeigt, welche Anforderungen an die sensitive Sensorschicht gestellt werden. Im Anschluß wird ein Modell zur Wechselwirkung der Schicht mit dem Gasraum, speziell mit NO<sub>2</sub>-Molekülen vorgestellt. Danach folgt eine kurze allgemeine Einführung zum organischen Halbleiter Kupferphthalocyanin. Dieser befindet sich als sensitive Schicht auf der Laufstrecke des OFW-Bauelements. Diese Wechselwirkung bewirkt eine Leitfähigkeitsänderung der Schicht. Die Leitfähigkeitsänderung wird mit Oberflächenwellen nachgewiesen.

### 5.1 Anforderungen an eine sensitive Schicht - (Bsp. CuPc)

Auf der sensitiven Schicht des Oberflächenwellensensors adsorbieren Gasmoleküle aus der Gasatmosphäre. Durch die Adsorption kann die Gaskonzentration eines bestimmten Gases im umgebenden Außenraum bestimmt werden. Welche Anforderungen eine chemische Schicht erfüllen muß, wenn sie als sensitive Schicht für einen Sensor verwendet wird, wird in den nächsten Punkten aufgeführt:

#### A) Bindung und Reversibilität

In Abhängigkeit von der Bindungsstärke zwischen den Gasmolekülen und der sensitiven Schicht unterscheidet man zwischen drei Bindungstypen:

- I) Physisorption:  $< 30 \text{ kJ/Mol}^1$  (van der Waals Bindung, Dipol-Dipol WW)
- II) ionische Bindung: 30-60 kJ/Mol (Ladungstransfer)
- III) chemische Bindung: bis 300 kJ/Mol (z.B. kovalente Bindung)

Um mehrmaliges Messen mit derselben chemischen Schicht zu ermöglichen, muß die Bindung zwischen der sensitiven Schicht und den Gasmolekülen reversibel sein, also z.B. durch eine Temperaturerhöhung rückgängig gemacht werden können. Durch Erwärmen des Sensors zwischen 100°C und 200°C können Bindungen vom Bindungstyp I und II aufgehoben werden.

Kupferphthalocyanin (CuPc) bildet mit NO<sub>2</sub> einen Ladungstransferkomplex. Die Bindungsstärke liegt bei 0,42 eV. Der Ladungstransferkomplex kann durch die Theorie von Lewis-Säuren und -Basen beschrieben werden. Eine Lewis-Säure ist ein Molekül mit einer unvollständig besetzten äußeren Elektronenhülle. Ein solches Molekül kann von einem anderen Molekül, das eine Lewis-Base ist, ein Elektron übernehmen (Elektronenakzeptor) und so eine schwache kovalente Bindung eingehen. Stickstoffdioxid ist in bezug auf sein Elektronensystem eine typische Lewis-Säure. Es besitzt 17 Valenzelektronen und hat aufgrund des ungesättigten sp<sup>2</sup>-Atomorbitals eine hohe elektronenanziehende Wirkung.

---

<sup>1</sup> 100kJ/mol  $\cong$  1,04 eV

Das Phthalocyanin-Molekül besitzt dagegen im Molekülzentrum eine hohe Elektronendichte - delokalisierte  $\pi$ -Elektronenpaare. Wechselwirkt nun ein  $\text{NO}_2$ -Molekül mit einem Kupferphthalocyanin, geht ein Elektron teilweise vom  $\pi$ -Elektronensystem des CuPc zu dem unbesetzten  $\text{sp}^2$ -Orbital des  $\text{NO}_2$ -Moleküls über. Durch diesen Ladungstransfer entsteht ein CuPc- $\text{NO}_2$ -Komplex mit einer Bindungsenergie um die 40 kJ/Mol, der schon bei geringen Temperaturen, etwa  $100^\circ\text{C}$  oder sogar niedriger, wieder aufgelöst werden kann.

Typ III bildet starke Bindungen aus, bei der chemisch Bindungen aufgebrochen und hergestellt werden. Dieser Bindungstyp kann bei geringen Temperaturen nicht gelöst werden.

### **B) Selektivität**

Die sensitive Schicht hat die Aufgabe, das nachzuweisende Gas zu adsorbieren; andere Gase möglichst nicht. Dadurch wird die Querempfindlichkeit des Sensors gering gehalten. Der Bindungstyp I, also van der Waals Wechselwirkungen, zeichnet sich in diesem Zusammenhang durch keine ausreichende Selektivität aus. Dagegen sind Bindungstyp II und III geeignet. Da Typ III aufgrund der fehlenden Reversibilität ausscheidet, bietet sich Typ II, also die Ionosorption, an. Für CuPc ist von uns die Querempfindlichkeit bezüglich NO getestet worden. NO zeigt ähnliche Empfindlichkeiten wie  $\text{NO}_2$ . Hier muß eine Unterscheidung z.B. durch einen Filter getroffen werden. Manche Gruppen verwenden CuPc zum Nachweis von Ozon, so daß auch hier eine Empfindlichkeit gegeben ist. Dieses hat auch ein Experiment gezeigt, das wir zur Lebensdauer der CuPc-Schicht durchgeführt haben. Für dieses Gas ist bereits ein Filter von uns entwickelt worden (s. Kapitel 8).

### **C) Stabilität**

Die Schicht muß thermisch, wie auch chemisch stabil sein. Die thermische Stabilität ist notwendig, da sich die Sensitivität der Meßmethode, z.B. im unserem Fall von CuPc, durch höhere Temperaturen wie im Kapitel 8 gezeigt, erhöhen läßt. Auf der anderen Seite ist eine chemische Stabilität unumgänglich, da bei Außenluftexperimenten die Schicht mit unterschiedlichsten Gasen und auch Wasser in Berührung kommt. CuPc zeichnet sich durch eine hohe thermische Stabilität aus, die es auch ermöglicht, z.B. das Material für die Beschichtung des Sensors zu sublimieren. Die Löslichkeit von CuPc in organischen Lösungsmitteln geht für Alkohole, Ketone und Äther gegen Null und ist für Benzol sehr gering ( $\alpha$ -Modifikation 0,15 mg/l und  $\beta$ -Modifikation 0,046 mg/l) [25]. Bezüglich der Langzeitstabilität bei Kontakt mit Gasen ist keine Veröffentlichung bekannt.

### **D) Interface**

Die sensitive Schicht hat zusätzlich die Aufgabe eines Interfaces: sie muß eine Eigenschaft besitzen, die proportional zur Konzentration oder anders gesagt zum Bedeckungsgrad  $\theta$  ist und nachgewiesen werden kann. Im Falle von CuPc ist mit der Adsorption von  $\text{NO}_2$  eine Änderung der Leitfähigkeit verbunden. Diese kann über die Dämpfung von OFW bestimmt werden kann (s. Kapitel 6).

## 5.2 Gaskinetik

Um die Wechselwirkung der CuPc-Schicht mit den Luftmolekülen theoretisch zu beschreiben, verwenden wir ein Modell (Langmuir z.B. [26]) mit einigen vereinfachenden Annahmen:

- Es wird angenommen, daß pro Adsorptionsplatz nur ein Molekül adsorbiert werden kann.
- Alle Adsorptionsplätze sind gleichberechtigt.
- Die Moleküle wechselwirken nicht miteinander (ideale Gastheorie).
- Nur die oberste CuPc Monolage kann mit den Gasatomen wechselwirken.
- Diffusionsprozesse werden nicht berücksichtigt.

In der modellhaften Beschreibung stoßen die Gasmoleküle gegen die Oberfläche, wobei die Stoßrate durch Dichte der  $\text{NO}_2$  Moleküle und durch die mittlere Teilchengeschwindigkeit  $\bar{v}$  vorgegeben ist. Die Teilchengeschwindigkeit  $\bar{v}$  ist ihrerseits über die Temperatur und die Molekülmasse  $m_A$  bestimmt. Nimmt man die Wahrscheinlichkeit dazu, mit der ein  $\text{NO}_2$  Molekül auf der Schicht hängen bleibt, die sogenannte Haftwahrscheinlichkeit, kann die Adsorptionsrate bestimmt werden:

$$j_{\text{ads}} = \frac{1}{4} \rho \bar{v} H \left( 1 - \frac{n}{n_{\text{max}}} \right) \quad (5.1)$$

$j_{\text{ads}}$	= Adsorptionsstromdichte
$\rho = \frac{N_1}{V_{\text{mol}}}$	= Teilchendichte im Gas
$\bar{v} = \sqrt{8k_B T / (\pi m_A)}$	= mittlere Teilchengeschwindigkeit im Gas
$H$	= Haftwahrscheinlichkeit
$n$	= Teilchendichte adsorbierter Moleküle
$n_{\text{max}}$	= maximale Teilchendichte
$V_{\text{mol}}$	= Molvolumen
$N_1$	= Anzahl der $\text{NO}_2$ Moleküle im Molvolumen

Da die ideale Gasgleichung gelten soll, kann (5.1) als Funktion von Temperatur und Druck ausgedrückt werden:

$$j_{\text{ads}} = H \left( 1 - \frac{n}{n_{\text{max}}} \right) \frac{N_A}{V_{\text{mol}}} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_A}} \cdot c$$

---

$m_A$	=	Masse des adsorbierten Teilchens
$c = N_i/N_A$	=	Teilchenkonzentration
$N_A$	=	Avogadrokonstante
$N_i$	=	Anzahl der $\text{NO}_2$ Moleküle im Molvolumen

Neben der Adsorption findet Desorption statt, also ein  $\text{NO}_2$ -Teilchenfluß  $j_{\text{des}}$  von der CuPc Oberfläche in den Gasraum. Die Größe  $j_{\text{des}}$  hängt über den Boltzmannfaktor exponentiell von der Desorptionsenergie  $E_{\text{des}}$  ab. Der Desorptionsstrom ist proportional zu der Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze und umgekehrt proportional zur mittleren Aufenthaltsdauer:

$$j_{\text{des}} = \frac{n}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{E_{\text{des}}}{k_B T}}$$

$E_{\text{des}}$  = Desorptionsenergie

$\tau_0$  = mittlere Aufenthaltsdauer für  $E_{\text{des}} = 0$

### 5.2.1 Gleichgewichtszustand

Je nach Konzentration  $c$  und Temperatur  $T$  wird sich ein entsprechendes dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorptions- und Desorptionsstrom einstellen. Der resultierende Teilchenstrom wird im Gleichgewichtsfall verschwinden:

$$j_{\text{ges}} = j_{\text{ads}} - j_{\text{des}} = 0 \quad (5.2)$$

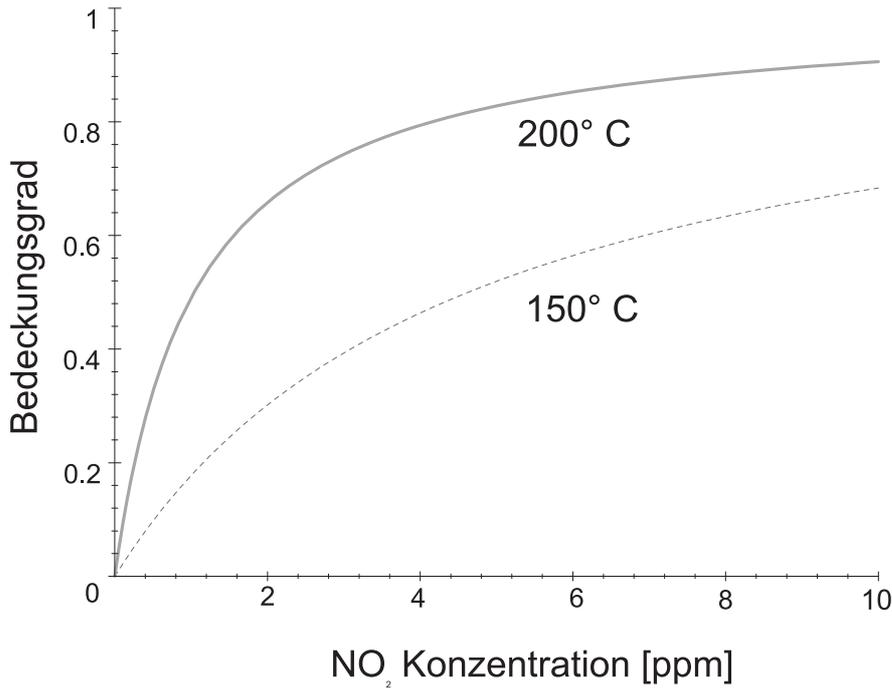
Beschrieben wird das Gleichgewicht über den Bedeckungsgrad, der den Quotienten aus besetzten Adsorptionsplätzen und allen Adsorptionsplätzen bildet  $\theta_f = n/n_{\text{max}}$ . So erhält man die sogenannten Langmuirschen Adsorptionsisotherme:

$$\theta_f = \frac{n}{n_{\text{max}}} = \frac{K(T)c}{1 + K(T)c}, \quad (5.3)$$

mit  $K(T)$

$$K(T) = \frac{H \cdot \tau_0}{n_{\text{max}}} \cdot \frac{N_A}{V_{\text{mol}}} \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi \cdot m_A}} \cdot e^{\frac{E_{\text{des}}}{k_B T}}$$

In Abbildung 5.1 sind die Adsorptionsisotherme für  $\text{NO}_2$  auf CuPc bei  $150^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  in einem Bereich von 0 ppb bis 10 000 ppb dargestellt. Es ist gut zu erkennen, wie der maximale Bedeckungsgrad für Konzentrationen um den 100 ppb Bereich linear mit der Konzentration zunimmt.



**Abbildung 5.1** : Simulation des maximalen Bedeckungsgrades bei einer Oberflächentemperatur von 100°C bzw. 150°C und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen von 0 ppb bis 10000 ppb.

Die Rechnung wurde mit den von uns bestimmten Konstanten aus ([27]) gemacht. Die Temperaturen und Konzentrationen sind typisch für unsere Messungen. Man sieht, daß in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Bedeckungsgrad besteht.

Der maximale Bedeckungsgrad hängt über die Konstante  $K(T)$  stark von der Temperatur ab. In Abb. 5.2 ist die Temperaturabhängigkeit von  $\theta_f$  für die beiden Konzentrationen 1 ppb und 100 ppb dargestellt. Je höher die Temperatur desto geringer ist der maximale Bedeckungsgrad. So kann man durch eine zeitweise Temperaturerhöhung die Desorption von NO<sub>2</sub> erzwingen und die Sensoroberfläche von NO<sub>2</sub> reinigen.

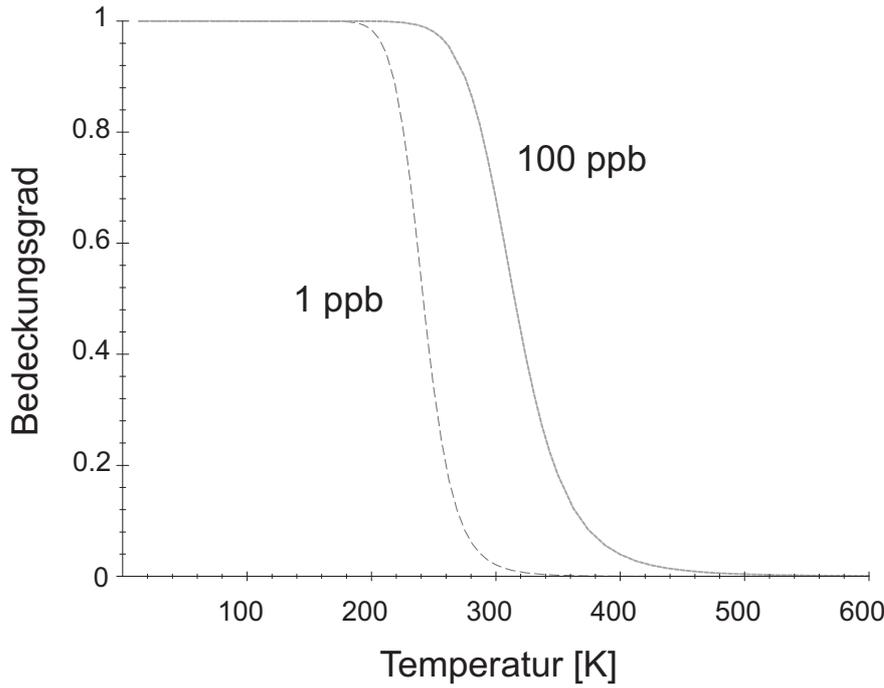
### 5.2.2 Nicht-Gleichgewichtszustand

Da die Einstellung des Gleichgewichtszustandes bei einer sprunghaften Änderung der Konzentration  $c$  um nur wenige ppb relativ lange dauert (ca. 1 h), soll im folgenden auf die Dynamik der Adsorption eingegangen werden, die eine sehr viel schnellere Möglichkeit bietet, den Bedeckungsgrad und somit die Konzentration zu bestimmen. Die Dynamik ist über die Lösung der Differentialgleichung:

$$\frac{dn(t)}{dt} = j_{\text{ads}} - j_{\text{des}} = H \left( 1 - \frac{n}{n_{\text{max}}} \right) \frac{N_A}{V_{\text{mol}}} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_A}} \cdot c - \frac{n}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{E_{\text{des}}}{k_B T}}$$

festgelegt. Diese lineare Differentialgleichung hat folgende Form:

$$\frac{dn(t)}{dt} = Q - P \cdot n(t)$$



**Abbildung 5.2 :** Simulation des maximalen Bedeckungsgrades bei einer Oberflächentemperatur zwischen 0 K und 600 K für die beiden  $\text{NO}_2$  Konzentrationsbereich 1 ppb und 100 ppb.

wobei

$$P = \frac{1 + K \cdot c}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{E_{\text{des}}}{k_{\text{B}}T}}$$

und

$$Q = \frac{K \cdot c}{\tau_0} n_{\text{max}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{des}}}{k_{\text{B}}T}}$$

Die Lösung dieser Gleichung ist:

$$n(t) = \frac{Q}{P} (1 - e^{-Pt}) \quad (5.4)$$

Zum Zeitpunkt  $t_0$  sei der Bedeckungsgrad  $\theta(t_0) = \theta_i = 0$ . Dann folgt für  $\theta(t) = n(t)/n_{\text{max}}$ :

$$\theta(t) = \theta_f - (\theta_f - \theta_i) \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \quad (5.5)$$

dabei wird die Zeitkonstante  $\tau$  bestimmt durch

$$\tau^{-1} = P = \frac{1 + K(T)c}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{E_{\text{des}}}{k_{\text{B}}T}}$$

Zum Zeitpunkt  $t_0$  sei der Bedeckungsgrad  $\theta(t_0) = \theta_i = 0$ . Dann ergibt sich für die Steigung des Bedeckungsgrades zu Zeitpunkt  $t_0$  folgende Gleichung:

$$\left. \frac{d\theta(t)}{dt} \right|_{t=0} = \theta_f / \tau \quad (5.6)$$

Diese Gleichung zeigt, daß es einen linearen Zusammenhang zwischen der Zunahme des Bedeckungsgrades  $d\theta(t)/dt$  und dem Bedeckungsgrad im Gleichgewichtsfall  $\theta_f$  gibt. Dies gilt genau dann, wenn auf der Sensoroberfläche keine oder nur wenige  $\text{NO}_2$  Moleküle adsorbiert wurden. Diese Formel ist der Ausgangspunkt eines zyklischen Meßprinzips (s. Kapitel 8) mit dem schnelle und genaue Messungen möglich sind.

### 5.2.3 Diffusion

Mit dem zweiten Fickschen Gesetz kann die Diffusion der Moleküle in und aus den tieferen CuPc-Schichten beschrieben werden [28]:

$$D \cdot \nabla^2 n = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (5.7)$$

Dabei ist  $D$  die Diffusionskonstante. Eine Lösung der Diffusionsgleichung bezüglich der Teilchendichte ist:

$$n(x,t) = n_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (5.8)$$

Dabei ist  $n_0$  die Teilchendichte an der Oberfläche. Löst man Gleichung (5.8) für eine halbusendlich dicke Schicht, bekommt man für die Anzahl der im Volumen enthaltenen Teilchen in Abhängigkeit von der Zeit:

$$N(t) = \int_0^\infty n_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) dx \quad (5.9)$$

Das Integral über  $(1 - \operatorname{erf} x)$  ergibt  $1/\sqrt{\pi}$ :

$$N(t) = n_0 \cdot \sqrt{\frac{4D \cdot t}{\pi}} \quad (5.10)$$

Für große Zeiten wird sich das Signal nicht, wie aus (5.5) erwartet, dem absoluten Bedeckungsgrad annähern. Stattdessen wird das Signal aufgrund der Diffusion von  $\text{NO}_2$  Teilchen in das Volumen nach einer Wurzelfunktion verlaufen, siehe (5.10).

## 5.3 Phthalocyanin

Das Wort Phthalocyanin von griechisch *naphtha* (Stein, Öl) und *cyanin* (blau) wurde zuerst von Linstead im Jahre 1933 verwendet, um eine neue Klasse von organischen Verbindungen zu beschreiben. Phthalocyanin selbst wurde wahrscheinlich um 1907 zufällig als ein Nebenprodukt bei der Synthese von *o*-cyanobenzamid entdeckt [29]. Ein patentiertes Verfahren, das auch durch reinen Zufall entdeckt wurde, gab es aber erst 20 Jahre später [30].

### 5.3.1 Struktur

Phthalocyanin ist ein Ringmolekül in dessen Mitte ein Metallatom eingebaut werden kann. Die Summenformel lautet  $[C_{32}H_{16}N_8]M$ . Der Ring besteht aus acht Stickstoff Molekülen von denen vier innen und vier außen angeordnet sind, s. Abb. 5.3. Die Ausdehnungen in der Molekülebene ist  $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$ .

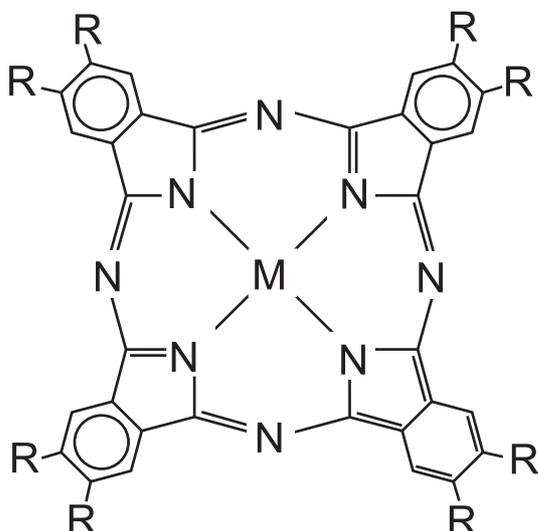


Abbildung 5.3 : Abbildung eines Metall-Phthalocyaninmoleküls.

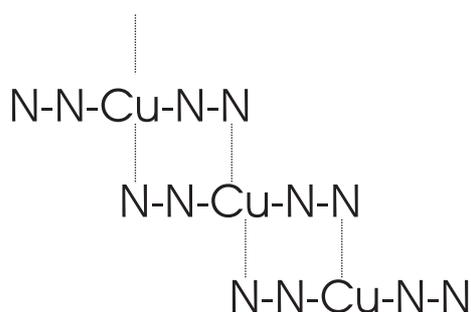
Für das Zentrum  $M$  der makrozyklischen Verbindung kann ein zweiwertiges Ion oder zwei einwertige Ionen eingebaut werden. Beispiele sind  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  [31],  $2 \text{ H}^+$  oder  $2 \text{ Au}^+$ . Als zentrales Metallatom können über 70 verschiedene Metalle dienen. Von dem Ionenradius des zentralen Metallatoms hängt die Form des Moleküls entscheidend ab. Ist dessen Radius größer als 0,7 Angström, paßt das Metallatom nicht mehr planar in die Mitte der Ringebene und wird darüber eingebaut. Das Kupfer-Phthalocyanin Molekül ist planar gebaut, wie durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden kann.

Die  $\pi$ -Elektronendichte ist am Metallatom  $M$  am größten, aber auch die einzelnen Stickstoffmoleküle besitzen eine relativ hohe  $\pi$ -Elektronendichte, wodurch sie bei der Anordnung der Moleküle im Kristallverbund wichtig sind.

Bei den Metall-Phthalocyaninen ist die Bindung durch die Wechselwirkung der Atomorbitale (AO) des Metallatoms mit den Atomorbitalen der Stickstoffatome gegeben.

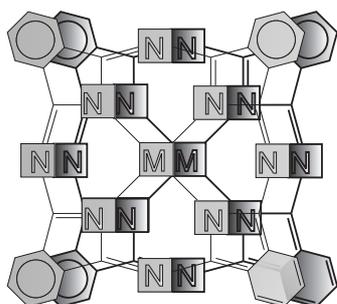
Dabei werden die d-Orbitale des zentralen Metallatoms, die entartet sind, im Feld der acht Liganden (Stickstoffatome) aufgespalten. Werden nun oberhalb oder unterhalb der Ringebene des Moleküls weitere Liganden angeboten (z.B. weitere Kristallebenen, Substratome, Adsorptionsmoleküle) werden das  $d_{z^2}$ -AO und das  $d_{xy}$ -AO angehoben, beziehungsweise abgesenkt.

Wie ein Verbund innerhalb einer Schicht aussehen kann, zeigt Abb. 5.4. Diese Bindung gibt es in der  $\beta$ -Modifikation, da hier die Stickstoffatome der nächsten Schicht direkt über dem zentralen Metallatom liegen, wie in Abb. 5.4 dargestellt ist. Dabei wechselwirken die  $d_{xz}$ -AO und  $d_{yz}$ -AO mit den peripheren N- $\sigma$  Atomorbitalen der darüber liegenden oder darunter liegenden Schicht.



**Abbildung 5.4 :** Die zentralen Kupferatome können in der  $\beta$ -Modifikation mit den äußeren Stickstoffatomen der über bzw. unterhalb liegenden CuPc-Schicht wechselwirken [32]

In der  $\alpha$ -Modifikation liegt das Metallion über einem Viertel des zentralen Systems das einen Sechsring aus drei N, dem Metallion und zwei Kohlenstoffen bildet (vgl. Abb. 5.5). In diesem Fall findet also eine Wechselwirkung mit dem delokalisierten  $\pi$ -Ringsystem statt. Dabei kann man die vier  $\pi$ -Systeme der vier Benzolringe als unabhängig von dem zentralen  $\pi$ -Ringsystem betrachten; man hat pro Molekül also fünf  $\pi$ -Systeme. Da die Bindung im Falle der  $\alpha$ -Modifikation ziemlich schwach ist, stehen hier mehr Plätze für mögliche Adsorptionsatome zur Verfügung. Auch ist die Dichte dieser Modifikation geringer.



**Abbildung 5.5 :**  $\alpha$ -Modifikation. Das Metallion liegt über einem Viertel des zentralen Systems des darunter liegenden Phthalocyanin-Moleküls.

## Eigenschaften und Verwendung

Phthalocyanin werden sowohl in der Wirtschaft als auch in der universitären Forschung in vielen und unterschiedlichen Gebieten verwendet. Beispiele von Anwendungen sind die Beschichtung wiederlesbarer CDs oder die Verwendung als Antikrebsmittel. Die meisten Anwendungen verwenden die metallsubstituierte Form von Phthalocyaninen. Die wichtigste Anwendung ist die Verwendung als Farbstoff.

Stabilität: Die hervorragende Stabilität der Phthalocyanine und zwar sowohl chemisch als auch physikalisch ist eine der entscheidenden Eigenschaften für die Verwendung als Sensormaterial. So wurden schon in zahlreichen früheren Arbeiten dieser Stoff als sensitive Schicht verwendet: [33], [34], [35]. Der Effekt der Variation des zentralen Atoms wird als gering angesehen.

## 5.4 Leitfähigkeitsänderung

1. *Bindung*: Die ionische Bindung zwischen einem  $\text{NO}_2$  Molekül und einem Kupferphthalocyanin Molekül entsteht durch einen Ladungstransfer. Dabei dient das  $\text{NO}_2$  Molekül als Elektronakzeptor also als Lewis-Base. Das CuPc Molekül gibt im Gegensatz dazu sein ungebundenes  $\pi$  Elektron ab (Lewis-Säure). Die Stärke der Bindung beträgt, wie von uns bestimmt, ungefähr 0,42 eV.
2. *Leitfähigkeit*: Kupferphthalocyanin reagiert auf starke Elektronakzeptoren (z.B. Stickstoffdioxid) mit einer starken Zunahme der Leitfähigkeit während Elektronendonatoren (z.B. Ammoniak) eine leichte Abnahme in der Leitfähigkeit hervorrufen(3).

### Mechanismus der Leitfähigkeitszunahme:

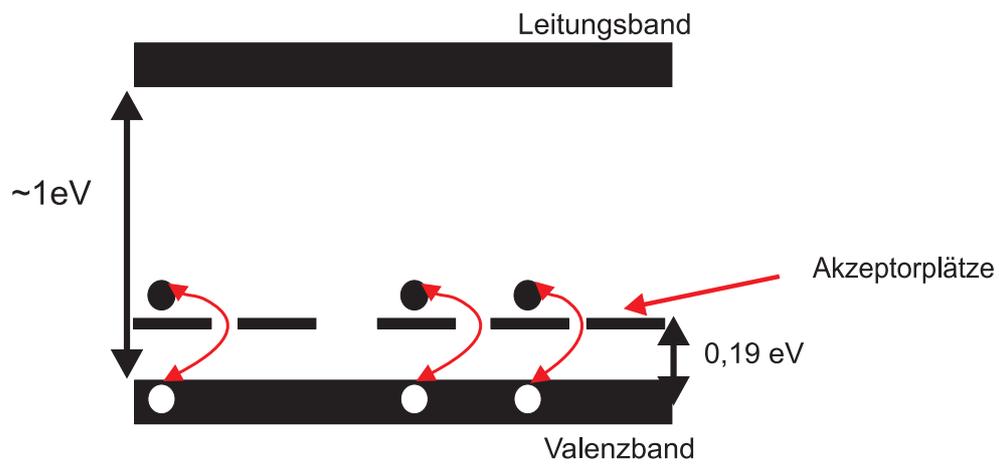
Die Bindung zwischen den  $\text{NO}_2$  Molekülen und dem CuPc trägt zu einer Änderung der Leitfähigkeit des organischen Halbleiters bei. Bei reinem Kupferphthalocyanin beträgt die Bandlücke 1,2 eV. Werden  $\text{NO}_2$  Moleküle adsorbiert entspricht das anschaulich dem Dotieren eines Halbleiters:

Jedes gebundene  $\text{NO}_2$  bietet einen Akzeptorplatz für die Elektronen, wobei ein Abstand von 0,1 eV vom Valenzband gegeben ist. Um diese Akzeptorplätze zu besetzen, müssen die Elektronen thermisch aktiviert werden. Dadurch entstehen delokalisierte Löcher im p-Halbleiter. Die Leitfähigkeit nimmt also in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades oder anders gesagt der Anzahl der Löcher zu.

$$\sigma(c,T) := e \cdot \mu \cdot n(c,T)$$

$$\sigma(c,T) := e \cdot \mu \cdot n_{\max} \cdot \theta(c,T) \cdot e^{-\frac{E_{\text{act}}}{k_{\text{B}}T}}$$

Dabei wurde die Aktivierungsenergie  $E_{\text{act}}$  von uns [27] zu  $(0,16 \pm 0,03 \text{ eV})$  bestimmt, womit sie mit dem Wert von 0,19 eV [36] innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.



**Abbildung 5.6 :** Schematische Darstellung der Änderung der Bandstruktur durch die Dotierung von CuPc mit  $\text{NO}_2$ .

## 6. Sensorik mit Oberflächenwellen

Dieses Kapitel stellt die Möglichkeiten zur Beeinflussung von Oberflächenwellen vor, auf deren Basis Sensorik betrieben werden kann. Es gibt zwei OFW-Parameter, die sich ändern lassen: Die Amplitude der Oberflächenwelle und die Ausbreitungsgeschwindigkeit. Beide können durch die Veränderung der sensitiven Schicht, die auf die Oberfläche aufgebracht wird, gesteuert werden. Durch Adsorption von Molekülen aus dem Gasraum auf der Schicht, wird ein Schichtparameter geändert, der wiederum die Oberflächenwelle beeinflussen kann.

Beispiele für Beeinflussung der OFW durch eine sensitive Schicht sind:

- Änderung der Massenbelegung der Schicht [37], [38].
- Leitfähigkeitsänderung der Schicht [39].
- Temperaturänderung der Schicht [40].
- Viskositätsänderung der Schicht [41].

Für den Nachweis von  $\text{NO}_2$  Molekülen mit einer Oberflächenschicht ist es notwendig, daß die Parameter, die nicht von der Adsorption der Moleküle abhängen, wie z.B. die Temperatur, oder sich durch die Adsorption so wenig ändern, daß sie nicht als Nachweisparameter verwendet werden können, konstant gehalten werden.

Weiter ist es notwendig, daß der Schichtparameter, der sich bei der Adsorption von  $\text{NO}_2$  ändert, einen Oberflächenwellenparameter beeinflusst, der möglichst nicht von Änderungen anderer Schichtparameter abhängt. Nimmt man — wie in früheren Arbeiten üblich — die Frequenzänderung der Oberflächenwelle bei Leitfähigkeitsänderung der sensitiven Beschichtung [42] als Oberflächenwellenparameter, so ist diese relativ empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen.

Dagegen hat sich herausgestellt, daß gerade die Leitfähigkeitsänderung eine Dämpfungsänderung hervorruft, die für unsere  $\text{NO}_2$ -Sensorik einen temperaturunempfindlichen Faktor darstellt [39]. Wie die Leitfähigkeitsänderung der sensitiven Schicht mit der Dämpfung der Oberflächenwelle zusammenhängt, wird im nächsten Unterkapitel erläutert.

### 6.1 Dämpfungsänderung durch Leitfähigkeitsänderung

Durch die Erzeugung von Phononen durch die Ladungsträger in der sensitiven Schicht wird der Oberflächenwelle Leistung entzogen. Die Welle wird gedämpft. Um diesen Dämpfungsprozeß genauer zu verstehen, wird im nächsten Abschnitt auf die mathematische Herleitung eingegangen und eine quantitative Darstellung vorgenommen ([33]):

Mit der mechanischen Oberflächenwelle, die sich in  $z$ -Richtung ausbreiten soll, bewegt sich

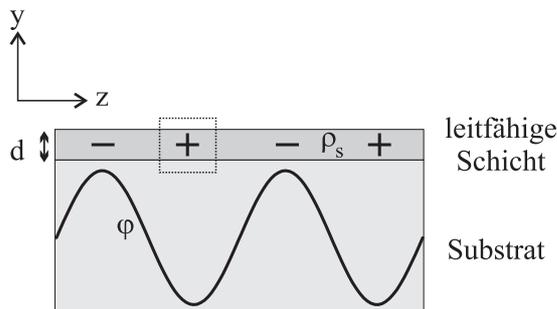
ein zeitabhängiges, elektrisches Potential  $\varphi(z,t)$ :

$$\varphi(z,t) = \varphi_0 \cdot e^{i(\omega t - kz)} \quad (6.1)$$

Dabei ist  $\omega$  die Frequenz der Oberflächenwelle, und  $k$  deren Wellenzahl. Auf dem Substrat wird eine dünne leitfähige Schicht — bei uns ist es Kupferphthalozyanin — aufgedampft. Dadurch wird ein Faktor im Oberflächenwellen-Ansatz erforderlich, der die Dämpfung beschreibt und damit der Wechselwirkung der Ladungsträger mit dem elektrischen Feld Rechnung trägt. Das Potential  $\varphi_0$  wird deshalb vom Ort abhängen:

$$\varphi_0(z) = \varphi_0(0) \cdot e^{-\gamma z} \quad (6.2)$$

Die Größe  $\gamma$  ist der komplexe Ausbreitungsfaktor ( $\gamma = \alpha + i\beta$ ), der dem Unterschied zur ungestörten Welle Rechnung trägt. Es wird angenommen, daß die Wechselwirkung zwischen Welle und Ladungsträger schwach ist, also  $|\gamma| \ll k$  ist. So kann man gemäß der Störungstheorie (1. Ordnung) kleine Änderungen von  $\gamma$ , die aus dem Leistungsübertrag des ungestörten Potentials  $\varphi(z,t)$  an die Ladungsträger stammen, bestimmen. Deshalb wird bei der Berechnung des Leistungsübertrages auf die Ladungsträger  $\varphi_0$  in (6.1) als konstant angesehen. Nur wenn Änderungen in der Charakteristik der Wellenausbreitung betrachtet werden, wird (6.2) benutzt.



**Abbildung 6.1** : Potential einer Oberflächenwelle. In der über dem Substrat aufgetragenen Schicht mit Dicke  $d$  sind die vom Potential der OWF  $\varphi(z,t)$  induzierten Ladungen eingezeichnet.

Startpunkt der Beschreibung ist das Potential  $\varphi(z,t)$ . Dieses wechselwirkt mit der Oberflächenschicht und induziert dort Ladungen. Die Ladungsträgerdichte pro Einheitsfläche  $\rho_s$  kann über die Kontinuitätsgleichung mit der Stromdichte  $j_z$  in Ausbreitungsrichtung der Welle verknüpft werden:

$$\frac{\partial j_z}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial t} \cdot \left( \frac{\rho_s}{d} \right) \quad (6.3)$$

Die Ableitungen können durch den ebenen Wellenansatz des ungestörten Potentials ersetzt werden, da  $\partial/\partial z = -i \cdot k$  und  $\partial/\partial t = i \cdot \omega$ . Dadurch kann die Kontinuitätsgleichung (6.3) umgeschrieben werden in:

$$j_z \cdot \frac{k \cdot d}{\omega} = \rho_s \quad (6.4)$$

Durch die vom Potential  $\varphi(z,t)$  induzierten Ladungsträgerdichte, s. Abb. 6.1, wird selbst ein Potential  $\psi_{\text{ind}}$  erzeugt. Das eigentliche Oberflächenpotential setzt sich damit aus dem Potential der ungestörten OFW und dem induzierten Potential zusammen.

Die Stromdichte kann über das Ohmsche Gesetz mit dem gesamten Oberflächenpotential verknüpft werden:

$$j_z = \sigma \cdot E_z = -\sigma \frac{\partial}{\partial z}(\varphi + \psi_{\text{ind}}) = ik \cdot \sigma \cdot (\varphi + \psi_{\text{ind}}) \quad (6.5)$$

Das induzierte Oberflächenpotential  $\psi_{\text{ind}}$  läßt sich über die Oberflächenladungsdichte  $\rho_s$  und die Kapazität  $C_s$  multipliziert mit der Wellenzahl  $k$  ausrechnen:

$$\psi_{\text{ind}} = \frac{\rho_s}{C_s \cdot k} = \frac{\rho_s}{k \cdot (\varepsilon_0 + \varepsilon\varepsilon_0)} \quad (6.6)$$

Das in der Gleichung vorkommende  $C_s = \varepsilon_0 + \varepsilon\varepsilon_0$ . Dabei ist  $\varepsilon_0$  die Permittivität oberhalb des Substrates und  $\varepsilon\varepsilon_0$  die Permittivität des Substrats und das Produkt  $C_s k$  ist die Kapazität pro Einheitsfläche zwischen den von der Welle mit Wellenzahl  $k$  induzierten Ladungen.

Wenn man die Gleichung für  $\psi_{\text{ind}}$  (6.6) in die Gleichung für  $j_z$  (6.5) einsetzt und diese wiederum in die Kontinuitätsgleichung (6.4) erhält man eine Abhängigkeit der Oberflächenladungsdichte  $\rho_s$  von dem ungestörten Potential  $\varphi(z,t)$ :

$$\rho_s = \frac{i \cdot k \sigma_s C_s \varphi}{v_0 C_s - i \sigma_s} \quad (6.7)$$

Hier wurde die Oberflächenleitfähigkeit  $\sigma_s$  eingeführt, wobei  $\sigma_s = \sigma \cdot d$ . Wie in Abb. 6.1 gezeigt ist  $d$  die Dicke der sensitiven Schicht, und  $v_0 = \omega/k$  die Geschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle.

Die Oberflächenladungsdichte  $\rho_s$  braucht man, um die Leistungsabgabe der Oberflächenwelle an die Ladungsträger zu berechnen. Dieser mittlere Leistungstrom  $P_y$  pro Einheitsfläche [ $\text{W}/\text{m}^2$ ] in Richtung zur Oberflächennormalen berechnet sich zu:

$$P_y = -\frac{\partial \rho_s}{\partial t} \cdot \frac{\varphi_0}{2} = \frac{i\omega \rho_s \varphi_0}{2}. \quad (6.8)$$

Unter Verwendung von (6.7) ergibt sich:

$$P_y = \frac{\omega k \cdot \sigma_s C_s \varphi_0^2}{2(v_0 C_s - i \sigma_s)} \quad (6.9)$$

Die Abgabe von Leistung an die Ladungsträger, hat für die OFW zwei Konsequenzen:

- a) die Amplitude der Oberflächenwelle ändert sich.
- b) die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle ändert sich.

Es kann eine Impedanz  $Z_0$  eingeführt werden, die eine Verbindung zwischen dem elektrischen Oberflächenwellenpotential  $\varphi_0$  und der totalen Leistung der Welle  $P_z$  [W] herstellt:

$$Z_0 = \frac{\varphi_0^2}{2 \cdot P_z} \quad (6.10)$$

Die Energiedichte  $u$  der Oberflächenwelle, also die mechanische Energie zusammen mit der elektrischen Energie pro Einheitsfläche, wird für die weitere Herleitung notwendig. Sie kann aus der mittleren Leistung  $P_z$  der Welle berechnet werden:

$$u = \frac{P_z}{w \cdot v_0} = \frac{\varphi_0^2}{2Z_0 \cdot w \cdot v_0} \quad (6.11)$$

Dabei gibt  $w$  die Breite der akustischen Wellen an (Fingerüberlapp). Wieviel Leistung an Ladungsträger abgegeben wird, kann aus der Änderung der Energiedichte  $u$  bestimmt werden:

$$P_y = -v_0 \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{w} \frac{\partial P_z}{\partial z} \quad (6.12)$$

Setzt man den zweiten Teil von (6.11) ein und führt die partielle Ableitung nach  $z$  aus, bekommt man den Ausbreitungsfaktor  $\gamma$  als Faktor in die Formel für die abgegebene Leistung hinein:

$$P_y = -\frac{\varphi_0}{Z_0 \cdot w} \frac{\partial \varphi_0}{\partial z} = \frac{\gamma \cdot \varphi_0^2}{Z_0 \cdot w} \quad (6.13)$$

Mit der Konstanten  $K^2$ , also dem elektromechanischen Kopplungsfaktor, wird es möglich, die nicht meßbare Impedanz  $Z_0$  zu ersetzen. Der Kopplungsfaktor  $K^2$  ist dabei das Verhältnis von elektrischer Energiedichte  $u_E$  zur gesamten Energiedichte der OFW:

$$K^2 = \frac{u_E}{u} = \frac{\frac{1}{2}k \cdot C_s \cdot \varphi_0^2}{P_z / (w v_0)} \quad (6.14)$$

Vergleicht man dieses Ergebnis mit der Definition von  $Z_0$  (6.10), so kann man daraus  $Z_0 = K^2 / (k \cdot C_s \cdot w \cdot v_0)$  bestimmen. Damit kann  $P_y$  aus (6.13) umgeschrieben werden in:

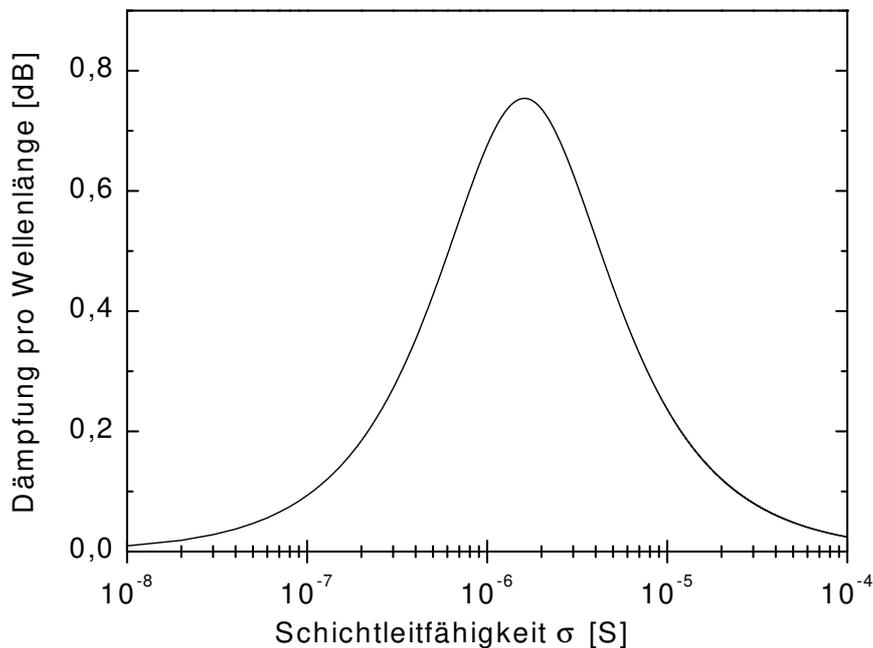
$$P_y = \frac{\gamma \cdot k \cdot C_s \cdot v_0 \cdot \varphi_0^2}{K^2} \quad (6.15)$$

Durch einen Vergleich der beiden Gleichungen für  $P_y$  (6.15) und (6.9) kann  $\gamma$  bestimmt werden. Aufgeteilt nach Real und Imaginärteil:

$$\frac{\alpha}{k} \cong \frac{K^2}{2} \left( \frac{v_0 C_s \sigma_s}{\sigma_s^2 + v_0^2 C_s^2} \right) \quad (6.16)$$

$$\frac{\Delta v}{v_0} \cong -\frac{\beta}{k} = -\frac{K^2}{2} \left( \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2 + v_0^2 C_s^2} \right) \quad (6.17)$$

Dabei entspricht  $\alpha/k$  der Dämpfung pro Wellenlänge. Die Abhängigkeit von der Schichtleitfähigkeit dieser Größe ist in Abb. 6.2 dargestellt. Die Abbildung ist zu verstehen,



**Abbildung 6.2 :** Dämpfung in Abhängigkeit von der Schichtleitfähigkeit für  $\text{LiNbO}_3$ . Die Kurve gibt die Dämpfung pro Wellenlänge in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Oberflächenschicht wieder.

wenn man sich die Dämpfung bei kleiner und großer Schichtleitfähigkeit veranschaulicht: Ist die Schichtleitfähigkeit klein und damit die Anzahl der induzierten Ladungsträger gering (fast Nichtleiter) wird wenig Energie dissipiert — die Dämpfung pro Wellenlänge ist klein. Im Fall, daß die Leitfähigkeit größer ist, ist der ohmsche Widerstand für die Ladungsträger verschwindend klein. Die Welle wird kaum gedämpft. Dazwischen liegt ein Bereich der Schichtleitfähigkeit in dem die Dämpfung der Welle so groß ist, daß diese sich kaum ausbreiten könnte.

In den nachfolgend vorgestellten Experimenten nimmt die Dämpfung mit steigender Schichtleitfähigkeit zu. Wir arbeiten also mit dem OFW-Sensor im linken Bereich der Dämpfungskurve von Abb. 6.2.

## 6.2 Herstellung der Sensoren

Die Bauteile werden mit Hilfe eines Lithographieverfahrens hergestellt, für das ein institutseigener Reinraum zu Verfügung steht. Zunächst werden die IDT-Strukturen in eine lithographische Maske (Canyon Materials) geschrieben. Die Maske besitzt eine Farbzenterschicht ( $d=3 \mu\text{m}$ ), die undurchsichtig ist. Mit einem computergesteuerten Laserlithographen wird die Maske lokal über  $300^\circ\text{C}$  erwärmt und dadurch an den Stellen der Struktur transparent gemacht. Die Daten-Struktur wird zuvor mit dem Graphikprogramm Easycad erstellt. Die mit der Struktur beschriebene Maske wird auf das  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat gelegt, das zuvor mit Photolack (Positiv-Resist 1505) beschichtet wird.

Dieses Belackern erfolgt nach einem chemischen Reinigungsverfahren des Substrates. Der Photolack wird mit einem Spin-Coating Verfahren verteilt und besitzt eine Schichtdicke von etwa  $1\ \mu\text{m}$ .

Das beschichtete Substrat wird in der Kontaktbelichtungsanlage auf dem Belichtungstisch positioniert und angesaugt. Im Anschluß daran wird die photolithographische Maske direkt auf das Substrat gelegt. Diese wird nach Schließen des Quarzdeckglases ebenfalls angesaugt. Das Substrat wird mit UV Licht der Wellenlänge 345-435 nm an den transparenten Stellen der Maske belichtet.

Beim anschließenden Entwicklungsprozeß wird, da Positivlack verwendet wird, die Struktur auf dem Substrat freigelegt, während die unbelichteten Lackstrukturen stehen bleiben.

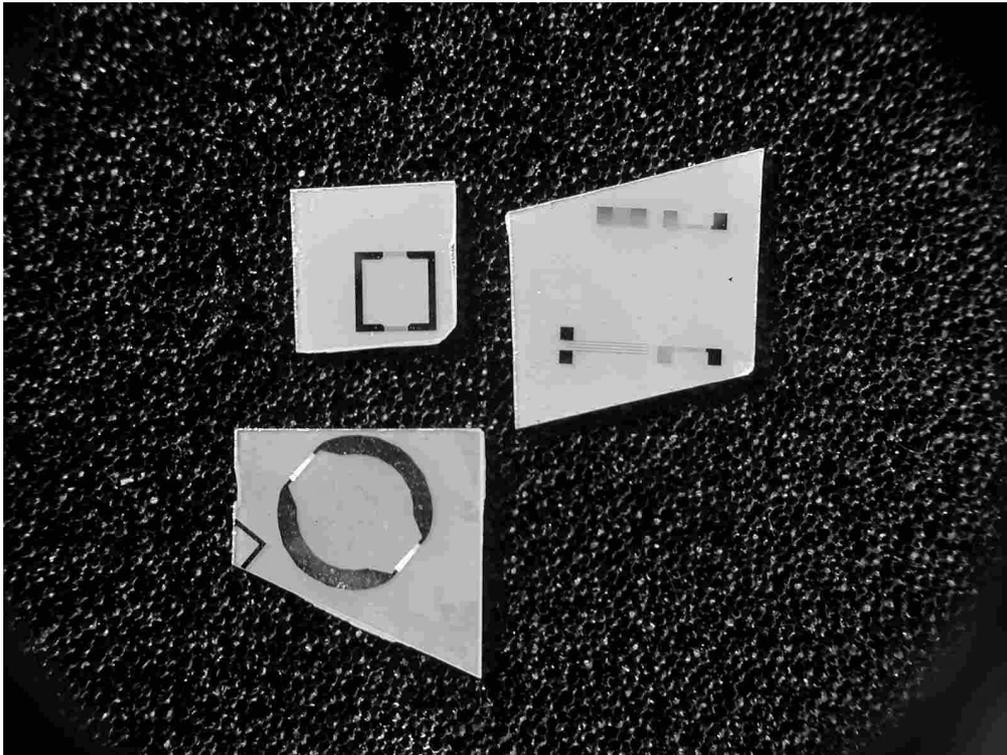
### 6.2.1 Metallisieren der Bauelemente

Bei induktiv gekoppelten Bauelementen wird Aluminium als Metallisierung verwendet. Der Wafer wird dafür in eine Vakuumkammer gelegt und bei einem Druck von unter  $1\cdot 10^{-4}$  mbar mit einer 60–150  $\mu\text{m}$  dicken Aluminiumschicht bedampft. Der so metallisierte Wafer wird anschließend, um die Struktur freizulegen, in ein Dimethylformamid (DMF) Lösungsmittelbad gelegt. Das Lösungsmittel dringt an den Stellen ein, an denen die Metallisierung sich nicht direkt auf dem Wafer, sondern auf dem Photolack befindet und löst dort den Lack ab (Lift-off Prozess). Die Metallschicht, die sich auf dem Lack befindet und damit keine direkte Verbindung mit dem Substrat hat, wird mit abgelöst. An den Stellen an denen sich kein Photolack unter der Metallisierung befindet, bleibt die Metallisierung direkt auf dem Substrat erhalten und bildet die IDTs. Darum ist es sehr wichtig, daß die Belichtung vollständig, also die Belichtungszeit lange genug gewählt wird, da sonst z. B. die einzelnen Finger der IDTs teilweise mit dem nicht vollständig belichteten Photolack vom Substrat abgelöst werden.

Nach Einlegen des Wafers in ein DMF-Bad und Ablösen der Metallisierung muß die Qualität der Strukturen untersucht werden. Dazu wird das Substrat unter ein Lichtmikroskop gelegt und die Strukturen werden bewertet. Im Anschluß an die Qualitätsprüfung ist es häufig notwendig den ins DMF-Bad gelegten Wafer in ein Ultraschallbad zu legen, um die Metallablösung zu forcieren.

Abschließend werden die Bauteile aus dem Wafer entweder gesägt oder mit einem Diamanten geritzt und gebrochen. Beim Sägen wird eine Diamantsäge verwendet. Da bei diesen Prozeßschritten die Strukturen durch die anfallenden Substratsplitter leicht zerstört werden können, ist es erforderlich, sie mit einer Schutzschicht zu versehen. Als Schutzschicht verwenden wir einen viskoserer Belichtungslack. Dieser wird im Spin-coating Verfahren gleichmäßig über dem Wafer verteilt.

Beispiele für von uns hergestellte Bauteilen werden in Abb. 6.3 gezeigt. Um im nächsten Schritt Sensoren aus den Bauteile herzustellen, werden die Bauteile mit einer sensitiven



**Abbildung 6.3 :** Bauteile. Links zwei induktive Bauelemente mit unterschiedlicher Spulenausführung. Rechts ist ein zu bondendes Bauelement zu sehen. Die dunklen Vierecke auf dem Bauelement sind sogenannte Bondpads.

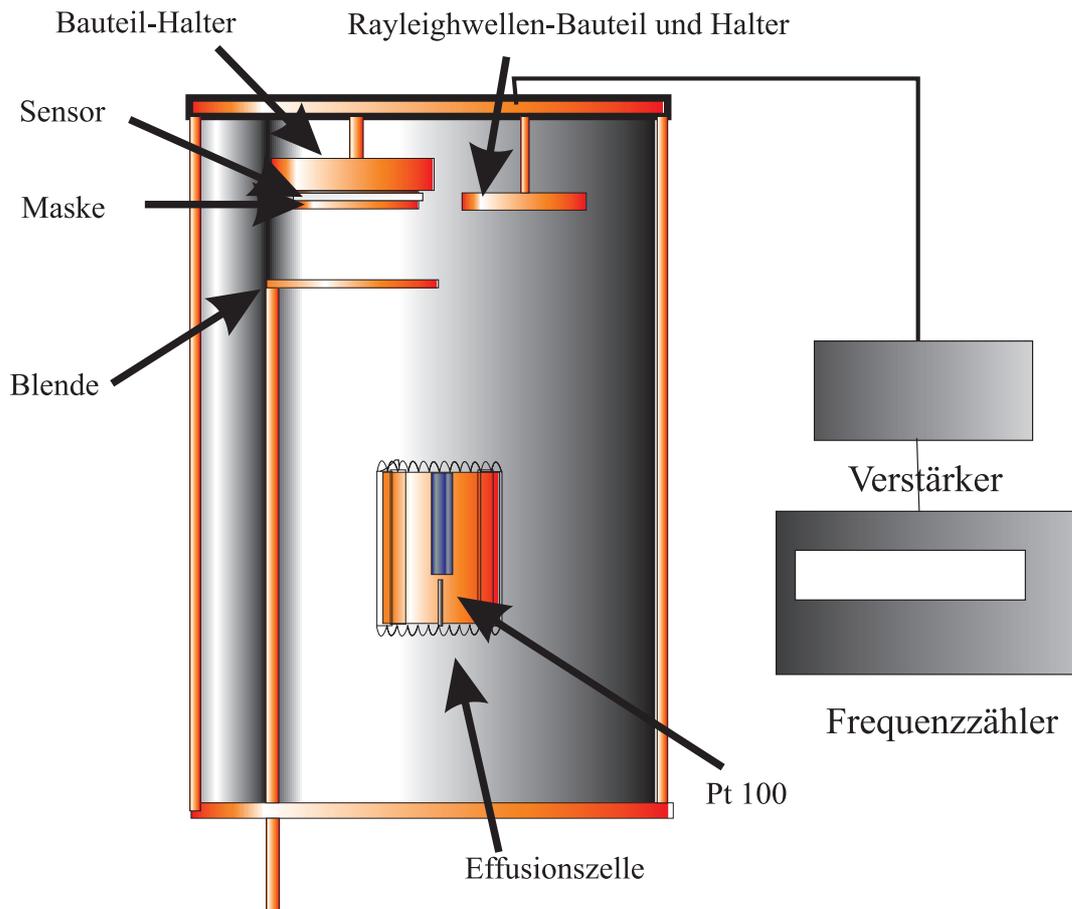
Schicht bedampft.

### 6.2.2 Aufdampfen der sensitiven Schicht

Zum Aufbringen der Kupferphthalocyaninschicht werden die ausgesägten Bauteile auf einer geeigneten Halterung fixiert. Von den großen Bauelementen ( $1,5 \text{ cm} \cdot 1 \text{ cm}$ ), kann jeweils nur ein Bauteil pro Sublimationsvorgang bedampft werden. Das Bauteil wird von zwei Seiten leicht eingespannt.

Die Halterung wird in einem Abstand von etwa 40 cm oberhalb des Verdampfers befestigt, s. Abb. 6.4. Unterhalb des Bauteil-Halters befindet sich die sogenannte Blende. Dieser ermöglicht es, das Bauelement für einen definierten Zeitraum dem Sublimationsstrahl auszusetzen.

Der Verdampfer besteht aus einem 5 cm langen Graphitrohr, das von außen mit einem meanderförmig gewickelten Heizdraht umgeben ist. Der Heizdraht befindet sich, um einen Kurzschluß zu vermeiden, in Keramikröhrchen. Das Graphitrohr ist nicht durchgängig. Von einer Seite kann es mit der Substanz, die aufgedampft wird, gefüllt werden. In unserem Fall verwenden wir Cu-Phthalocyanin (Fr. ALDRICH). Das Phthalocyanin liegt in Pulverform vor. Auf der Unterseite kann ein Pt 100 eingebracht werden, der die Temperatur des Verdampfers mißt. Diese Effusionszelle hat sich für Phthalocyanin-Sublimation



**Abbildung 6.4 :** Rezipient der Aufdampfanlage: Bauteil-Halter, Rayleighwellen-Bauteil, Effusionszelle, etc.

als wesentlich günstiger erwiesen als eine Knudsenzelle, welche häufig verstopft.

Um die Schichtdicke zu kontrollieren, ist auf Höhe des Substrathalters ein gebondetes Rayleighwellen Bauelement in angebracht. Dieses konventionell erhältliche Bauelement wird als Oszillator geschaltet und verändert aufgrund der Massenlagerung des sublimierten Stoffes, seine Frequenz.

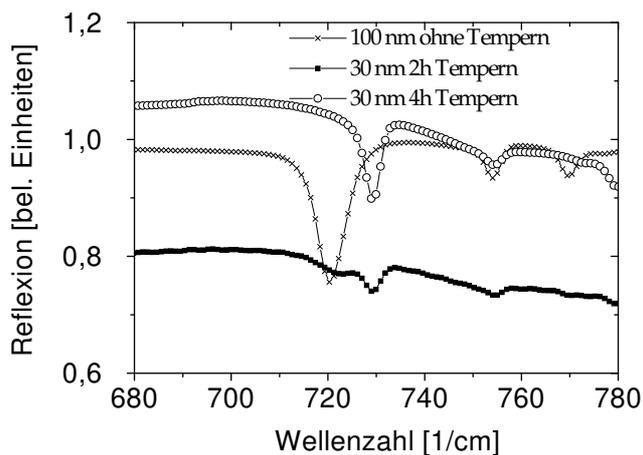
Ist der Sensorhalter bestückt, wird die Basisplatte in den Rezipienten eingebaut. Bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar, der nach ca. 15 Stunden erreicht wird, erfolgt das Heizen des Verdampfers. Der Druck im Rezipienten wird beim Aufdampfen durch den Sublimationsprozess um ca. eine Zehnerpotenz schlechter. Zunächst bleibt die Blende geschlossen. Verunreinigungen, die sich neben CuPc im Verdampfer befinden, können deshalb das Bauelement nicht erreichen. Die Aufdampfrate (ca. 2,2 kHz/sec) wird mit dem Frequenzzähler des Rayleighwellen-Bauelementes überprüft. Ist die Verdampfertemperatur ( $350-370^\circ\text{C}$ ) erreicht und die Aufdampfrate ( $0,0275 \text{ nm/s}$ ) konstant, beginnt der eigentliche Aufdampfprozeß bei geöffneter Blende. Da die Frequenzänderung der Schichtdicke proportional ist, kann bei einer Frequenzänderung von 1200 kHz, was einer Schichtdicke von 15 nm entspricht, der Blende wieder geschlossen werden. Nachdem

der Verdampfer abgekühlt ist, wird der Rezipient belüftet. Hierbei wird normalerweise Raumluft verwendet.

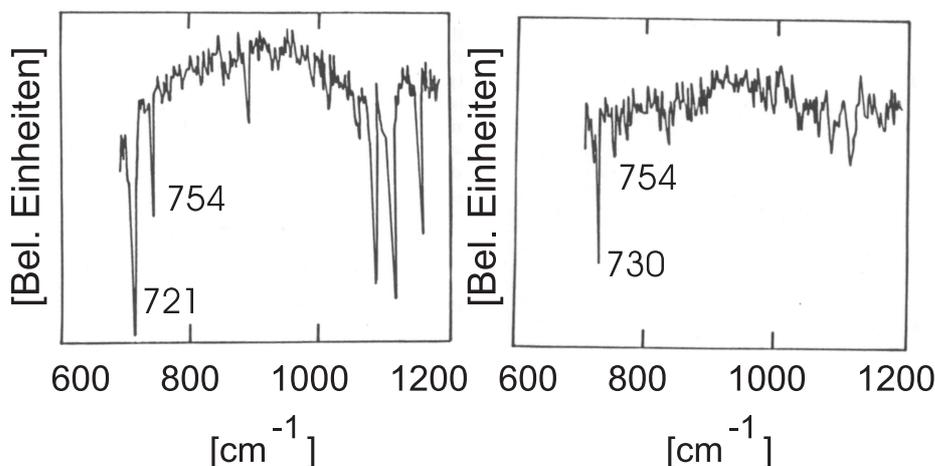
Induktive Bauelemente sind, nachdem die CuPc-Schicht aufsublimiert ist, komplette Sensoren. Konventionelle Bauteile hingegen müssen in einem weiteren Schritt noch gebondet werden.

### Charakterisierung der Schicht mit IR-Spektroskopie

Die Schicht, die sich auf dem Bauelement befindet, ist  $\alpha$ -Phthalocyanin. Dieses wurde von uns mit infrarotspektroskopischen Messungen nachgewiesen (in Reflexion), s. Abb. 6.5. Zu sehen ist eine 100 nm frisch aufgedampfte Schicht ( $\alpha$ -Modifikation) und eine 30 nm für 2 h getemperte Schicht (Umwandlung von der  $\alpha$ -Modifikation in die  $\beta$ -Modifikation) und eine 4 h getemperte 30 nm dicke Schicht ( $\beta$ -Modifikation). Zum Vergleich sind Literaturdaten für dünne  $\alpha$  und  $\beta$  Phthalocyanin-Schichten im Infrarotbereich zwischen 600 und 1200  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt, s. Abb. 6.6.



**Abbildung 6.5 :** IR Messung von sublimierten CuPc Schichten auf  $\text{LiNbO}_3$ . Zu sehen ist eine 100 nm frisch aufgedampfte Schicht ( $\alpha$ -Modifikation) und eine 30 nm für 2 h getemperte Schicht (Umwandlung von der  $\alpha$ -Modifikation in die  $\beta$ -Modifikation) und eine 4 h getemperte 30 nm dicke Schicht ( $\beta$ -Modifikation).



**Abbildung 6.6 :** Literaturdaten für IR Messungen an dünnen CuPc Schichten. Links:  $\alpha$ -CuPc. Rechts:  $\beta$ -CuPc. Zu beachten ist, daß sich die IR-Linie bei 721  $\text{cm}^{-1}$  bei der  $\beta$ -Modifikation zu 730  $\text{cm}^{-1}$  verschiebt [43].

### 6.2.3 Recycling der Schicht

Da die Schicht zur Zeit nicht lange stabil ist, wurden verschiedene Methoden untersucht, einen desensibilisierten Sensor zu regenerieren, um den langen Prozeß der IDT-Herstellung einzusparen. Dabei wurden zwei unterschiedliche Methoden untersucht. Die eine basiert auf einer chemischen Reinigung der CuPc Schicht, wohingegen bei der anderen die CuPc-Schicht von der Oberfläche entfernt wird.

#### 1. Chemisches Reinigen der Schicht

Eine Möglichkeit die Schicht zu reinigen bietet ein starker Elektronendonator, der zur CuPc-NO<sub>2</sub> Reaktion eine Konkurrenzreaktion bietet und die CuPc-Adsorptionsplätze von NO<sub>2</sub> befreit. Ein geeigneter Stoff ist Ammoniak, das bei der Reinigung von Einkristallen schon erfolgreich verwendet wurde [44].

Der Sensor wurde dabei in eine Glasflasche gebracht, durch die purer Ammoniak geleitet wurde. Die Begasung mit Ammoniak dauerte dabei 30 min. Der Versuch wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Sensitivität nach dem Experiment war von derselben Größenordnung wie vor der Ammoniak-Behandlung. Somit ist mit Ammoniak in dieser Versuchsanordnung kein Recycling möglich.

#### 2. Erneuern der CuPc Schicht

a) *chemisch*: Benzylalkohol.

Um die Aufdampfanlage zu säubern wird Benzylalkohol verwendet. Dasselbe organische Lösungsmittel kann zur Säuberung des Bauelements von der CuPc Schicht verwendet werden. Dazu wird das Bauelement mit einem Wattestäbchen leicht abgerieben und anschließend mit dem leicht flüchtigen Isopropanol vom Benzylalkohol nachgereinigt.

b) *physikalisch*: Heizen.

Eine physikalische Methode, die die CuPc Schicht von dem Bauelement löst, besteht darin, das Bauelement im Recipienten der Aufdampfanlage auf die Sublimationstemperatur zu erhitzen; das CuPc dampft nach kurzer Zeit ab.

c) *chemisch / physikalisch*: Plasmaätzen.

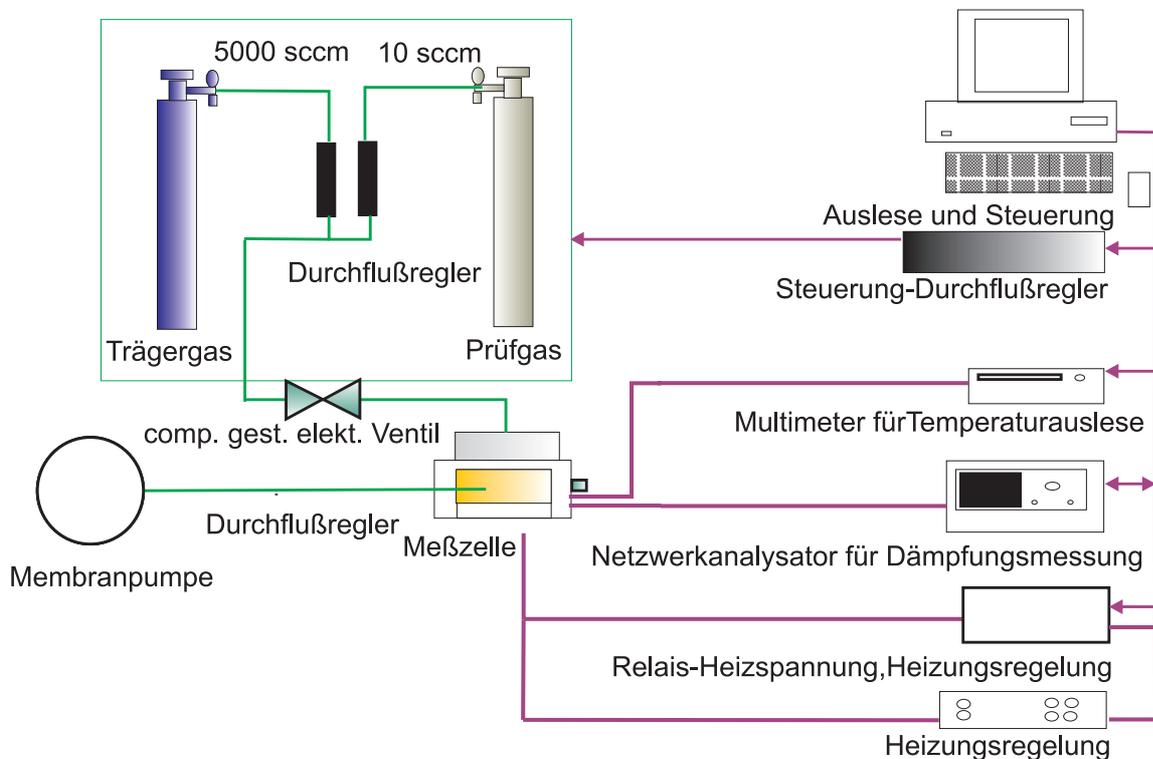
Beim Plasmaätzen entsteht Ozon, das die CuPc Schicht so zerstören kann, daß das Kupferatom aufoxidiert oder aus dem Molekülverband gelöst wird. Reste der Schicht können bei dieser Methode stehen bleiben. Deshalb ist diese Methode für öfteres Recycling desselben Bauteils ungeeignet.

Alle Arten der Erneuerung der CuPc-Schicht haben zu guten Ergebnissen geführt. Die Einfügungsdämpfung war nach dem Recycling etwa 5 dB schlechter. Von uns wurde Methode a) bevorzugt, da sie am schnellsten durchführbar ist.

## 7. Versuchsaufbau

Das Kapitel beschreibt unseren Versuchsaufbau, mit dem  $\text{NO}_2$  Konzentrationen bis in den sub-ppb-Bereich erzeugt und nachgewiesen werden können. Das Herzstück des Aufbaus besteht aus dem Oberflächenwellensensor, der sich in einer speziell konzipierten Meßzelle befindet. Dazu kommen ein Gasmischsystem, eine Heizungsregelung und ein Netzwerkanalysator (NWA) zur Bestimmung der OFW-Dämpfung. Alle Komponenten des Versuchsaufbaus werden vom Computer angesteuert und/oder ausgelesen.

### 7.1 Versuchsaufbau im Überblick



**Abbildung 7.1 :** Überblick über die verschiedenen Elemente des Versuchsaufbaus, wie Meßzelle, Gasmischsystem, Netzwerkanalysator und Heizungsregelung.

Den Gasdurchfluß erzeugt eine Membranpumpe, die sich am Ende des Gassystems befindet. Diese Anordnung der Pumpe ist notwendig, um nicht von vornherein Verunreinigungen in das System zu bringen. Da das Testgas mit der Gummimembran der Pumpe in Berührung kommt, könnten sonst Gase vor dem Experiment undefiniert aus dem weichen Material entweichen oder umgekehrt eindiffundieren. Aus gleichem Grunde wurden für die Gasleitungen fast ausschließlich Edelstahl und Teflon als Material verwendet. Hergestellt werden die  $\text{NO}_2$  Testgaskonzentrationen mit Hilfe von Durchflußreglern (DFR) im sogenannten Gasmischsystem (s. Abb. 7.1 oben links). Hierbei werden zwei DFR (Modell

Tylan FC-260) eingesetzt, die sich in der maximalen Durchflußmenge unterscheiden: Einer hat 10 sccm/min maximalem Durchfluß<sup>1</sup>, der andere 5000 sccm/min maximalen Durchfluß. Der Gasfluß durch den Durchflußregler mit dem größeren maximalen Durchfluß wird mit der Hand an der Steuereinheit auf 1 l/min eingestellt. Mit Hilfe eines Digital-Analogwandlers (D/A-Wandler) wird die Eingangsspannung, die den Durchfluß des zweiten DFRs regelt, an der Steuereinheit vom Meßprogramm vorgegeben. Dadurch können verschiedenste NO<sub>2</sub> Konzentrationsprofile automatisch generiert werden. Über ein Sperrventil, das sich vor dem Versuchsaufbau befindet, kann der Gasfluß beliebig ein bzw. ausgeschaltet werden.

Als Prüfgas wurde in fast allen Fällen eine Flasche mit ca. 5 ppm NO<sub>2</sub> in synthetischer Luft (80% N<sub>2</sub> und 20% O<sub>2</sub>) verwendet. Dieses wurde mit dem Trägergas (synthetische Luft, Messer Griesheim) gemischt. Dadurch wurde eine maximale NO<sub>2</sub> Konzentration von 100 ppb erreicht, was einem hohen Konzentrationswert in der Außenluft entspricht. Die kleinste gut einstellbare Konzentration ist in dieser Einstellung des Trägergasstroms 1 ppb NO<sub>2</sub>. Für die Experimente am Ende von Kapitel 8, bei denen mit Konzentrationen von 0,4 ppb gearbeitet wurde, betrug der Durchfluß des Trägergases 3 l/min. Als Fehler, die bei der Einstellung der NO<sub>2</sub> Konzentration auftreten, kommen sowohl der Einstellfehler der Durchflußregler als auch die Ungenauigkeit der Digitalanalogkarte (D/A-Karte) in Betracht - (1%). Der Fehler der DFR beträgt nach Herstellerangabe 1% des maximalen Durchflusses. Dazu kommen Konzentrationsschwankungen in der Prüfgasflasche von unbekannter Größe. So beläuft sich der Fehler in der Konzentration insgesamt auf etwa 5% - 10%.

Die Meßzelle, in der sich der OFW-Sensor befindet, hat folgenden Anforderungen zu genügen. Sie muß, wie in Kapitel 6 begründet, den Sensor auf einer konstanten Temperatur halten. Desweiteren muß die Ein- und Auskopplung der HF-Leistung zu und von dem Sensor gewährleistet sein. Sie muß zusätzlich ein korrosionsfreies, zur Umgebungsluft geschlossenes Gehäuse bilden. Es wurden zwei Meßzellen verwendet. Beide unterschieden sich vor allem in der HF-Ankopplung, dem Aufheizverhalten und der Gasdichtigkeit. Die eine Meßzelle war für gebondete Bauteile konzipiert. Hier wurde die HF-Spannung über Bonddrähte auf das OFW-Bauelement eingekoppelt. Bei der zweiten Meßzelle, die speziell für die zyklische Meßmethode entwickelt worden ist, wurde die HF-Spannung induktiv angekoppelt. Diese wird im folgenden als Meßzelle für induktive Bauelemente bezeichnet.

Als Heizungsregelung wird für beide Meßzellen eine P-I Regelung verwendet, die von der Elektronikwerkstatt der physikalischen Institute hergestellt wurde. Bei einem Vergleich mit einem kommerziell erhältlichen Temperaturregler (Eurotherm) schnitt die bei uns verwendete Heizungsregelung sehr gut ab. Die Genauigkeit der Heizungsregelung beträgt  $\pm 0,025^\circ\text{C}$ . Der Ist-Wert wird von einem Pt 100, der sich in der jeweiligen Meßzelle befindet, gemessen. Die Ist-Temperatur kann über ein Digitalmultimeter (Keithley 195 DMM) vom Computer mit dem Meßprogramm mitprotokolliert werden.

---

<sup>1</sup> Die Abkürzung sccm steht für Standard-Kubik-Zentimeter.

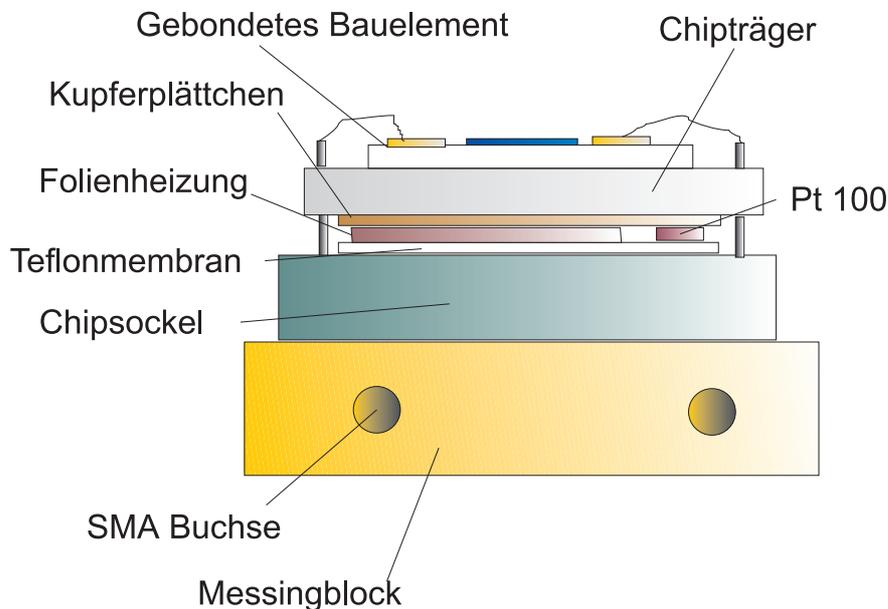
Mit dem Programm wird ein Relais angesteuert, in dessen einer Position der Sensor aufgeheizt wird. In der zweiten Position des Relais wird der Sensor wieder auf die Meßtemperatur abgekühlt und die Heizungsregelung eingeschaltet.

Mit dem Meßprogramm wird auch der Netzwerkanalysator (HP 8752 C) über eine IEC-Bus Schnittstelle ausgelesen. Die über das Meßprogramm einstellbare Meßrate für die Dämpfung wird von uns in fast allen Messungen auf einen Wert von einer oder zwei Sekunden eingestellt. Schnellere Meßraten sind nicht möglich, da der Netzwerkanalysator relativ viel Zeit benötigt, um die Fourier Hin- und Rücktransformation vorzunehmen. Neben dem Signal des Sensors wurden auch die Temperatur und die NO<sub>2</sub> Konzentration mitprotokolliert. Für die im nächsten Kapitel beschriebene zyklische Meßmethode können vom Computerprogramm NO<sub>2</sub> Konzentrationsprofile vorgegeben werden. Wie häufig diese Konzentrationsprofile wiederholt werden, kann ebenfalls über das Meßprogramm vorgegeben werden.

Durch diesen von uns automatisierten Versuchsaufbau kann die Sensitivität des Sensors über längere Zeiträume beobachtet werden.

## 7.2 Meßzelle für gebondete Bauteile

Die Abmessungen der Meßzelle, die für gebondete Sensoren konzipiert ist - s. Abb. 7.2 - betragen ca. 12x8x8 cm<sup>3</sup>.



**Abbildung 7.2 :** Seitenansicht der Meßzelle für gebondete Bauteile. Die wichtigsten Bauteile wie Chipsockel oder Chipträger sind beschriftet.

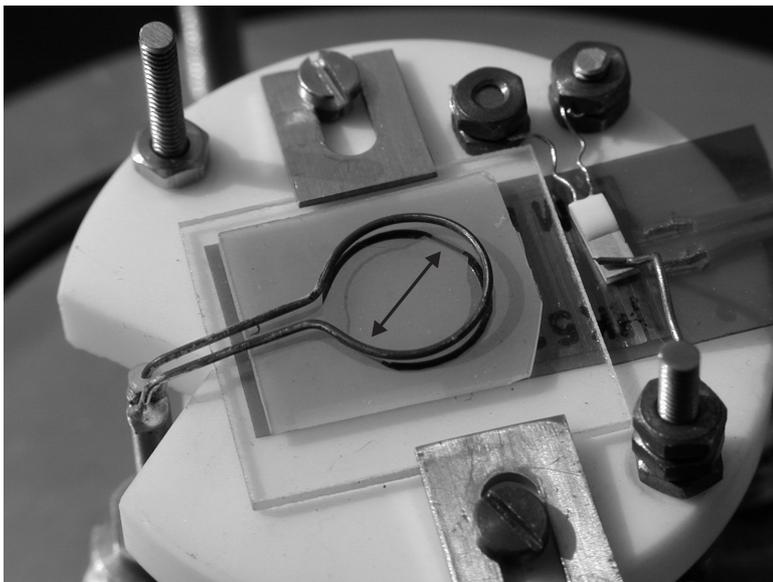
Im Zentrum der Meßzelle befindet sich ein Chipsockel, in den ein 24 poliger Chipträger eingefügt werden kann. Durch Herunterdrücken eines am Chipsockel befindlichen Hebels werden die Kontaktstifte, die sich auf der Unterseite des Chipträgers befinden,

festgeklemmt und kontaktiert. Auf der Oberseite des Chipträgers befindet sich das mit Cu-Phthalocyanin bedampfte  $\text{LiNbO}_3$  Bauelement. Das Bauelement ist mit Silikonfett auf der Oberfläche des Chipträgers befestigt. Dadurch wird ein Verrutschen des Bauelements und damit auch Abreißen der dünnen Bonddrähte, die die IDTs mit den Kontaktstiften des Chipträgers verbinden, vermieden.

Direkt unter dem Chipträger befindet sich die Folienheizung, mit der das Bauelement bis auf ca.  $120^\circ\text{C}$  geheizt werden kann. Neben der Folienheizung ist ein Pt 100 Thermometer eingebaut. Zur besseren thermischen Ankopplung befindet sich ein Kupferblech zwischen dem Pt 100 und dem Chipträger aus Edelstahl. Um den Chipsockel von der Heizung zu isolieren, ist zwischen ihm und der Heizfolie eine dünne Teflonmembran eingefügt, die verhindert, daß der Sockel schmilzt.

### 7.3 Meßzelle für induktive Bauteile

Um Korrosion zu vermeiden, besteht die induktive Meßzelle aus einem Edelstahlgehäuse.



**Abbildung 7.3 :** In der Mitte sieht man die Primärspule, die in einem Abstand von weniger als 1 mm über dem Sensor positioniert ist. Die Interdigitalwandler, die die Koppelschleife auf dem OFW Bauelement unterbrechen, sind mit Pfeilen markiert. Eine Heizfolie wird gegen die keramische Bodenplatte mit einem Glasplättchen gepresst; dieses dient zusätzlich als ebene Unterlage für das OFW-Element. Teile der Heizfolie und das Pt 100 kann man auf der rechten Seite des Experimentiertisches erkennen.

Wegen der von uns entwickelten zyklischen Meßmethode wurde auf eine hohe Dichtigkeit der Meßzelle geachtet, so daß im Inneren des Aufbaus mit Hilfe der Membranpumpe Unterdruck erzeugt werden kann. Dies wurde durch Verwendung eines Dichtungsringes, der in eine Metallnut der Bodenplatte der Meßzelle eingelegt werden konnte, erreicht. Auch bei den Durchführungen wurde auf hohe Dichtigkeit Wert gelegt. So besteht die Durchführung

für die Heizungsspannung aus einem Teflonstück, in das zwei Metallgewinde eingeschraubt werden, ohne daß zuvor ein Gewinde in das Teflon eingeschnitten wurde. Das Teflonstück wird anschließend mit einem Dichtungsring, der mit einer Metallverschraubung an das Teflon gepresst wird, abgedichtet. Ebenso wird bei der zweiten elektrischen Durchführung (Pt 100) vorgegangen.

Als Lufteinlaß wurde ein Metallröhrchen verwendet. Abgedichtet wird es durch einen Dichtungsring, der von einem Metallzylinder angepreßt wird. Das Röhrchen ist in der Höheneinstellung variabel und kann direkt über den Sensor angeordnet werden. Um das Rauschen, das durch Temperaturschwankungen und damit auch Luftturbulenzen auf dem Sensor entsteht, gering zu halten, wurde der maximal entfernte Abstand standardmäßig gewählt.

Ist der Gasfluß ausgeschaltet, kann die Membranpumpe, die am Ende des Gasweges angeordnet ist, die Meßzelle evakuieren. Aus diesem Grund gibt es die Möglichkeit ein Manometer an der Meßzelle anzuschließen und den Unterdruck im Innenraum der Meßzelle festzustellen. Eine weitere Besonderheit bildet der Experimentiertisch, der aus Macor besteht. Dieses besitzt eine geringe Wärmekapazität und ermöglicht so ein schnelles Aufheizen und Abkühlen des Sensors. Der Experimentiertisch steht thermisch entkoppelt mit vier Metallfüßchen auf der Bodenplatte.

Wie oben erwähnt wurde bei diesem Versuchsaufbau die induktive Ankopplung des Sensors angewandt. Dabei wurde die Koppelschleife erstmals oberhalb des Sensors freitragend angebracht. Dieses ist das Ergebnis mehrere Heizungsversuche.

### **Aufheizen und Abkühlen**

Es ist nicht möglich, die HF-Primärspule direkt unterhalb des Sensors und damit auch unterhalb der Heizung anzuordnen. Sonst wird die HF-Leistung in die Heizmeander eingekoppelt und nicht wie gewünscht in den Sensor. Es wurden Versuche unternommen, die Heizung oberhalb des Sensors anzuordnen, was den Vorteil hätte, daß überhaupt kein Kontakt der Heizung mit dem Experimentiertisch vorhanden ist und so extrem schnelle Aufheiz- und Abkühlphasen zu erwarten sind. Wir verwendeten ein Hochtemperaturheizelement (HM600/Telemeter), das direkt über dem Sensor angeordnet werden konnte. Obwohl die Temperatur der Heizung mit ca. 600°C hoch war, war die Temperaturzunahme im Vergleich zum Versuchsaufbau für gebondete Bauteile auf dem Sensor zu langsam. Ein zweiter Versuch mit einem spiralförmig auf einem Keramikröhrchen gewickelten Heizdraht, der über dem Bauelement angeordnet wurde, führte ebenfalls zu langsamen Aufheizverhalten. So stellte sich heraus, daß es für ein schnelles Aufheizen essentiell ist, die Heizfolie direkt unter dem Sensor gut thermisch angekoppelt anzuordnen. Dadurch wurde es notwendig, die HF-Primärspule oberhalb des Sensors freitragend zu plazieren.

Allerdings ist zwischen der Heizfolie (Telemeter) und dem Sensor ein dünnes Glasplättchen (s. Abb.7.3) zu legen, um eine möglichst ebene Unterlage und damit auch gute thermische Ankopplung zwischen dem Sensorplättchen und der Heizung zu bekommen. Um die Heizfolie zu fixieren, wird das Glasplättchen von zwei Rändern aus mit Edelstahlklemmen

auf die Heizfolie gedrückt. Neben dem Glasplättchen auf der Heizfolie wurde das Platinthermometer (Pt100) angebracht, das zur Regelung und Steuerung der Temperatur dient. Dieser Ort hat sich experimentell für die Temperaturstabilität des Sensors am günstigsten erwiesen. Das Rauschen des Sensors ist für diese Position des Thermometers am kleinsten. Die Temperatur wird wie beim Versuchsaufbau für gebondete Bauelemente durch die dort erwähnte P-I Regelung eingestellt. Die Leistungsbilanz der Heizung bei einer Betriebstemperatur von  $180^{\circ}\text{C}$  und einer Spannung von 13 V beträgt in Abhängigkeit vom Durchfluß:

- 10,0 W beim Aufheizen ohne Durchfluß
- 3,0 W beim Halten der Temperatur ohne Durchfluß
- 3,8 W beim Halten der Temperatur mit einem Durchfluß von 1 l/min
- 6,0 W beim Halten der Temperatur mit einem Durchfluß von 3 l/min

### **Freitragende HF-Primärspule**

Die freitragende HF-Primärspule hat nicht nur den Vorteil, daß die Heizungsfolie direkt unter dem Sensor angeordnet werden kann und dadurch ein schneller Heizzyklus, also schnelles Aufheizen und Abkühlen des Sensors ermöglicht wird. Sie hat den weiteren Vorteil, daß sie direkt über der Metallisierung der Koppelschleife angeordnet werden kann. Dadurch ist die Dicke des OFW-Bauelements kein limitierender Abstand. Die Justierung, also das in Deckungbringen von Primärspule und Koppelschleife, ist in dieser Anordnung sehr einfach, da beide Schleifen mit dem Auge zur Deckung gebracht werden können. Es wurden Einfügungsdämpfungen bei Raumtemperatur bis 13 dB erreicht.

Anschließend wird der Sensor mit einem gebogenen Metalldraht, der von oben auf den Sensor drückt, in der optimalen Lage fixiert. Dieser Druck wirkt sich nicht auf die Sensoreigenschaften aus, obwohl  $\text{LiNbO}_3$  sehr druckempfindlich reagiert. Zusätzlich wurde durch das Fixieren der Sensor besser mit der Unterlage kontaktiert und dadurch die Wärmeleitung zum Bauteil verbessert. Dadurch, daß die Primärspule freitragend ist, ist kein thermischer Kontakt der Primärspule mit dem Experimentiertisch gegeben. Es findet deshalb nur ein kleiner Wärmefluß in das HF-Leitungssystem statt. Auf ein Hartlöten der Schleife kann verzichtet werden.

Dadurch, daß die HF-Primärspule frei steht, ist ein schneller Austausch der Primärspule möglich. So konnten schnell und einfach verschiedene Bauteildesigns untersucht werden.

## 8. Versuchsdurchführung

Wie in Kapitel 2 beschrieben, ist zum Nachweis von  $\text{NO}_2$  Konzentrationen in der Außenluft ein Sensor notwendig, der die im *ppb* Bereich vorkommenden Konzentrationen mit hoher Auflösung anzeigen kann. Sensoren, die auf der Basis von Adsorption von  $\text{NO}_2$  Molekülen auf einer chemischen Schicht arbeiten, wie beispielsweise OFW-Sensoren, haben folgenden Nachteil: die Messung hängt vom Zustand der chemischen Schicht — z.B. der Anzahl der schon vor der Messung adsorbierten  $\text{NO}_2$  Molekülen — ab. Zusätzlich verhindern Driften des Grundpegels des Signals eine hohe Auflösung.

In diesem Kapitel wird zunächst eine standard Meßmethode (nach [45]) zum Nachweis von  $\text{NO}_2$  mit einem OFW-Sensor und die dabei auftretenden Probleme dargestellt. Daran schließt die neu entwickelte zyklische Meßmethode an, bei der die Nachteile der Standard-Meßmethode beseitigt werden. Anschließend werden zwei Modifikationen der zyklischen Meßmethode vorgestellt, mit denen man eine sehr hohe Sensitivität (sub *ppb* Bereich) und schnelle Meßraten erreicht. Um einen Vergleich der eigenen Messungen mit schon existierenden Sensoren herstellen zu können, folgt eine Messung mit einem konventionellen Widerstands-Sensor. Den Abschluß bilden Außenluftmessungen bei denen der OFW-Sensor mit zyklischer Meßmethode mit der Chemilumineszenzmessung verglichen wird.

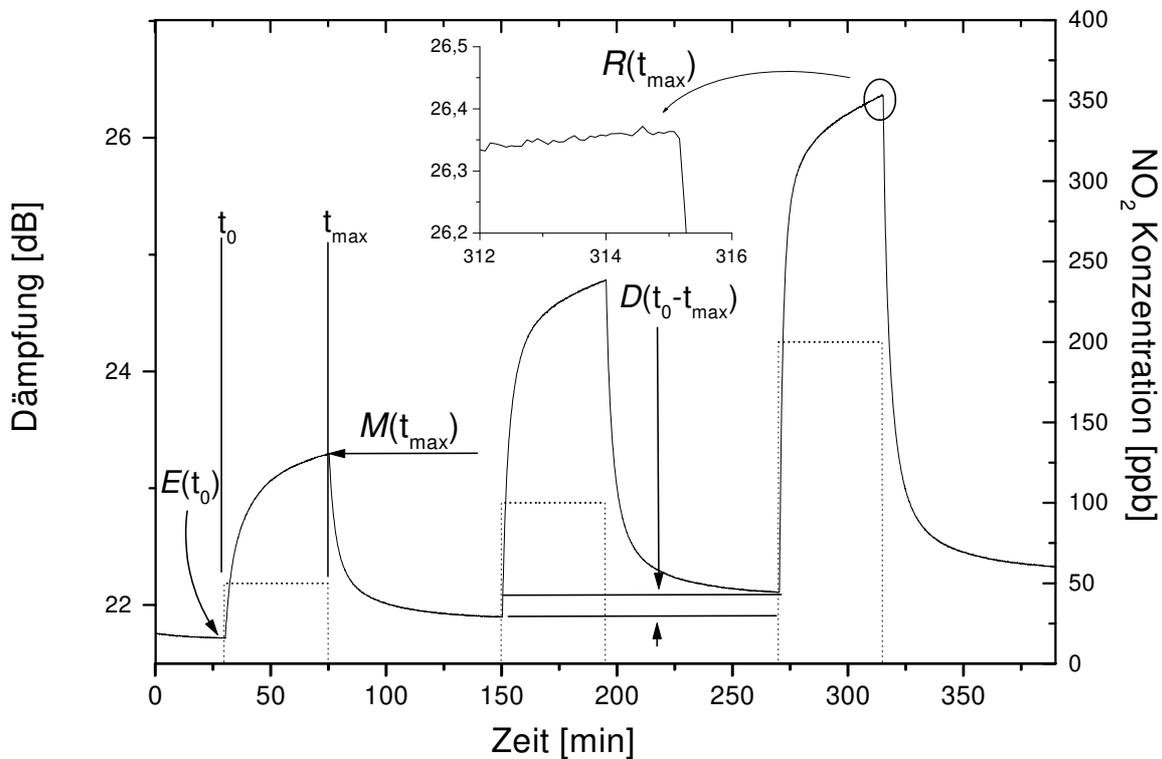
### 8.1 Standard-Meßmethode

Um  $\text{NO}_2$  Konzentrationen nachzuweisen, muß der Sensor bzw. die chemische Schicht zunächst in einen definierten und reproduzierbaren Ausgangszustand bezüglich des Bedeckungsgrades  $\theta$  gebracht werden. Dadurch ist es möglich, die anstehende Konzentrationsmessung von den zuvor ausgeführten Konzentrationsmessungen unabhängig auszuführen. Wäre dieses nicht der Fall, müßte der Sensor vor jeder Messung kalibriert werden, da man nicht weiß, wie er auf die  $\text{NO}_2$  Konzentration anspricht. In unserem Fall wird der Sensor in den Ausgangszustand gebracht, indem man die chemische Schicht von  $\text{NO}_2$  befreit; der Bedeckungsgrad bezüglich  $\text{NO}_2$  geht gegen Null. Bei Labormessungen, bei denen man dem Sensor Testgaskonzentrationen <sup>1</sup> anbietet, wird dieser Ausgangszustand standardmäßig erzeugt, indem die Meßzelle mit reiner synthetischer Luft durchströmt wird. Damit verschwindet der  $\text{NO}_2$  Partialdruck im Außenraum, der den Sensor umgibt. Da kein  $\text{NO}_2$  Adsorptionsstrom  $j_{\text{ads}}$  auf die Sensoroberfläche mehr und einzig der Desorptionsstrom  $j_{\text{des}}$  von der Sensoroberfläche her in den Außenraum stattfindet, geht der Bedeckungsgrad  $\theta$  gemäß der Formel (5.3) nach einiger Zeit gegen Null.

Ist der Ausgangszustand hergestellt — sobald das Meßsignal  $M(t)$ , bis auf eine mögliche Drift, stabil ist — wird anschließend eine bestimmte  $\text{NO}_2$  Konzentration  $c$  automatisch vom Gasmischsystem eingestellt und mit Hilfe der Membranpumpe durch die Meßzelle

---

<sup>1</sup> Testgaskonzentrationen: Gaskonzentrationen, die vom Gasmischsystem in einer vom Computerprogramm definierten Abfolge erzeugt werden.



**Abbildung 8.1** : Meßsignal  $M(t)$  für 50, 100, 150 ppb NO<sub>2</sub>. Es ist auf der einen Seite gut zu sehen, wie der Signalhub mit steigender Konzentration zunimmt. Andererseits sind aber auch die extrem langen Zeiten zu sehen, die vergehen bis der Bedeckungsgrad  $\theta$  im Gleichgewicht mit der Gaskonzentration ist. Auch nach 45 min ist der maximale Bedeckungsgrad nicht ganz erreicht. Die komplette Desorption benötigt über 90 min. Eingezeichnet sind ebenso  $M(t_{max})$ , die Drift  $D(t_{max} - t_0)$  und  $R(t_{max})$ .

geleitet. Die Dämpfung nimmt gemäß der Formel (5.5) zu und nähert sich dem maximalen Dämpfungssignal  $M(t_{max})$  an. Dieses maximale Dämpfungssignal ist für kleine Konzentrationen  $c$  im 1 - 150 ppb Bereich gemäß (5.3) direkt proportional zur Konzentration. Deshalb dient es als Meßsignal. Es stellt sich bei 115° C, wie in Abb. 8.1 zu erkennen ist, erst nach einer Zeitspanne ( $t_{max} - t_0$ ) von über 45 Minuten ein. Das Dämpfungssignal unterliegt in dieser sehr langen Zeitspanne einer unkontrollierbaren Drift, die bis zu 0,1 dB pro Stunde auch ohne NO<sub>2</sub> betragen kann. Deshalb ist mit dem maximalen Meßsignal ein Driftfehler  $D(t_{max} - t_0)$  verbunden, der während der Meßzeit  $t_{max} - t_0$  entsteht.

Zum Driftfehler kommt ein weiterer Fehler  $R(t_{max})$  durch Rauschen hinzu. Das Rauschen ist auf Temperaturschwankungen zurückzuführen, da LiNbO<sub>3</sub> extrem empfindlich auf Änderungen der Temperatur reagiert. Entstehen können diese Temperaturschwankungen vor allem durch Turbulenzen des in die Meßzelle einströmenden Gases, aber auch durch Regelschwankungen der Heizungsregelung.

Das maximale Meßsignal  $M(t_{max})$  setzt sich dementsprechend aus vier verschiedenen

Anteilen zusammen:

$$M(t_{\max}) = H(t_{\max}) + D(t_{\max} - t_0) + R(t_{\max}) + E(t_0) \quad (8.1)$$

Dabei sind die Drift  $D(t)$  und das Rauschen  $R(t)$  diejenigen Anteile des Meßsignals, die zum Fehler beitragen. Da die Einfügungsdämpfung  $E(t_0)$  und auch der Signalhub  $H(t)$  von Bauelement zu Bauelement variieren, ist von vorne herein mit einem neuen Bauteil ohne Kalibrierung keine Absolutmessung möglich. Diese Variationen in der Sensitivität können unterschiedliche Ursachen haben (z.B. unterschiedlich bedampfte CuPc-Filme oder unterschiedliche Qualität in den IDT Strukturen genauso wie leichte Abweichungen in der Ausbreitungsrichtung der OFW, was einer Orientierungsabweichung der IDTs auf dem Wafer entspricht). Deshalb muß auch bei Außenluftmessungen eine Kalibrationsmessung z.B. mit einer Gasmischanlage vorausgehen, die den Bezug vom Meßsignal  $M(t_{\max})$  zur eigentlichen Konzentration  $c$  herstellt.

Abschließend wird der Sensor wieder mit reiner synthetischer Luft gespült, um das während der Messung adsorbierte  $\text{NO}_2$  von der Oberfläche zu entfernen, den Ausgangszustand wieder herzustellen und die nächste Messung vorzubereiten.

Um die auftretenden Fehler zu minimieren, und somit überhaupt Messungen erst möglich zu machen, könnte man sich theoretisch folgende Überlegungen vorstellen:

1. Eine Möglichkeit wäre das Anpassen einer theoretischen Kurve an die Daten: Dadurch kann das Rauschen  $R(t)$  durch Mittelung vermindert werden. Der Rechenaufwand ist allerdings nicht unerheblich. Zusätzlich wird die optimale Anzahl an Datenpunkten, die zum Interpolieren notwendig ist, von der nachzuweisenden Konzentration abhängen. Schwierig für die Berechnung ist auch, daß nicht nur die Adsorption eine Rolle spielt. Zusätzlich können auch, wie in Kapitel 4 beschrieben,  $\text{NO}_2$  Moleküle in die ca. 50 Moleküllagen dicke CuPc-Schicht eindiffundieren. Dieses Diffundieren macht sich vor allem dann bemerkbar, wenn das Signal eigentlich schon den maximalen Hub erreicht haben sollte. Gerade dann überwiegt der zeitlich mit einer Wurzelfunktion verlaufende Anteil der Diffusion.
2. Abschätzen der Drift: Indem man das Bauelement schon vor der Messung beobachtet, besteht die Möglichkeit die Abweichung des maximalen Signalhubs durch die Drift vorzuberechnen bzw. abzuschätzen. Das bedeutet aber einen zusätzlichen Rechen- und Zeitaufwand, da die Drift in regelmäßigen Abständen bestimmt werden müßte.

Selbst wenn diese Ideen umgesetzt werden würden, bleiben noch ungelöste Probleme bestehen:

1. Für den Reinigungsvorgang der Sensoroberfläche braucht man eine Flasche mit synthetischer Luft oder eine Reinigungseinheit — z.B. Aktivkohle —, die in kürzeren

Zeitabständen erneuert werden muß. Ebenso sind für das Abschätzen der Drift  $D(t)$  Messungen unter synthetischer Luft oder Aktivkohle notwendig, da der Sensor sich hierfür in einer  $\text{NO}_2$  freien Umgebung befinden muß, damit die Drift nicht durch  $\text{NO}_2$  Adsorption maskiert wird.

2. Da das Erreichen des maximalen Signalhubes und das Wiedererreichen des Ausgangszustandes insgesamt über 90 min Zeit benötigt, kann nicht, wie für schnelle  $\text{NO}_2$  Sensorik erforderlich, die Meßrate von maximal 10 min pro Messung erreicht werden.

Die Standard-Meßmethode sollte bezüglich der Meßrate und der Auflösung weiterentwickelt werden.

## 8.2 Meßmethode: zyklisches Heizen und Evakuieren

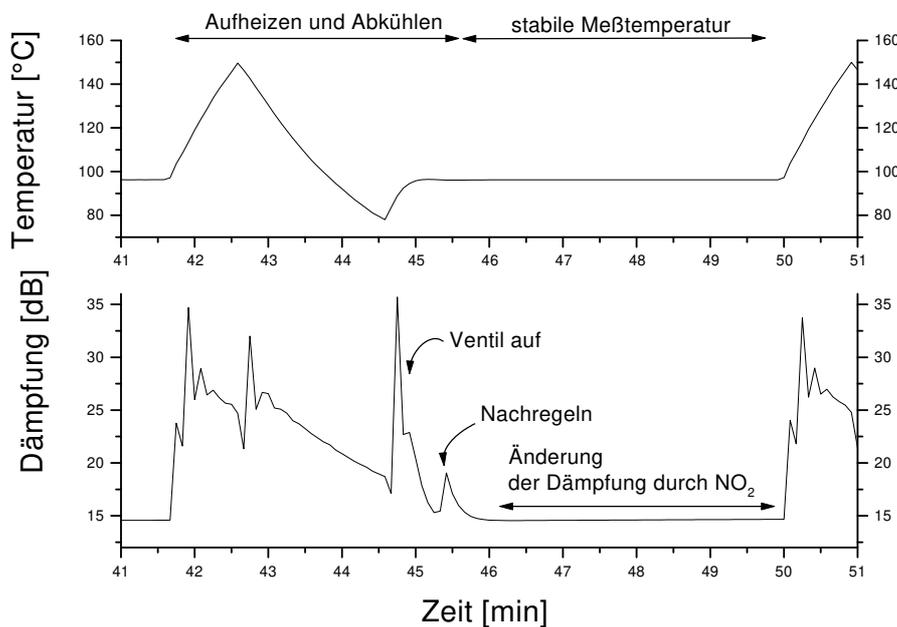
Um die angeführten Probleme der Standard-Meßmethode zu beheben, wurde eine zyklische Meßmethode entwickelt [46]. Die Anforderungen an diese Meßmethode waren dieselben wie diejenigen an die Standard-Meßmethode: In einem ersten Schritt muß die Sensoroberfläche von  $\text{NO}_2$  befreit werden, um den Sensor in den Ausgangszustand zu bringen. Dieses wird bei der zyklischen Meßmethode durch zwei sich ergänzende Maßnahmen erreicht:

1. Der Partialdruck an  $\text{NO}_2$  wird wie bei der Standard-Meßmethode verringert. Dies geschieht allerdings bei der zyklischen Meßmethode durch ein Evakuieren der Meßzelle. Auf eine Gasflasche mit synthetischer Luft wird hier vollkommen verzichtet. Stattdessen wird das Sperrventil vor der Meßzelle geschlossen. Die Membranpumpe sorgt im sehr gasdichten induktiven Versuchsaufbau (vgl. Kapitel 7) für Unterdruck. Dadurch wird der Partialdruck aller in der Zelle vorkommenden Gase, also auch der von  $\text{NO}_2$ , sehr stark gemindert.
2. Als zweite Maßnahme wird die Temperatur des Sensors auf ca.  $150^\circ\text{C}$  erhöht. Dies führt, wie in Kapitel 5 gezeigt, zu einer Abnahme des maximalen Bedeckungsgrades. Die Desorption wird dadurch beschleunigt.

Um die zweite Problematik, d.h. die der Drift des Sensorsignals  $D(t)$  und des Rauschens  $R(t)$  zu verbessern, wird (5.6) verwendet. Hier wurde ersichtlich, daß die Dynamik des Sensorsignals dazu verwendet werden kann, die  $\text{NO}_2$  Konzentration  $c$  zu bestimmen. Dazu wird die Steigung des Meßsignals  $M(t)$ , die proportional zur Änderung der Bedeckung  $\theta$  direkt nach dem Öffnen des Sperrventils und Einlaß des Meßgases ist, bestimmt. Daraus ergeben sich vier Vorteile:

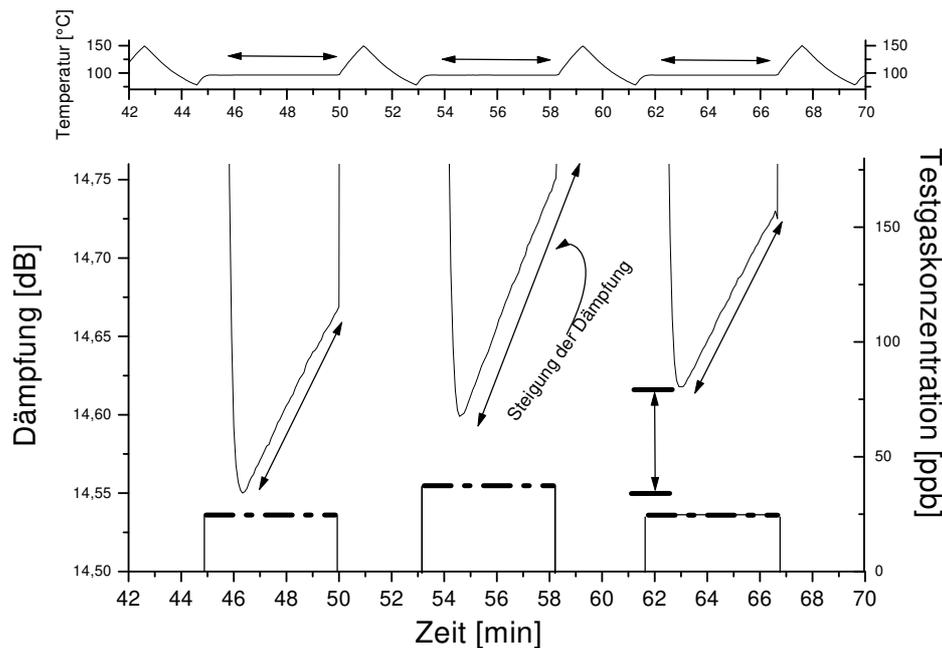
1. Der Sensor wird nicht bis zum maximalen Bedeckungsgrad  $\theta(t_{\max})$  mit  $\text{NO}_2$  bedeckt. Es ist demnach beim Reinigungsvorgang wesentlich weniger  $\text{NO}_2$  zu desorbieren. Dies verringert den Zeitraum für die vollständige Desorption erheblich.

2. Die  $\text{NO}_2$  Konzentration  $c$  kann durch die Steigung des Dämpfungssignals wesentlich schneller, innerhalb von Minuten, bestimmt werden.
3. Das Rauschen  $R(t)$  wird durch lineare Regression mehrerer Meßpunkte weitgehend weggemittelt.
4. Langsame Driften  $D(t)$  fallen im kurzen Meßintervall und dem sich schnell verändernden Signal nicht ins Gewicht.



**Abbildung 8.2 :** Meßzyklus der zyklischen Meßmethode. Im oberen Graphen ist der Temperaturverlauf zu sehen. Dabei wird zunächst der Sensor von  $96^\circ\text{C}$  auf  $150^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Anschließend kühlt der Sensor ab und wird nach dem Öffnen des Sperrventils wieder auf  $96^\circ\text{C}$  eingeregelt. Das Dämpfungssignal ist aufgrund großer Temperaturänderungen zu Beginn des Zyklus sehr sprunghaft und groß. Wegen der Temperaturempfindlichkeit von  $\text{LiNbO}_3$ , sind beide Ereignisse im Dämpfungssignal sichtbar. Nach dem Einlaß des Meßgases (Öffnen des Ventils) und dem darauf folgendem Einregeln der Temperatur ist das Dämpfungssignal glatt. Der leichte Dämpfungsanstieg aufgrund der  $\text{NO}_2$  Adsorption ist in der Darstellung nicht zu erkennen.

Die schnelle Temperaturerhöhung während der Desorptionsphase wird durch das Umschalten eines Relais von der Spannung des Heizungsregelungs Zweigs auf eine vorgegebene Heizspannung als Versorgungsspannung für die Heizfolie erreicht. Die Temperatur wird mit dem Pt 100, der sonst die Ist-Temperatur für die Heizungsregelung mißt, aufgezeichnet und dient gleichzeitig als Umstellungskriterium, wenn die gewünschte maximale Temperatur  $T_{\text{heiz}}$  von ca.  $150^\circ\text{C}$  überschritten wird. Beim Erreichen von  $T_{\text{heiz}}$  wird automatisch von der Heizgleichspannung zurück auf den Heizungsregelungs Zweig geschaltet. Von der



**Abbildung 8.3 :** Drei Adsorptions bzw. Desorptionszyklen. Oben ist das Temperaturprofil des Sensors abgebildet, unten das Dämpfungssignal gemeinsam mit der Testgaskonzentration. Das Meßsignal für die Konzentrationen 25-40-25 ppb zeigt in dem herausvergrößerten Dämpfungsbereich nun sichtbar zwei verschiedene Steigungen. Der Dämpfungswert, bei dem die lineare Steigung beginnt, kann stark variieren, wie bei den beiden Messungen für 25 ppb zu erkennen ist.

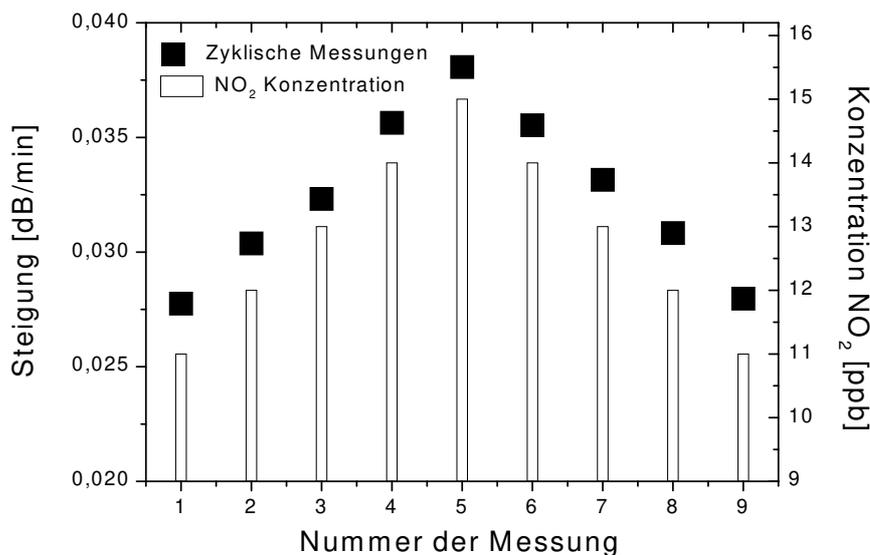
Heizungsregelung wird eine Meßtemperatur  $T_{\text{mess}}$  von ca.  $100^{\circ}\text{C}$  eingeregelt. Abb. 8.2 zeigt einen solchen Meßzyklus.

Während des Heizvorganges, der die Desorption beschleunigt, ist die Dämpfung aufgrund der schnellen Temperaturänderungen sehr hoch und hat ihr Maximum um die 35 dB an dem Umschaltzeitpunkt, wenn  $T_{\text{heiz}}$  erreicht wird (s. Abb. 8.2). Kurz bevor die Temperatur wieder stabil ist, wird das Sperrventil geöffnet, und die synthetische Luft mit der nachzuweisenden Konzentration tritt in die Meßzelle ein. Dieses Einströmen erzeugt erneut eine Temperaturschwankung auf dem Sensor, so daß auch bei diesem Vorgang eine Dämpfungsänderung auf dem Sensor um die 35 dB auftritt.

Ist die Temperatur stabilisiert, was nach dem Öffnen des Ventils noch ca. eine Minute benötigt, beginnt die eigentliche Messung der  $\text{NO}_2$  Konzentration: die Dämpfung steigt mit kleiner Dämpfungsänderung um die 0,05 dB/min an. In Abb. 8.3 wird beispielhaft für drei  $\text{NO}_2$  Konzentrationen ( $c = 25, 40, 25$  ppb) die Dämpfung aufgezeigt.

Diese Änderung der Dämpfung ist nach (6.16) auf eine Änderung der Leitfähigkeit und damit des Bedeckungsgrades und der Konzentration zurückzuführen. Durch lineare Regression wird die Änderung der Dämpfung genau bestimmt. Wird das Ventil vier Minuten für den Gasfluß geöffnet, stehen bei einer Datenrate von 30 Meßpunkten pro min abzüglich der Einregelzeit für die Temperatur, die nach Öffnen des Ventils vergeht, etwa 100 Meßpunkte pro Konzentrationsbestimmung zur Verfügung. Der

Regressionskoeffizient, der über die Güte der Regression Auskunft gibt, besitzt in der Regel einen Wert zwischen 0,995 und 0,999. Die Ergebnisse mehrerer zyklischer Messungen sind zusammen mit den nachzuweisenden Konzentrationen (11 - 15 ppb mit 1 ppb Schrittweite) in Abb. 8.4 dargestellt. Die Steigung aus der linearen Regression der Dämpfungswerte ist hier in dB/min angegeben. Jeder Steigungswert entspricht einem Konzentrationswert.



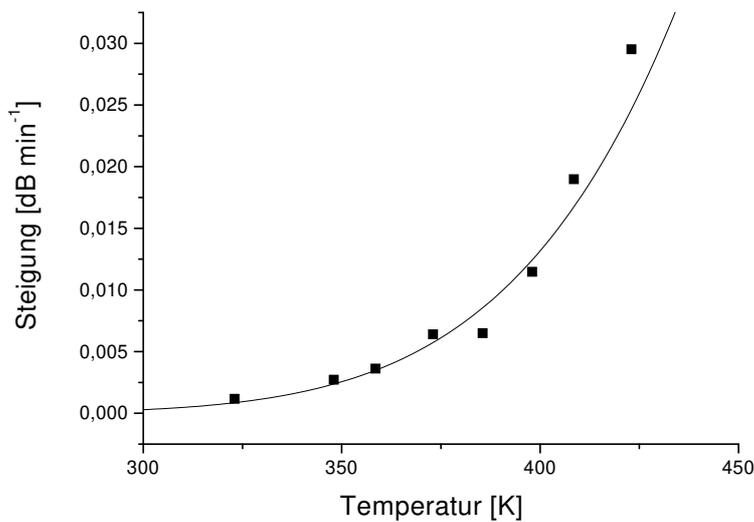
**Abbildung 8.4 :** NO<sub>2</sub> Konzentrationen im Bereich von 11 bis 15 ppb bei einer Schrittweite von 1 ppb. Sowohl die eingestellten Konzentrationen (offene Rechtecke) als auch die Steigung, die der gemessenen Konzentration (schwarze Quadrate) entspricht, ist eingetragen.

Die Auflösung der zyklischen Messung ist besser als 1 ppb. Die Dauer für eine Messung beträgt etwa 10 min. Zusätzlich sieht man das das Signal im Vergleich zur standard Methode sehr stabil bezüglich Drift ist. Die zyklische Meßmethode bietet also die Voraussetzung für die Bestimmung der NO<sub>2</sub> Außenluftkonzentration. Dies wurde anhand von Außenluftmessungen (s. Unterkapitel Außenluftmessungen) verifiziert .

### 8.3 Meßmethode: bei hohen Temperaturen

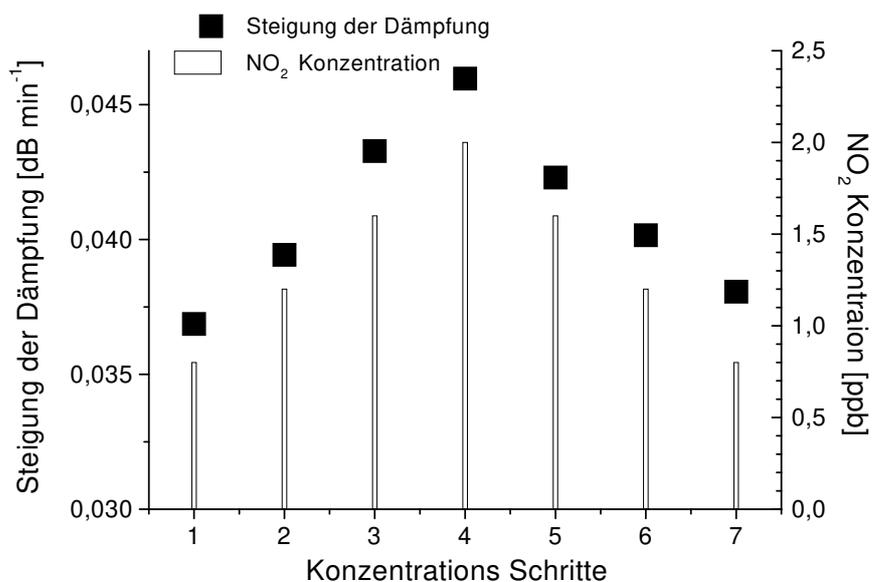
Die Optimierung der zyklischen Meßmethode [47] führt zu einer Vereinfachung der Meßmethode und zugleich zu einer Erhöhung der Sensitivität des Sensors. Das Aufheizen bzw. Abkühlen des Sensors von  $T_{\text{mess}}$  zu  $T_{\text{heiz}}$  dauert bei der zyklischen Meßmethode etwa 5 min, also genau so lange wie die Meßzeit. Die Idee hinter der Optimierung ist, daß man auf das Aufheizen des Sensors verzichtet, indem man die Meßtemperatur genau so hoch wie die Heiztemperatur wählt. Dadurch muß man den Sensors nicht mehr aufheizen und anschließend wieder auf die Meßtemperatur abkühlen.

Abb. 8.5 zeigt, wie die Sensitivität — bei uns die Steigung der Dämpfung — bei höheren Temperaturen exponentiell zunimmt. Dadurch ist möglich, auf der einen Seite die



**Abbildung 8.5 :** Anfangssteigung bei gleichbleibender Konzentration von 2ppb  $\text{NO}_2$  bei steigender Temperatur. Wie deutlich ersichtlich nimmt die Steigung und damit auch die Sensitivität exponentiell zu.

Sensitivität zu erhöhen und auf der anderen Seite auf das Aufheizen der Sensorschicht zur Beschleunigung der Desorption zu verzichten. Im Experiment muß beachtet werden, daß bei diesen Temperaturen die Temperatur auf der Sensoroberfläche, je nachdem ob Gasfluß durch die Meßzelle eingeschaltet ist oder ob die Meßzelle evakuiert wird, variiert, da das durchströmende Gas (3 l/min) direkt die Oberfläche des Sensors kühlt.



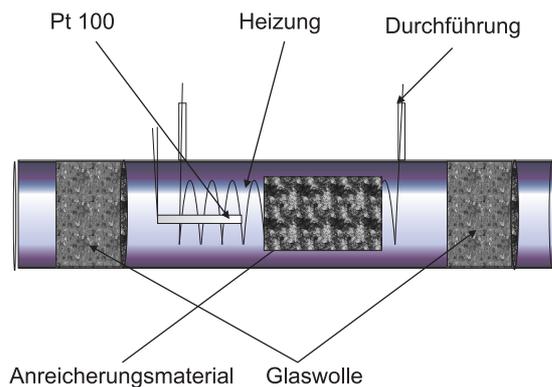
**Abbildung 8.6 :** Messungen der Anfangssteigungen bei Konzentrationsänderungen von jeweils 0,4 ppb. Bei einer Konzentration von 0,8 ppb wird gestartet.

Bei Gasfluß ist die Temperatur 140°C. Während der Evakuierungsphase, d.h. ohne

daß der Sensor durch das Gas gekühlt wird, ist die Temperatur auf der Sensoroberfläche  $180^{\circ}\text{C}$ . Deshalb ergibt sich bei der zyklischen Meßmethode bei hohen Temperaturen durch das Einschalten des Gasstroms und das darauffolgende Evakuieren automatisch ein Heizzyklus. Die Zeit bis die Temperatur auf der Sensoroberfläche von der Heizungsregelung wieder stabilisiert wird, ist bei der zyklischen Meßmethode bei hohen Temperaturen etwa 2 min kürzer, im Vergleich zur aktiven Erhöhung der Temperatur. Nach dem Anheben der Sensitivität durch das Arbeiten bei hohen Meßtemperaturen ist es zum erstenmal gelungen, einen Nachweis im *ppt* Bereich durchzuführen. Der Nachweis von 0,8 ppb ist in Abb. 8.6 gezeigt.

## 8.4 Anreicherungs-Methode

Eine weitere Entwicklung der zyklischen Methode unter Verwendung eines Anreicherers erlaubt es grundsätzlich, die Sensitivität des Sensorsystems zu erhöhen. Ein Anreicherer erhöht zyklisch die vom Sensor nachzuweisende Konzentration an  $\text{NO}_2$  proportional zur Konzentration des Meßgases. Den prinzipiellen Aufbau des Anreicherers zeigt Abb. 8.7.



**Abbildung 8.7 :** Die Anordnung im Anreicherer von Heizdraht, Pt 100, Durchführungen und Glaswollepfropfen.

In das Glasröhrchen (Duran) des Anreicherers wurde ein spiralförmig gewickelter Heizdraht eingebracht. Um die elektrischen Anschlüsse des Heizdrahtes, die durch Öffnungen des Glasröhrchens nach außen geführt wurden, gasdicht zu bekommen, wurden die Anschlüsse in das Duranglas eingeschmolzen. In das Glasröhrchen wird das Adsorbermaterial eingefüllt. Da die Temperatur des Adsorbermaterials kontrolliert werden muß, damit dieses nicht durch zu hohe Temperaturen zerstört wird, wurde ein Pt 100 in die Mitte der Heizspirale gebracht. Zur Fixierung des Adsorbermaterials in der Heizung wurde von beiden Seiten Glaswolle in das Anreichererröhrchen eingebracht. Die Heizung wurde auf eine konstante Leistung eingestellt. Aufgrund des konstanten Gasdurchflusses von  $1\text{ l/min}$  ist das Aufheizverhalten reproduzierbar. Innerhalb von 2-3 Minuten wurde so der Anreicherer im Innenraum auf Temperaturen von  $180^{\circ}\text{C}$  gebracht.

Das Prinzip der Anreicherung ist folgendes: Eine definierte Zeitspanne  $\Delta t_{\text{anr}}$  (Adsorptionsphase) lang wird das Gas mit der  $\text{NO}_2$  Konzentration  $c$  über das Adsorbermaterial geschickt. Auf dem Adsorbermaterial des Anreicherers wird das im Gasstrom vorhandene  $\text{NO}_2$  adsorbiert. Im Anschluß an diese Adsorptionsphase  $\Delta t_{\text{anr}}$  wird das Adsorbermaterial im Anreicherer durch die Heizung auf Temperaturen über  $140^{\circ}\text{C}$  gebracht und das

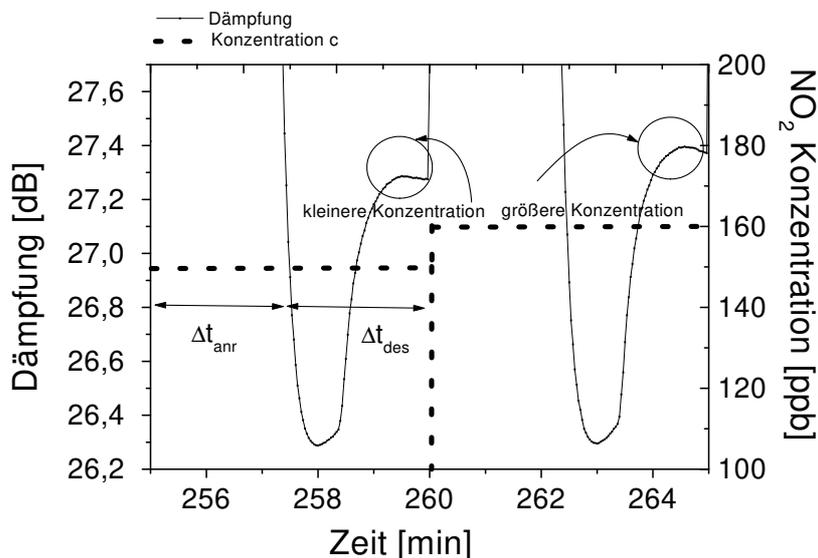
auf dem Adsorbiermaterial adsorbierte  $\text{NO}_2$  wird in kurzer Zeit  $\Delta t_{\text{des}}$  freigesetzt. Die angereicherte  $\text{NO}_2$  Konzentration ist um ein vielfaches höher als die ursprüngliche Konzentration. Wird immer mit der selben Zeitspanne  $\Delta t_{\text{anr}}$  gearbeitet, ist die angereicherte Konzentration  $c_{\text{anr}}$  proportional zur ursprünglichen  $\text{NO}_2$  Konzentration  $c$ . Eine Berechnung von  $c_{\text{anr}}$  für den Fall eines konstanten Desorptionsstroms des angereicherten  $\text{NO}_2$  vom Anreicherungs material, was eine konstante Temperatur während der Desorptionsphase erfordert, ergibt  $\Omega$  :

$$c_{\text{anr}} = \frac{c \Delta t_{\text{des}}}{\Delta t_{\text{anr}}}$$

Da das Bauelement die Zeit über einem konstanten Gasstrom ausgesetzt ist, ist keine Zeit für eine Temperatureinregelung notwendig und die Meßrate kann erhöht werden. Zusätzlich fällt auch die Zeit für das Einregeln der Temperatur durch die Heizungsregelung weg. Dadurch wird es möglich, die Steigung des Sensorsignals direkt nach Einsetzen der  $\text{NO}_2$  Adsorption auf dem Sensor auszuwerten.

### Adsorbiermaterial

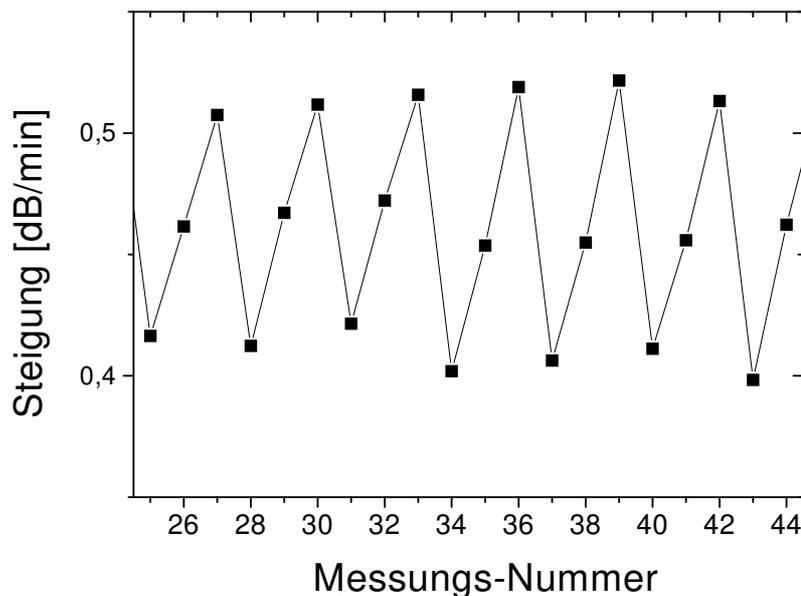
Die Granularität des Anreicherungs materials muß so gewählt werden, daß es auf der einen Seite fein genug ist, um in die engen Zwischenräume zwischen der spiralförmigen Heizung und dem Glasröhrchen zu gelangen. Auf der anderen Seite darf das Adsorptionsmaterial nicht zu fein sein, damit es nicht vom Gasstrom in die Glaswolle transportiert wird und die Glaswolle im Laufe der Zeit so abdichtet, daß der Gasstrom gestoppt wird. Es ist schwierig, ein für  $\text{NO}_2$  geeignetes Anreicherungs material zu finden.



**Abbildung 8.8** : Dämpfungssignal bei Desorption des mit Blaugel gefüllten Anreicherers . Die dazugehörige Konzentration ist für zwei Zyklen als gestrichelte Linie dargestellt. Für den OFW-Sensor wurde die zyklische Meßmethode angewandt. In den beiden Kreisen ist der Dämpfungsverlauf angezeigt, bei dem die Konzentration aus dem Anreicherer so klein wird, daß der Bedeckungsgrad auf dem Bauelement größer ist als der bei dieser Anreichererkonzentration erreichbare. Der Desorptionsstrom von der Sensoroberfläche ist in diesem Falle größer als der Adsorptionsstrom und das Dämpfungssignal nimmt wieder ab.

Zunächst wurde Aktivkohle als Adsorbiermaterial untersucht, da sich in Versuchen für einen Ozonfilter herausgestellt hat, daß dieses Material  $\text{NO}_2$  aus der Luft herausfiltert. Die Aktivkohle wurde mit einem Mörser zerkleinert und mit einem Sieb von 1 mm Größe ausgesiebt. Der mit Aktivkohle als Adsorbiermaterial gefüllte Anreicherer wurde vor der Meßzelle in den Gasweg eingebaut. Erste Versuche mit Aktivkohle lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Ein besseres Ergebnis lieferte in einem Mörser zerkleinertes Blaugel von dem nur der mit Kobalt versehene Anteil, also der Anteil mit blauer Farbe, verwendet wurde. In Abb. 8.8 ist gut zu erkennen, wie die Steigung von der anfänglichen nachzuweisenden Konzentration  $c$  abhängt. Nachdem das  $\text{NO}_2$  vom Anreicherungsmaterial desorbiert wurde und statt der hohen Konzentration  $c_{\text{anr}}$  nur noch die Konzentration  $c$  vom Anreicherer durchgelassen wird, nimmt das Sensorsignal wieder ab. In den ersten 20 Sekunden beim Aufheizen des Anreicherers wird fast das gesamte  $\text{NO}_2$  vom Anreicherungsmaterial desorbiert. Die Zeit  $\Delta t_{\text{des}}$  ist also konstant.

Man kann den Anreicherer nicht nur zur Erhöhung der Konzentration und damit der Nachweisgrenze verwenden: Während der Adsorptionsphase des Anreicherers kommt fast kein  $\text{NO}_2$  in die Meßzelle, da es vorher auf dem Anreicherungsmaterial adsorbiert. Wenn der Sensor mit der zyklischen Meßmethode bei hoher Temperatur betrieben wird, kann während der Zeit  $\Delta t_{\text{anr}}$  das gesamte  $\text{NO}_2$  von der Sensoroberfläche desorbieren und der Sensor gereinigt werden. Dies leistet einen Beitrag zur zyklischen Meßmethode: auf ein Sperrventil, das sonst zum Evakuieren notwendig ist, kann verzichtet werden. Statt dessen dient der Anreicherer als elektrisch steuerbares  $\text{NO}_2$ -Ventil. Daß dieses funktioniert, zeigt Abb. 8.9. Die Zykluszeiten liegen hier bei etwa 4 Minuten.

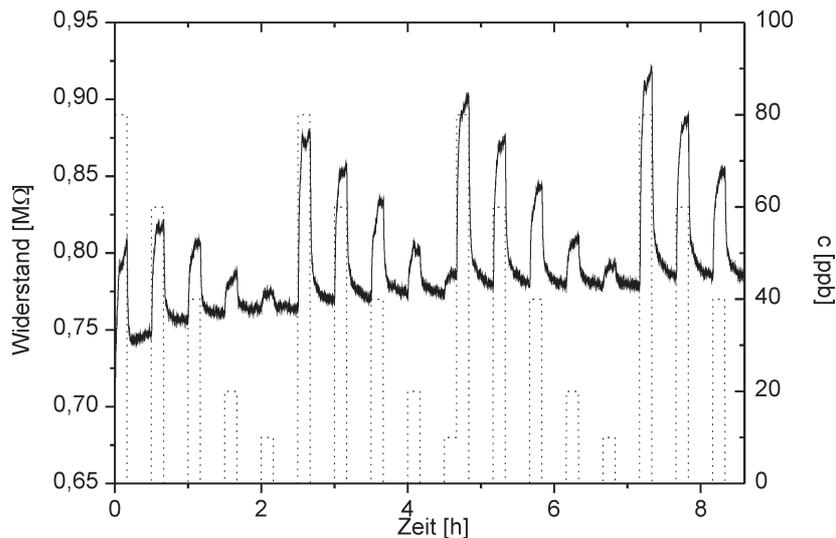


**Abbildung 8.9** : Der Anreicherer als steuerbares  $\text{NO}_2$  Ventil. Dargestellt ist die Anfangssteigung bei Konzentrationen von 20, 30, 40, 20, 30, 40 usw. ppb  $\text{NO}_2$ . Man erkennt gut die drei Konzentrationsbereiche.

Versuche mit anderen Adsorbentmaterialien, die Cobalt enthalten, wie  $\text{CoCl}_2$ , mußten, da die Adsorbenttemperaturen und die Zersetzungstemperatur des Salzes in der selben Höhe waren, abgebrochen werden. Ein weiteres Salz, das als Adsorbentmaterial untersucht wurde ist  $\text{CuSO}_4$ . Auch dieses Salz zersetzt sich bei niedrigeren Temperaturen, als zur Desorption notwendig wäre.

## 8.5 Vergleichsmessungen

Der OFW-Sensor wurde mit einem kommerziellen  $\text{NO}_2$ -Sensor, der auf  $\text{SnO}$ -Basis arbeitet, verglichen. Zu diesem Zweck wurde ein Halbleitersensor der Firma UST (Umweltsensortechnik GmbH) verwendet, bei dem der Widerstand gemessen wird. Getestet wurde der  $\text{SnO}$ -Sensor mit demselben Versuchsaufbau, der auch für unseren OFW Sensor verwendet wurde.



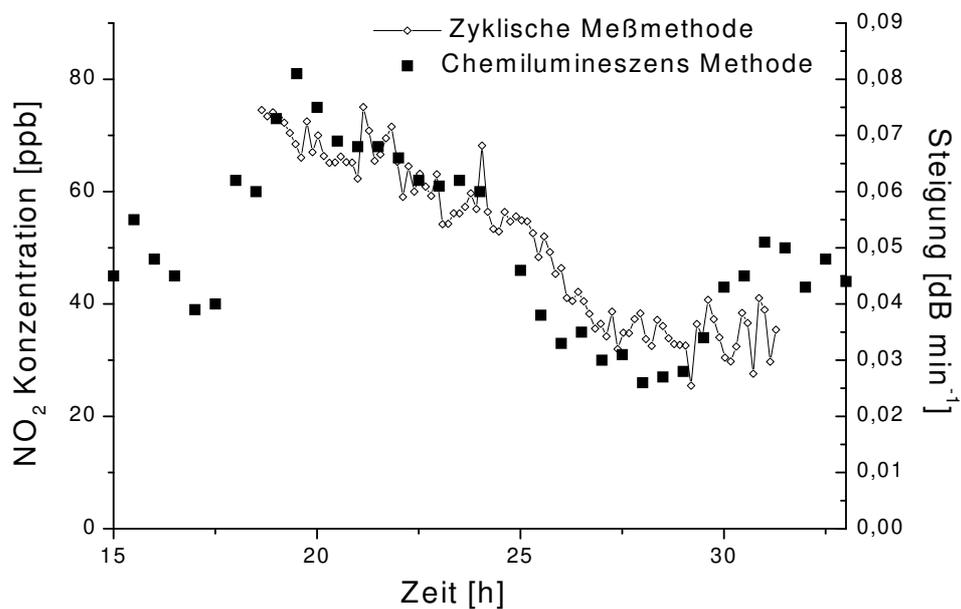
**Abbildung 8.10 :** Widerstands-Messung mit kommerziellem Sensor, laut Herstellerangaben auf  $\text{SnO}$ -Basis (UST, Serie GGS 5000). Aufgetragen ist die Änderung des Widerstandes auf eine vorgegebene  $\text{NO}_2$ -Konzentration (gepunktet).

Das Ergebnis ist in Abb. 8.10 dargestellt. Die Amplitude des Rauschens gibt, eine Nachweisgrenze von ca. 3 ppb vor, während die unseres Sensors bei 0,8 ppb liegt. Das reine Leitfähigkeits-Signal driftet im Vergleich zu unserem Signal stark. Trotz der schnellen Zeitkonstante von 5 min ist dadurch der Nachweis von geringen Konzentrationen nur sehr schwer zu realisieren. Der Sensor ist also, so wie er erhältlich ist, nicht als  $\text{NO}_2$  Sensor für Außenluft einsetzbar. Vorstellbar wäre es, die zyklische Meßmethode bei diesem Sensortyp anzuwenden, um ihn dadurch für Außenluftmessungen verwendbar zu machen.

## 8.6 Außenluftmessungen

Um die Qualität der zyklischen Meßmethode, die bei Messungen mit synthetischer Luft sehr erfolgreich war, unter Außenluftbedingungen zu testen, wurden Vergleichsmessungen mit einem Standard-Chemilumineszenzverfahren durchgeführt. Der Chemilumineszenzapparat befindet sich in einem Meßcontainer der Gesellschaft für Umweltmessungen und Erhebung (UMEG) ca. 3 km von dem Standort der eigenen Messung entfernt und lieferte halbstündige Mittelwerte der  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ -Konzentration.

Abb. 8.11 zeigt die Ergebnisse beider Messungen. Die beiden unterschiedlich gewonnenen Messungen stimmen außer am Ende in zeitlich kleineren Schwankungen überein. Abwei-



**Abbildung 8.11** : Außenluftmessung. OFW-Sensor mit zyklischer Messung im Vergleich mit der Chemilumineszenzmessung.

Abweichungen zwischen der Chemilumineszenzmessung der UMEG und der Messung mit dem OFW Sensor können durch die Distanz der beiden Meßorte erklärt werden.

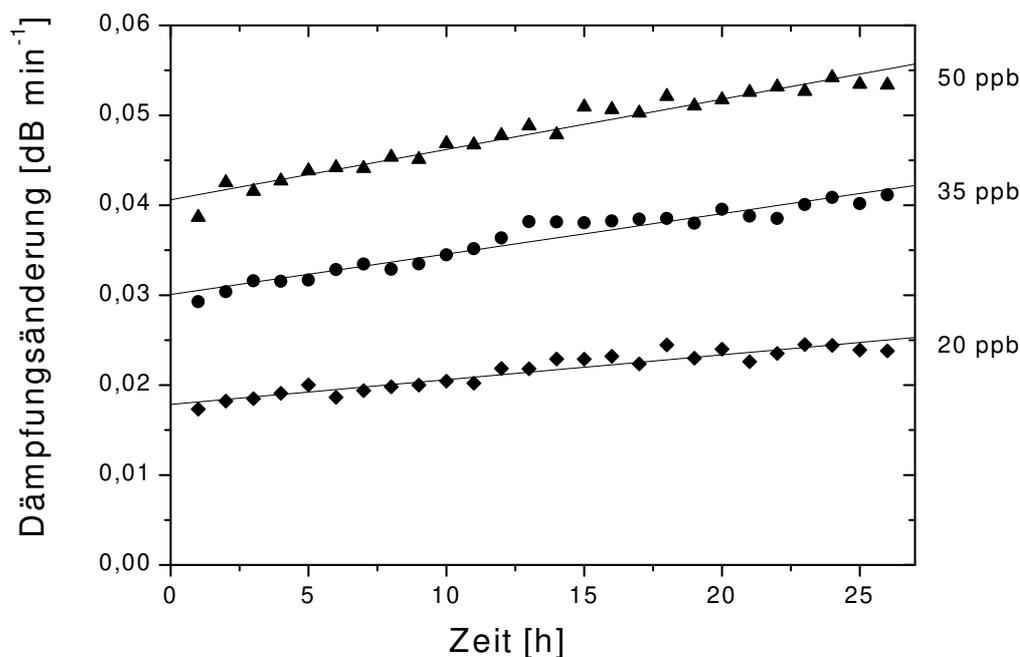
## 9. Schichteigenschaften

Nachdem im letzten Kapitel unterschiedliche Meßmethoden mit CuPc zur Bestimmung der  $\text{NO}_2$  Konzentration vorgestellt wurden, wird in diesem Kapitel auf die Kurzzeit- bzw. Langzeit-Eigenschaften der CuPc-Schicht eingegangen. Die Schicht weist im Laufe der Zeit wegen ihrer Wechselwirkung mit Gasen Veränderungen in der Sensitivität und Stabilität auf. Zum Beispiel nimmt immer während des ersten Kontaktes der Schicht mit  $\text{NO}_2$  die Sensitivität des Sensors zu.

### 9.1 Zunahme der Sensitivität

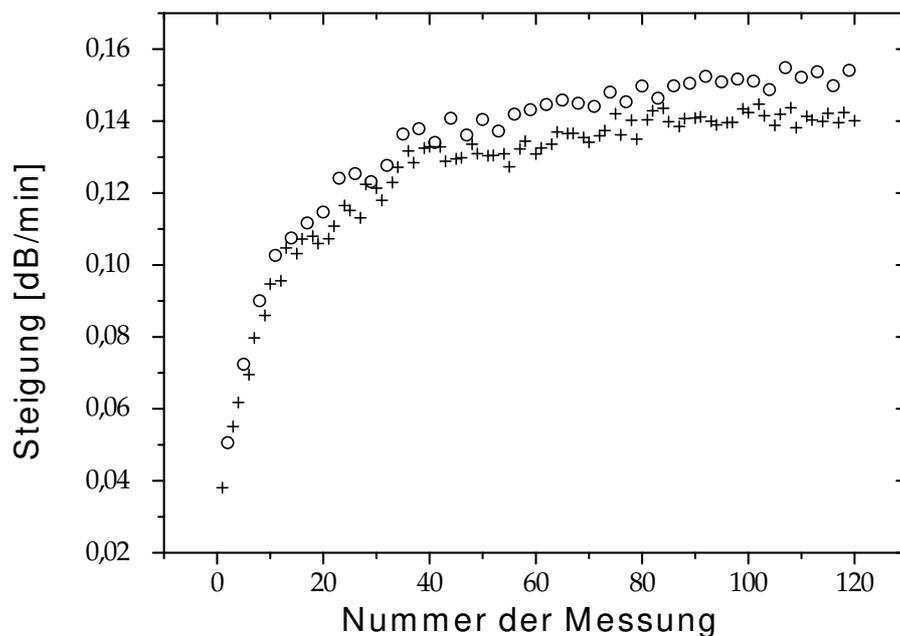
#### 1. Initialisierung

Jedes mit CuPc bedampfte Bauelement zeigt bei den ersten  $\text{NO}_2$ -Messungen eine Sensitivitätszunahme. Dieses wird z.B. in Abbildung 9.1 dargestellt. Die Größe der Sensitivitätszunahme hängt sowohl von der angebotenen  $\text{NO}_2$  Konzentration als auch von der Zeit ab, welche die Konzentration auf den Sensor einwirkt. Der Sensor, dessen Messung in Abb. 9.1 dargestellt wird, ist vor der Messung keinen  $\text{NO}_2$  Konzentrationen ausgesetzt worden und ändert während der Messung aufgrund von kleinen  $\text{NO}_2$  Konzentrationen seine Sensitivität.



**Abbildung 9.1 :** Abhängigkeit der Anfangssteigung der Dämpfung von den Konzentrationen 20, 35, 50 ppb. Der Sensor gewinnt im Laufe der Messung an Sensitivität.

Die Sensitivität nimmt nicht, wie Abb. 9.1 am Anfang zeigt, immer weiter linear zu, sondern nähert sich einer maximalen Sensitivität an (s. Abb. 9.2). Ab dieser ist die Sensitivität stabil.



**Abbildung 9.2 :** Annäherung der Sensitivität an einen Maximalwert — sichtbar in der Zunahme der Steigung bei zwei  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen. Es wurde bei der Messung mit einer  $\text{NO}_2$ -Gasflasche gearbeitet, die eine hohe  $\text{NO}_2$  Ausgangskonzentration aufwies. Die Gasmischanlage hat in diesem Bereich Schwierigkeiten, die Meßkonzentrationen (20 ppb-Kreuze und 30 ppb-Kreise) genau zu generieren, weshalb die Fluktuationen in der nachzuweisenden Konzentration relativ hoch sind.

Um die maximale Sensitivität schnell zu erreichen, wird der Sensor initialisiert. Bei diesem Vorgang wird das Bauelement größeren  $\text{NO}_2$  Konzentrationen (z.B. 500 ppb) ausgesetzt als denjenigen, die bei den Testgasmessungen oder Außenluftmessungen maximal vorkommen. Im Anschluß an die Initialisierung durch  $\text{NO}_2$  ändert sich die Sensitivität bei  $\text{NO}_2$  Meßkonzentrationen, also im Bereich von 0 bis 100 ppb, kaum. Die Sensitivitätszunahme bei der Initialisierung ist unserer Meinung nach, wie bei Dogo et al. [36], dadurch zu erklären, daß während dieser Zeit die Umwandlung von der  $\alpha$ -Modifikation zu der  $\beta$ -Modifikation der Kupferphthalozyaninschicht erfolgt (vgl. Kapitel 6 IR-Messungen). Zusätzlich findet lokal eine Umstrukturierung der gesamten Schicht derart statt, daß Adsorptionsplätze, die schon einmal von einem  $\text{NO}_2$  Molekül besetzt wurden, bei neuen Messungen schneller besetzt werden.  $\text{NO}_2$  Moleküle können nicht nur auf der obersten CuPc-Schicht Adsorptionsplätze belegen, sondern diffundieren auch in die erste Schicht und gehen dort  $\pi$ -Bindungen ein. Zusätzlich findet im Laufe der Zeit Diffusion der  $\text{NO}_2$  Moleküle in tiefere Schichten statt. Diese lösen dort Bindungen

zwischen den CuPc-Molekülen und schaffen dadurch weitere Adsorptionsplätze. Dadurch findet eine durch NO<sub>2</sub> verursachte Volumenumstrukturierung statt, die es begünstigt, daß Adsorptionsplätze, die schon einmal von einem NO<sub>2</sub> Molekül belegt wurden, für eine erneute Belegung leichter zugänglich sind. Die Initialisierung erfolgt umso schneller, je höher die angebotene NO<sub>2</sub> Konzentration ist.

Die Sensitivität eines CuPc-Bauelementes nimmt aber nicht nur während der Initialisierungsphase zu, sondern auch bei jeder neuen Meßreihe, bei der das Bauelement zwischen durch nicht verwendet wurde. In diesen Fällen dauert es aber nur etwa drei bis vier Messungen bis die Sensitivität wieder stabil ist. Ein möglicher Grund ist die Verdrängung der Sauerstoffmoleküle, die sich auf Adsorptionsplätzen der CuPc-Schicht befinden, durch NO<sub>2</sub> Moleküle.

## 9.2 Abnahme der Sensitivität

Betrachtet man die Sensitivität nach der Initialisierungsphase, erweist sie sich während kurzer Zeiträume (12 h) als sehr stabil; innerhalb größerer Zeiträume nimmt sie jedoch ab. So wurden zwei bis drei Wochen nach der Initialisierung des Sensors Sensitivitäten beobachtet, die gegen Null gingen. Mit der Abnahme der Sensitivität des Sensors wurde festgestellt, daß die blaue Farbe der sensitiven CuPc-Schicht an Intensität verlor. Dieser Farbverlust kann soweit gehen, daß die Schicht nicht mehr zu erkennen ist. Der Sensor sieht dann so aus, als wäre er nie beschichtet worden. Da Farbabnahme und Sensitivitätsabnahme immer zusammen auftraten und die Farbintensität gut zu beobachten war, wurde zunächst die Farbabnahme näher untersucht:

Um die Ursachen der Farbabnahme zu finden, und damit die Sensitivitätsabnahme genauer einzugrenzen, wurden Testexperimente durchgeführt: Da bei der zyklischen Meßmethode sowohl die Temperatur beim Desorptionsvorgang relativ hoch ist (min. 150° C), als auch zusätzlich Unterdruck erzeugt wird, bestand eine Hypothese darin, daß die Farbabnahme durch Massenabnahme der sensitiven Schicht, d.h. durch Absublimieren von CuPc-Molekülen entsteht.

### 1. Masseverlust:

Um zu testen, ob die Ursache für die Abnahme der Farbintensität das Absublimieren der sehr dünnen CuPc-Schicht (15 nm) ist, wurden zunächst Probenplättchen hergestellt. Diese LiNbO<sub>3</sub> - Plättchen wurden wie die Sensoren mit einer 15 nm dicken CuPc-Schicht bedampft. Sie wurden jeweils in ein Glasröhrchen gelegt, das von beiden Seiten mit einem Hahn verschlossen werden konnte. Das Glasröhrchen wurde zunächst komplett evakuiert. Anschließend wurde über ein Nadelventil eine genau definierte Menge synthetischer Luft eingeleitet. Der Enddruck im Glasröhrchen wurde mit einem Manometer kontrolliert. Das Glasröhrchen wurde anschließend vor den Hähnen an den beiden Enden zugeschmolzen. Um die hohe Desorptionstemperatur, auf die der Sensor während der Messung gebracht wird, zu erzeugen, wurden die Glasröhrchen bei einer Temperatur von 200° C in einen Umluftofen gelegt.

Die Probenplättchen zeigten nach eineinhalb Wochen, unabhängig von dem Druck in dem Glasröhrchen, dieselbe Farbe wie ein Referenzplättchen, das bei Raumtemperatur unter Raumluft aufbewahrt wurde. Eine Massenabnahme aufgrund der zyklischen Methode kann damit als Ursache der Farbabnahme ausscheiden. Als zweite Möglichkeit für den Farbverlust kommt eine Reaktion chemischer Art von  $\text{NO}_2$  mit der CuPc-Schicht in Betracht.

## 2. Reaktion mit $\text{NO}_2$

Als Ursache für die Desensibilisierung kommen Reaktionen in Frage, die beispielsweise das Kupferatom des CuPc Moleküls chemisch aufoxidieren. Damit würden dauerhaft immer weniger Adsorptionsplätze für die Ionosorption zur Verfügung stehen. Um die Reaktion der  $\text{NO}_2$  Moleküle mit der sensitiven Schicht zu untersuchen, wurde wie in den früheren Testexperimenten ein CuPc-Probenplättchen in ein Glasröhrchen eingebracht. Das Glasröhrchen wurde mit einer relativ hohen  $\text{NO}_2$  Konzentration von 500 ppb in synthetischer Luft gefüllt. Dadurch steht jedem CuPc-Molekül etwa ein  $\text{NO}_2$  Atom zur Verfügung. Im Anschluß wurde das Glasröhrchen geschlossen und für zwei Wochen in einen Umluftofen bei ca.  $200^\circ\text{C}$  gelegt.

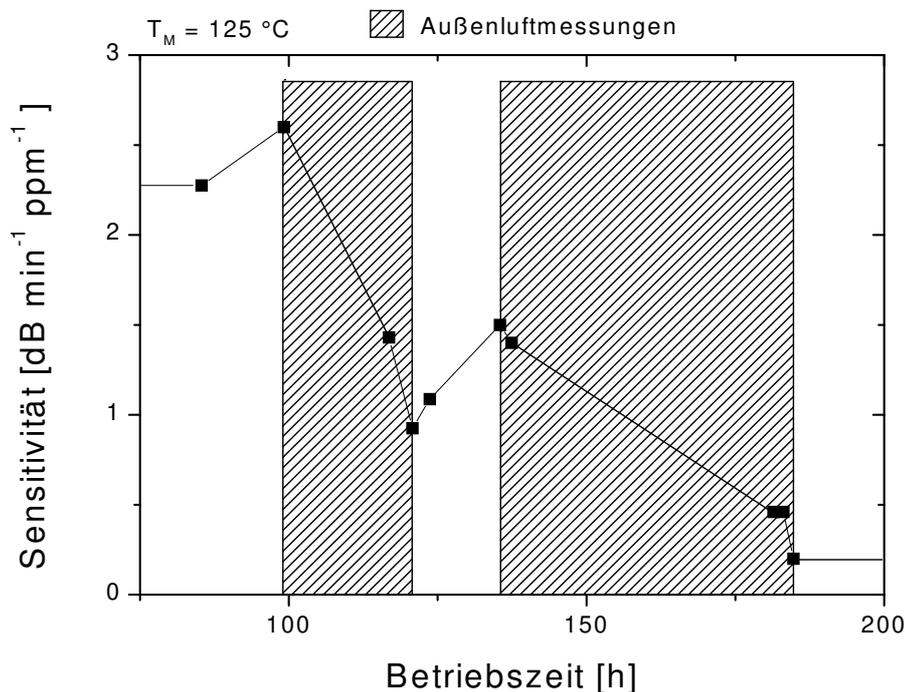
Der Vergleich mit dem Referenzplättchen zeigte keinen Farbunterschied. Damit war das Ergebnis negativ und die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit CuPc scheidet als Verursacher der Intensitätsabnahme der Farbe aus. Da nun sowohl die für unseren Versuchsaufbau spezifischen Größen, wie die hohe Desorptionstemperatur und der Unterdruck als auch das nachzuweisende Gas  $\text{NO}_2$ , selbst nicht für das Nachlassen der Intensität der Farbe in Frage kommen, konnten eigentlich nur Komponenten in der Außenluft das Nachlassen der Farbe und damit auch mit hoher Wahrscheinlichkeit die Desensibilisierung der Schicht erzeugen.

## 3. Außenluft allgemein

Die Hypothese, daß nur bei Betrieb mit Außenluft die Sensitivität abnimmt, wurde an einem Sensor überprüft, mit dem der  $\text{NO}_2$  Gehalt der Außenluft über zwei längere Zeiträume gemessen wurde. Die Sensitivität des Sensors während der Außenluftmessungen wurde durch kurze eingeschobene Testgasmessungen bestimmt. In Abb. 9.3 ist das Ergebnis dieser langen Außenluftmessung aufgezeigt. Die Sensitivität wurde in  $\text{dB} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ppb}^{-1}$  angegeben. Die Abbildung zeigt eine deutliche Abnahme der Sensitivität während der ersten Außenluftmessung. Während der zweiten Außenluftmessung geht die Sensitivität gegen Null.

Zusätzlich nahm die Farbintensität des Bauelementes ab. Damit wurde gezeigt, daß für den Sensitivitätsverlust und zugleich auch für den Farbverlust die Außenluft verantwortlich ist. Die Frage ist, welche Komponente der Außenluft die Desensibilisierung und den Farbverlust verursacht:

Ein Unterschied zwischen Testgasmessungen und Außenluftmessungen, der als Ursache für diese Beobachtung in Frage kommt, ist die in der Außenluft vorhandene Luftfeuchtigkeit. Die als Trägergas bei Testgasmessungen verwendete synthetische Luft enthält dagegen keinerlei Feuchtigkeit. Um zu untersuchen, ob die Luftfeuchtigkeit Einfluß auf die Sensi-



**Abbildung 9.3 :** Sensitivitätsabnahme bei Außenluftmessung. Nach zwei längeren Außenluftmessungen ist die Sensitivität des CuPc-Sensor nahe Null. Die Sensitivitätsabnahme findet nur während der Außenluftmessungen (dunkel unterlegter Bereich) statt.

tivität hat, wurde ein Testexperiment durchgeführt.

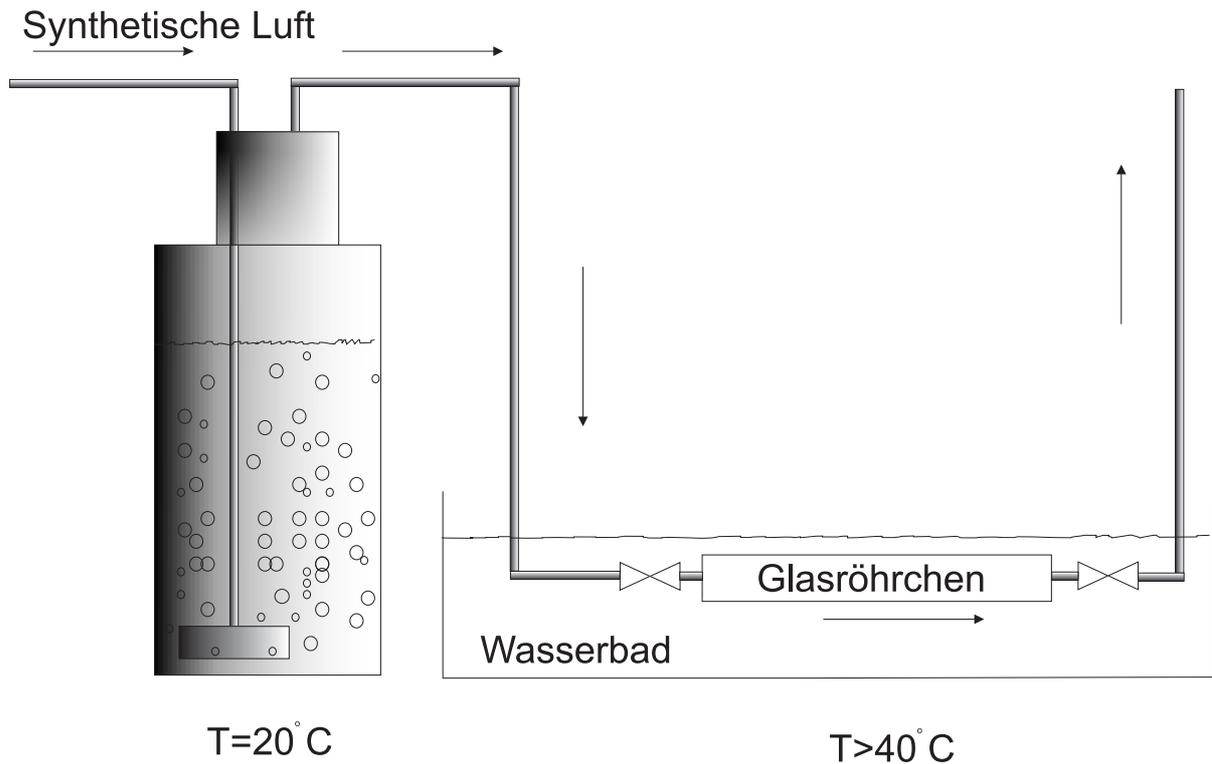
#### a) Experimente mit feuchter Luft

Das Testexperiment (s. Abb. 9.4) wurde mit feuchter synthetischer Luft durchgeführt: Dazu wurde die zunächst trockene synthetische Luft durch eine Gaswaschflasche geleitet. Anschließend hat die synthetische Luft bei Raumtemperatur eine relative Luftfeuchtigkeit von 98%. Um die Luftfeuchtigkeit nicht auf dem Bauelement kondensieren zu lassen, was zu einem Abwaschen der CuPc-Schicht führt, wurde das Röhrchen während des Einfüllens der befeuchteten Luft in einem Wasserbad bei einer um ca. 20°C über der Raumtemperatur liegenden Wassertemperatur gehalten.

Anschließend wurden die Enden des Glasröhrchens wieder zugeschmolzen und im Ofen bei Temperaturen von 200°C zwei Wochen aufbewahrt. Beim Experiment blieb die Farbe der CuPc-Schicht unverändert erhalten. Es kann damit ausgeschlossen werden, daß die Luftfeuchtigkeit irgendeinen Einfluß auf den Farbverlust hat.

#### b) Experimente mit Gasen:

Nachdem nun NO<sub>2</sub> und Wasser als Ursache für das Nachlassen der Farbe der CuPc-Schicht ausscheiden, wurde als nächste Komponente in der Außenluft die Reaktion von CuPc auf Ozon nach einer Diskussion mit [48] untersucht.

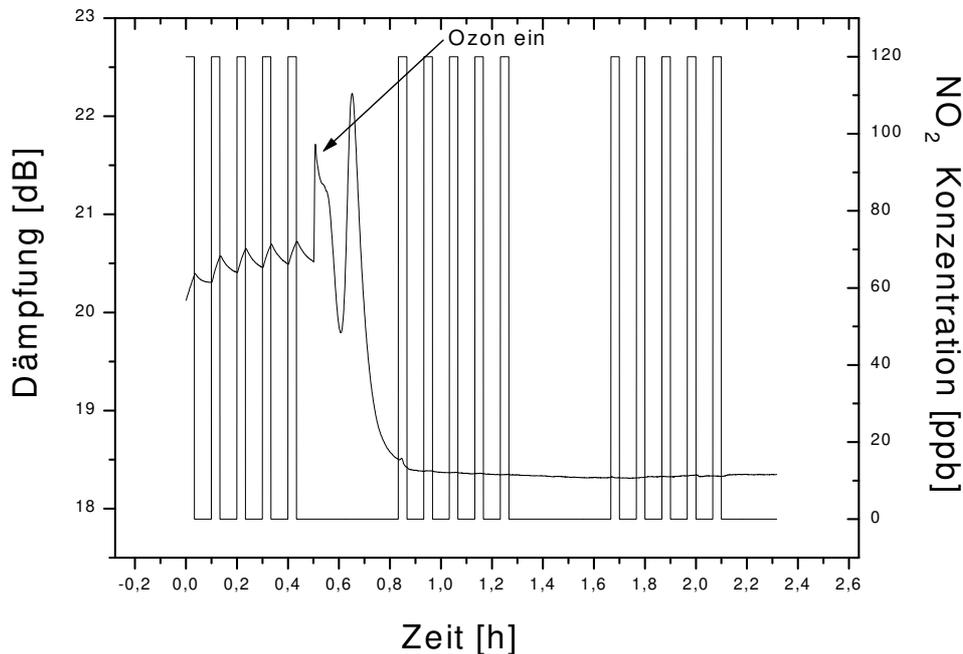


**Abbildung 9.4 :** Testexperiment für feuchte synthetische Luft. Mit der Gaswaschflasche (links) wurde die synthetische Luft befeuchtet. Anschließend wurde sie in das im Wasserbad liegende Glasröhrchen eingebracht (rechts).

Ozon ist wegen seiner hohen Reaktivität nicht in Flaschen erhältlich. Um trotzdem Experimente durchführen zu können, wurde das Gas nach der Gasmischanlage durch einen Ozongenerator (Fa. Sandner Modell 50) geschickt. Mit Hilfe von Hochspannung wurde von dem Ozongenerator ein Ozonfluß von  $1\text{ mg O}_3/\text{h}$  produziert. Diese Konzentration ist bei einer Messung von einer Stunde nicht höher als die kumulative Menge Ozon in einem halben Jahr Sensorbetrieb unter Außenluft. Die ozonhaltige synthetische Luft wurde über das in der Meßzelle befindliche CuPc-Bauelement geschickt. Von der Gasmischanlage wurden abwechselnd 5 Zyklen  $120\text{ ppb NO}_2$  (3 min) - synthetische Luft (6 min) zur Verfügung gestellt. Anschließend wurde der im Gasweg befindliche Ozongenerator per Hand eingeschaltet, während weitere  $\text{NO}_2$  Zyklen von der Gasmischanlage produziert wurden.

In Abb. 9.5 ist das Ergebnis der Messung dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Sensitivität nach dem Einschalten des Ozongenerators abnimmt. Innerhalb von 20 Minuten ist die Sensitivität Null. Nach der Messung hat der beschichtete Sensor ebenso seine Farbe komplett verloren. Beim Kontakt des Sensors mit Ozon ist also beides gegeben: Einerseits verliert die Schicht ihre Farbe und auf der anderen Seite steht der schnelle Sensitivitätsverlust des Sensors. Da beides parallel beobachtet wurde, ist Ozon eine wichtige Komponente für die Desensibilisierung durch die Außenluft.

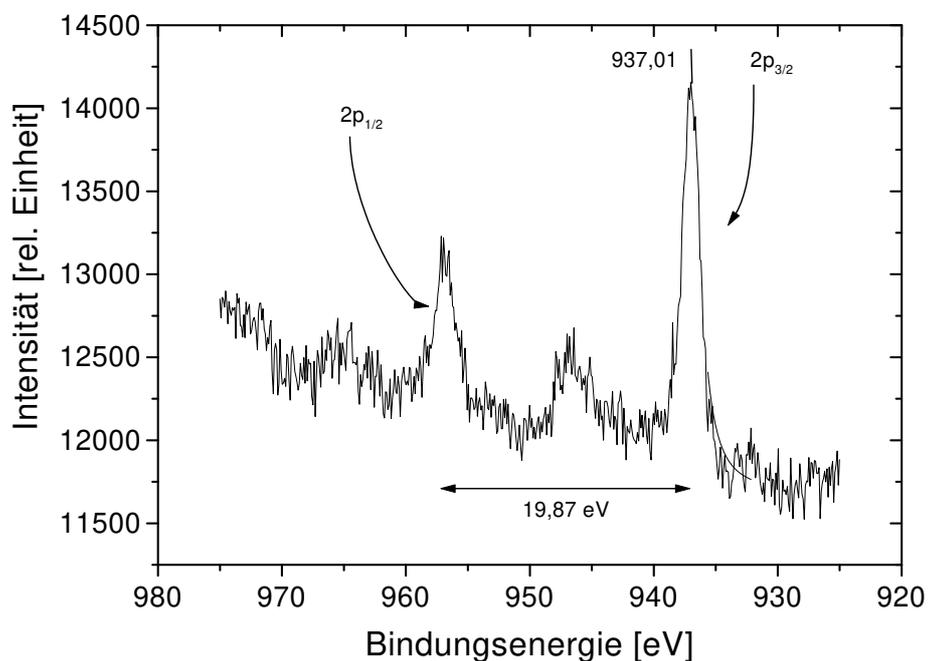
Es wurde angenommen, daß der chemische Vorgang, der bei der Desensibilisierung



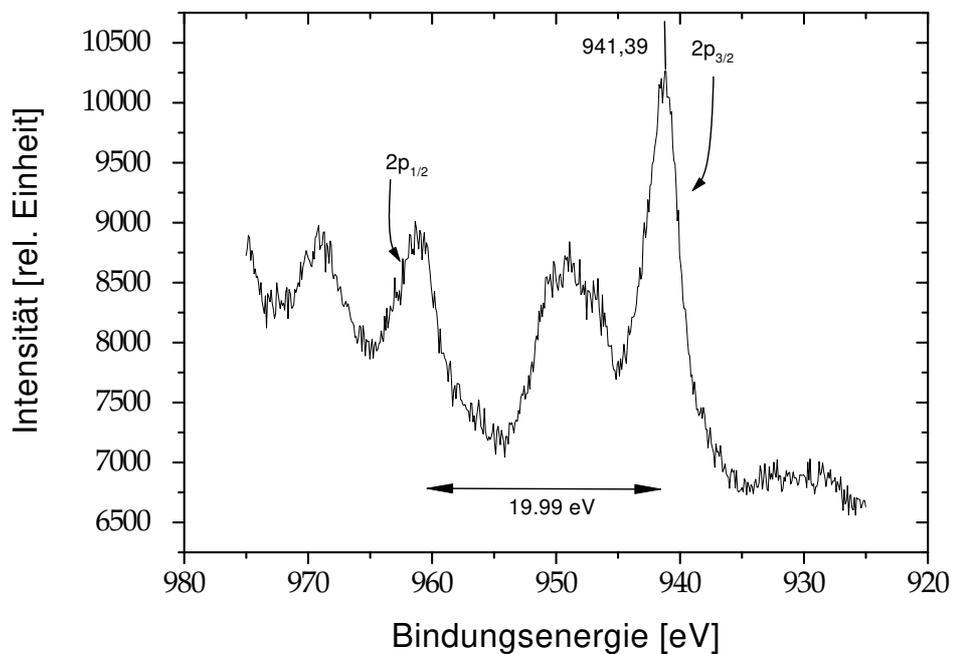
**Abbildung 9.5 :** Reaktion eines Bauelementes auf  $\text{NO}_2$  und Ozon. In den ersten fünf Zyklen ist der Ozongenerator ausgeschaltet. Im Anschluß wird der Ozongenerator angeschaltet. Man sieht die Reaktion des Sensors auf die ozonhaltige Luft. Nach 20 Minuten ist der Sensor desensibilisiert, wie die ausbleibende Reaktion auf die folgenden  $\text{NO}_2$  Konzentrationen zeigt.

der CuPc-Schicht durch Ozon abläuft, das irreversible Aufoxidieren des Kupferatoms des CuPc-Moleküls ist. Die These wird durch folgendes Experiment bestätigt: Um die beschichteten Bauelemente wiederzuverwenden (recyclen), wurde, wie im Kapitel 6 aufgeführt, der beschichtete CuPc-Sensor in eine Plasmaätzenanlage gelegt. Beim Plasmaätzen entsteht vorrangig Ozon. Der Sensor wurde nach kürzester Zeit farblos. Im Anschluß an das Plasmaätzen wurde er mit XPS Spektroskopie untersucht.

In der XPS-Anlage wurden sowohl nicht plasmageätzte mit CuPc beschichtete  $\text{LiNbO}_3$  Stückchen untersucht, als auch plasmageätzte. Die Untersuchung zeigt bei beiden charakteristischen Cu-Linien eine Verschiebung bei der plasmageätzten Probe (s. Abb. 9.6 und Abb. 9.7). Sowohl der Abstand der beiden Maxima als auch die Position der Maxima hat sich geändert. Diese Verschiebungen sind ein Kennzeichen dafür, daß das Kupferzentralatom aufoxidiert wurde. Damit ist Ozon eine Komponente der Außenluft, die definitiv nicht mit dem Sensor in Berührung kommen darf. Um dieses zu verhindern, bietet es sich an, die Ozonkomponente vor der Meßzelle aus der Außenluft zu filtern. Das in dem Filter verwendete Material muß Ozon vernichten oder Ozon in ein nicht mit der CuPc-Schicht reagierendes Gas umwandeln. Zusätzlich muß das Filtermaterial das nachzuweisende  $\text{NO}_2$  durchlassen. Ein Material mit solchen Eigenschaften ist schwierig zu finden, da sowohl  $\text{NO}_2$  als auch  $\text{O}_3$  oxidierende Gase sind. Eine chemische Unterscheidung ist deshalb schwer zu erreichen.



**Abbildung 9.6 :** In der Abbildung sind zwei für Kupfer typische XPS-Peaks dargestellt. Die Probe ist eine 15 nm dicke CuPc-Schicht auf einem  $\text{LiNbO}_3$  Plättchen.



**Abbildung 9.7 :** Darstellung der Kupfer XPS-Peaks; die Probe wurde zuvor plasmageätzt. Sowohl die Lage als auch der Abstand der beiden Peaks hat sich aufgrund von Oxidation geändert.

## 9.3 Ozon Filter

In diesem Abschnitt werden Experimente erläutert, die unternommen wurden, um die Sensitivitäts-Abnahme durch Ozon bei Verwendung von Außenluft zu verhindern. Zunächst werden Feuchtigkeits-Filtermaterialien untersucht. Im Anschluß daran werden die Untersuchungen mit Spezialfiltermaterialien aufgeführt.

### 1. Standardmaterialien

Standardmaterialien, die leicht und günstig zu bekommen sind, wurden als erstes untersucht. Als Materialien wurden Aktivkohle,  $P_2O_5$ , und ein Molekularsieb ( $5 \text{ \AA}$ ) untersucht. Diese wurden jeweils in ein Glasröhrchen eingefüllt, das von beiden Seiten mit Glaswolle abgeschlossen wurde. Um Ozon zu erzeugen, wurde ein Ozonisator verwendet, der Ozonkonzentrationen im Bereich von 0-50 mg  $O_3/h$  erzeugen kann. Zum Ozonnachweis nach der Filterstrecke wurde eine Pen-Ray Lampe verwendet. Die Lampe durchstrahlt dabei ein kleines Gasvolumen, das einen Teil der Lichtintensität absorbiert. Das Intensitätsverhältnis des durchscheinenden Lichtes mit und ohne Ozon ist proportional zum Wirkungsquerschnitt  $\sigma$ , der Weglänge  $l$  und der Teilchendichte  $n$ .

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma \cdot n \cdot l} \quad (9.1)$$

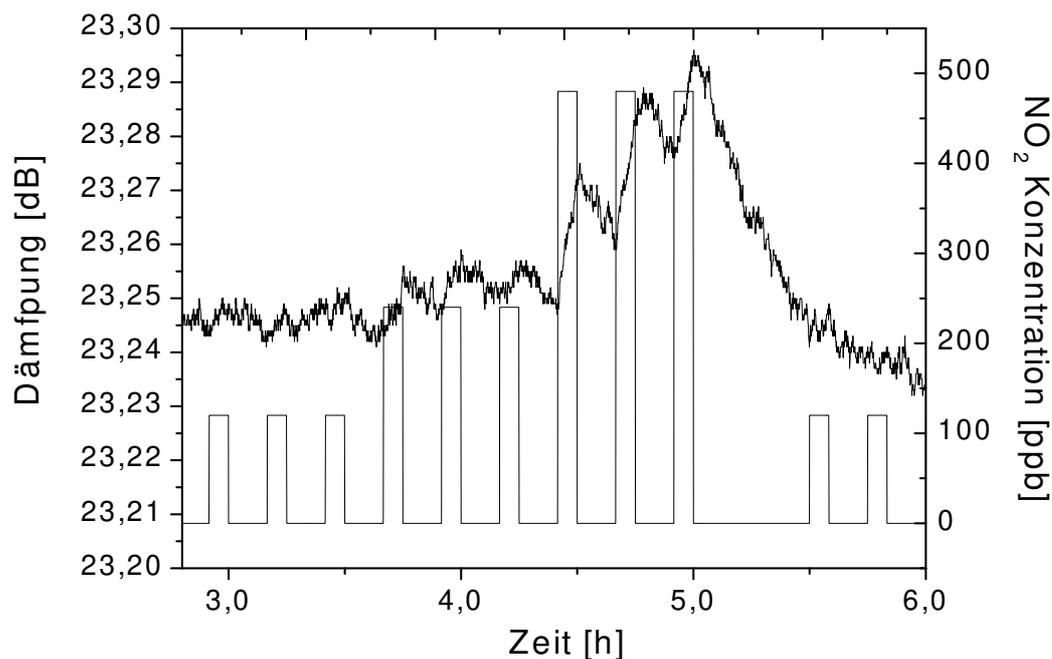
Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  für  $O_3$  bei der Wellenlänge 253,65 nm ist  $1,15 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Die Weglänge  $l$ , die das Licht durch die Glasküvette zurücklegt, beträgt 3,55 mm. Die Intensitäten mit ( $I$ ) und ohne Ozon ( $I_0$ ) können über die Photodiodenspannung, die von einem Digitalmultimeter abgelesen werden kann, bestimmt werden. Aus Gleichung (9.1) kann man die Teilchenkonzentration  $n$  bestimmen. Für unsere Anforderung hat es indessen genügt, die Photodiodenspannung zu bestimmen. Anschließend wurde ein Vergleich der Photodiodenspannungen bei Gasstrom mit und ohne Ozon angestellt. Zusätzlich ist es notwendig, die Durchlässigkeit der Filtermaterialien bezüglich  $NO_2$  zu untersuchen. Um den  $NO_2$  Durchlaß durch den Filter quantitativ zu erfassen wurde unser induktiver Versuchsaufbau verwendet. Das Ergebnis ist in der Tabelle 9.1 dargestellt:

**Tabelle 9.1:**

Standard-Filtermaterialien			
Filtermaterial	Länge	$NO_2$ Durchlaß	$O_3$ Stop
$P_2O_5$	2,5 cm	mittel	schlecht
Molekularsieb	10 cm	schlecht	mittel
Aktivkohle	10 cm	keine Aussage	sehr gut
Aktivkohle	2,5 cm	schlecht	keine Aussage

In Tabelle 9.1 wurden die Filtermaterialien bezüglich ihrer Durchlaßfähigkeit von  $NO_2$  und ihrer Fähigkeit, Ozon zu stoppen, bewertet. Als Bewertungs-Kategorien wurden

die Adjektive schlecht, mittel, sehr gut verwendet. Dabei bedeutet z. B. schlecht, daß keine Messung im 100 ppb  $\text{NO}_2$  Konzentrationsbereich mit einer Auflösung von 80 ppb möglich ist. Manche Filterexperimente wurden nicht durchgeführt (d.h. keine Aussage), da sie durch andere schon abgedeckt wurden. Aktivkohle hat am ehesten die gewünschten Eigenschaften. Allerdings ist die  $\text{NO}_2$  Sensitivität mit Filter wesentlich schlechter (s. Abb. 9.8), als ohne Filter.



**Abbildung 9.8 :**  $\text{NO}_2$  Durchlaß bei einem Kohlefilter. Die Länge des Kohlefilters beträgt 2,5 cm. Selbst bei über 400 ppb ist das Signal stark verrauscht und relativ klein.

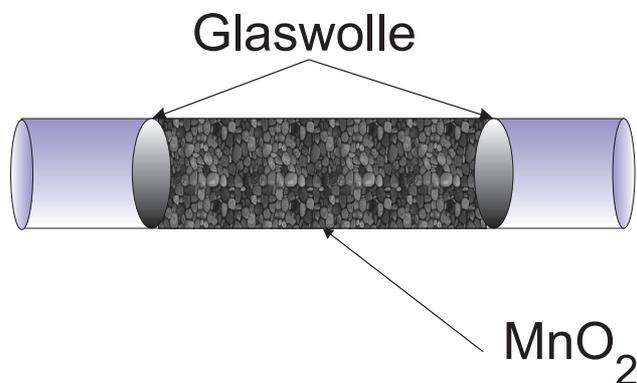
Somit besitzt keines der untersuchten Materialien die gewünschten Eigenschaften der  $\text{NO}_2$  Durchlässigkeit und des Ozon-Stoppens. Da die Hauptaufgabe dieses Filters die Vernichtung von Ozon sein soll, wurden Spezialmaterialien untersucht, die vorrangig diese Eigenschaft besitzen.

## 2. Spezialmaterialien

Zunächst wurden Filtermaterialien gesucht, welche Ozon katalytisch abbauen. Dadurch wäre ein Filter möglich, der nicht ausgetauscht werden müßte. Ein Stoff, der diese Eigenschaft besitzt, ist Mangandioxid (Braunstein)  $\text{MnO}_2$  [49]. Durch Komplexreaktionen wird Ozon von Braunstein zu  $\text{O}_2$  reduziert. Ob und wie Braunstein mit  $\text{NO}_2$  reagiert, mußte zuerst untersucht werden. Erst durch diese Untersuchung kann festgestellt werden, ob das Material bei unserem  $\text{NO}_2$  Sensor verwendet werden kann.

### a) Filterexperimente mit dem NO<sub>2</sub> Versuchsaufbau:

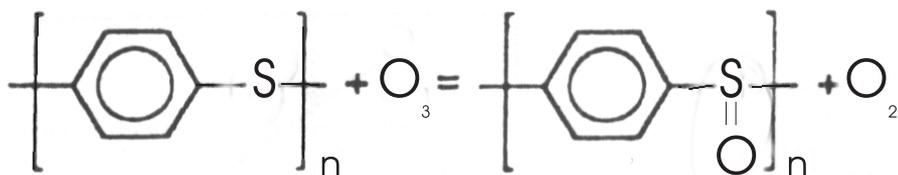
Eine schematische Darstellung des MnO<sub>2</sub>-Filters ist in Abb. 9.9 zu sehen.



**Abbildung 9.9** : Schematischer Aufbau des MnO<sub>2</sub>-Filters.

Der MnO<sub>2</sub>-Filter wurde im Gasweg direkt vor dem Sensoraufbau eingebaut. Es stellte sich heraus, daß bei der Verwendung eines MnO<sub>2</sub>-Filters mit einer großen Füllmenge kein NO<sub>2</sub> nachgewiesen werden kann. Erst bei einer kleinen Füllmenge (Länge der Füllung etwa 0,8 cm) konnte nach längerer Zeit (12 h) NO<sub>2</sub> mit unserem Versuchsaufbau nachgewiesen werden. Wie aus Herstellerbeschreibungen bekannt, ist ein weiterer Nachteil von MnO<sub>2</sub>, daß die Ozon Reaktion nur bei relativ trockenen Gasen funktioniert.

Ein weiteres Material, das diesen Nachteil nicht besitzt und für die Ozonzerstörung in Frage kommt, ist noXon. Dieses Polymer ist um 1995 speziell für die Ozonzerstörung von Hoechst entwickelt worden. Der dabei ablaufende Prozeß, ist im Gegensatz zu MnO<sub>2</sub> nicht katalytisch. Es wird bei der Reaktion ein Schwefelmolekül (s. Abb. 9.10) aufoxidiert. Fast alle anderen Gasmoleküle wechselwirken laut Herstellerangabe nicht mit dem Material. Nur NO<sub>2</sub> kann nach [50] bei einem zu langen Reaktionsweg zu NO reduziert werden.



**Abbildung 9.10** : Reaktion der Schwefelgruppe mit einem Ozon Molekül.  
Nach [50].

Auch für noXon wurde zuerst die Reaktion bzgl. NO<sub>2</sub> mit unserem induktiven Aufbau getestet. Dabei wurde beobachtet, daß sich sowohl das Signal zu Rauschverhalten als auch die Sensitivität während der Messung mit dem noXon-Filter verschlechterte. Um ein Verständnis für dieses Ergebnis zu bekommen, mußte eine genauere und breitere Untersuchungsmöglichkeit bzgl. der Wechselwirkungen von dem Filter mit den Prüfgasen gefunden werden.

Die Umwelt Mess- und Erhebungsgesellschaft (UMEG), mit der wir schon bei Außenluftmessungen kollaboriert haben, besitzt eine Zentrale in Karlsruhe, in der die Gasmessgeräte, die in Außenluftmeß-Stationen eingesetzt werden, kalibriert werden. Dort wurden die Filtermaterialien noXon und Hopkalit genauer charakterisiert. Dadurch sollte unter anderem zu verstehen sein, warum die Sensitivität bei Verwendung des noXon-Filters im Laufe einer Messung abnimmt. Vermutet wurde eine teilweise Umwandlung von  $\text{NO}_2$  in NO die laut [50] stattfinden kann.

### b) Filterexperimente bei der UMEG

Bei der Zentrale der Umwelt Mess- und Erhebungsgesellschaft konnten die Filtermaterialien bezüglich NO und  $\text{NO}_2$  untersucht werden. Dazu stand eine Chemilumineszenzapparatur (BE 8101 Bendix), die sowohl NO als auch  $\text{NO}_2$  nachweisen kann, zur Verfügung (s. Kapitel 2). Zunächst wurde die Stickstoffdioxid Durchlässigkeit der Filtermaterialien untersucht. Dafür wurde eine Flasche mit einer  $\text{NO}_2$  Konzentration von 152,9 ppb in synthetischer Luft verwendet. Dieses Gasgemisch wurde durch den Filter geleitet. Der Gasfluß betrug 0,47 l/min. Als Filtermaterialien wurden sowohl noXon als auch Hopkalit, das vor allem aus  $\text{MnO}_2$  besteht, verwendet. Mit der Chemilumineszenzapparatur wurde im Sekundentakt der NO und  $\text{NO}_2$  Gehalt nach dem Filter bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt:

**Tabelle 9.2:**

Hopkalit			
angebotenes $\text{NO}_2$	Temperatur	nachgewiesenes NO	nachgewiesenes $\text{NO}_2$
55,1 ppb	ca. 22 ° C	1,2 ppb	0,6 ppb
152,9 ppb	ca. 100 ° C	156,3 ppb	0-5 ppb

**Tabelle 9.3:**

noXon			
angebotenes Gas	Temperatur	nachgewiesenes NO	nachgewiesenes $\text{NO}_2$
NO 412 ppb	ca. 22 ° C	412 ppb	0,8 ppb
$\text{NO}_2$ 152,9 ppb	ca. 22 ° C	105,8 ppb	18,8 ppb

Hopkalit (Tabelle 9.2) ließ bei Raumtemperatur und einer Filterlänge von 10 cm kein  $\text{NO}_2$  durch. Bei Temperaturen von etwa 100° C wurde das  $\text{NO}_2$  in NO umgewandelt. Das Filtermaterial noXon führt dagegen schon bei Raumtemperatur eine teilweise Umwandlung von  $\text{NO}_2$  in NO durch (Tabelle 9.3).

Da in den Experimenten mit den CuPc-Sensoren bei Verwendung von noXon Filtern die Sensitivität abgenommen hat, sollte mit unserer induktiven Meßapparatur untersucht werden, ob NO die Ursache für das Abnehmen der Sensitivität ist.

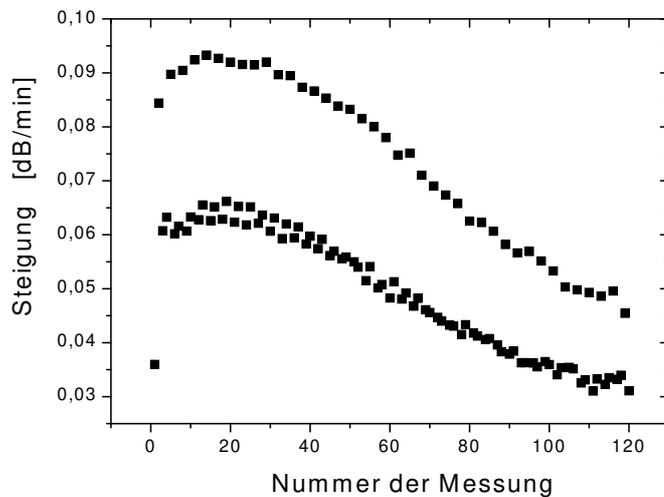
Mit denselben Filtern wurde mit Hilfe der UMEG Ozonmeßapparatur beide Filtermaterialien noXon und Hopkalit bezüglich ihrer Eigenschaft Ozon zu stoppen untersucht. Das Ergebnis ist in Tabelle 9.4 zusammengefaßt: Sowohl Hopkalit als auch noXon haben Ozon bei Raumtemperatur gestoppt. Das Filtermaterial noXon hat Ozon bei erhöhten Temperaturen fast komplett durchgelassen. Wurde noXon wieder abgekühlt hat es das Ozon wieder komplett gestoppt. Anders das Verhalten bei Hopkalit. Hier hat der Heizzyklus keinen Einfluß auf die Qualität der Ozon Umwandlung; Ozon kommt auch bei hohen Temperaturen nicht durch den Filter.

**Tabelle 9.4:**

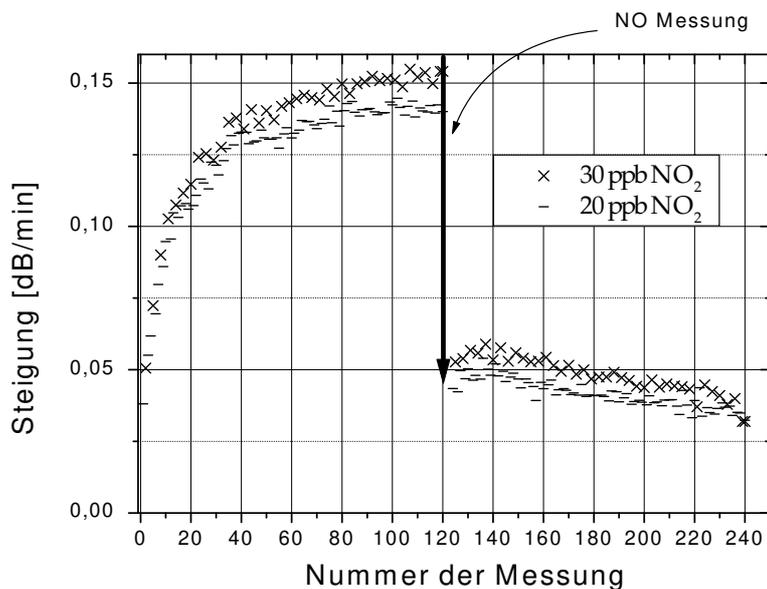
noXon			
Schritt	angebotenes Ozon	Temperatur	nachgewiesenes Ozon
1.	110 ppb	ca. 22° C	0 ppb
2.	110 ppb	ca. 100° C	108 ppb
3.	110 ppb	ca. 22° C	0 ppb
Hopkalit			
Schritt	angebotenes Ozon	Temperatur	nachgewiesenes Ozon
1.	110 ppb	ca. 22° C	0 ppb
2.	110 ppb	ca. 100° C	0 ppb

**c) Untersuchung der noXon Ergebnisse mit dem induktiven Aufbau:**

Interessant war die Sensitivitätsabnahme des CuPc Sensors beim Filtermaterial noXon. Nach der Messung bei der UMEG konnte nur Stickstoffmonoxid NO die Ursache für das Abnehmen der Sensitivität unseres Sensors bei Betrieb mit dem noXon Filter *ohne Außenluft* sein. Folglich mußte über ein Experiment das Sensitivitätsverhalten unserer Sensoren bezüglich NO getestet werden. Das Ergebnis dieser Messung zeigt Bild 9.11 Wie Abb. 9.12 zeigt, trägt NO zur Zerstörung der CuPc-Schicht und schnellen Sensitivitätsabnahme bei. Auf der anderen Seite entsteht aber immer bei Ozonfiltern eine Umwandlung von NO<sub>2</sub> in NO, teilweise wie bei noXon bei Zimmertemperatur oder aber auch vollständig wie bei Hopkalit bei hohen Temperaturen. Diese hohen Temperaturen sind nötig, um Stickoxide durch den Hopkalit-Filter zu lassen. Wie ein Weg aussehen kann, wird im folgenden Unterkapitel aufgezeigt.



**Abbildung 9.11 :** Als nachzuweisendes Gas wurde in diesem Falle NO verwendet. Es ist deutlich zu sehen, wie nach einer sehr kurzen Initialisierungsphase die Empfindlichkeit der Schicht abnimmt. Dämpfungssignal gemeinsam mit der Testgaskonzentration. Das Meßsignal für die NO Konzentrationen 100-140-100 ppb.



**Abbildung 9.12 :** Sensitivität bzgl.  $\text{NO}_2$  vor und nach NO Messung. Wie sich die Intensität bzgl.  $\text{NO}_2$  geändert hat, sieht man im rechten Teil. Der linke Teil zeigt die Sensitivitätsänderung bei der Initialisierung des Bauelementes.

## 9.4 Zukünftige Vorgehensweise

Eine Lösung des Problems, daß die Ozon-Filtermaterialien noXon und Hopkalit ( $\text{MnO}_2$ ) das nachzuweisende Gas  $\text{NO}_2$  in NO umwandeln, das die Schicht angreift, stellt eine Umwandlung von NO zurück in  $\text{NO}_2$  dar. Normalerweise wird für diese Umwandlung  $\text{O}_3$  verwendet. Ozon kann aber nicht eingesetzt werden, da es die Sensorschicht zerstört. Deshalb ist für diesen Zweck eine Oxidationsmasse der Firma Dräger zu untersuchen,

---

die NO zu NO<sub>2</sub> aufoxidiert. Diese ist sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Um die Feuchtigkeit vor der Oxidationsmasse, ohne daß die anderen Gase beeinflusst werden, zu verringern, kann ein spezieller Polymerfilter (Nafion) verwendet werden. Dieses Material absorbiert und transportiert spontan Wasser aus der gasförmigen Phase. Eine Sulfonsäuregruppe bildet innerhalb des Polymers Ionenkanäle, durch die die Wassermoleküle abtransportiert werden können. Der Transportmechanismus beruht auf einem Konzentrationsunterschied. Der Wassertransport erfolgt in Richtung geringerer Luftfeuchtigkeit. Wird also z.B. ein Nafion Rohr außen mit synthetischer Luft umspült, wird das durch das Rohr strömende Gas getrocknet werden. Nafion ist laut Hersteller Angaben für die Trocknung von NO<sub>x</sub> haltigem Gas geeignet. Damit wäre im weiteren Vorgehen eine vor dem Sensor geschaltete Schutz-Einheit aus Nafion-Trockner, unserem Ozonfilter und der Oxidationsmasse, zur Verlängerung der Lebensdauer des OFW-Sensors aufzubauen und zu testen.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem hier vorgestellten induktiv angekoppelten Oberflächenwellensensor können  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen bis in den 1 ppb-Bereich nachgewiesen werden. Die Auflösung beträgt etwa 1 ppb. Das Sensorprinzip beruht auf der Messung der Dämpfungsänderung von Oberflächenwellen. Diese Dämpfungsänderung wird durch eine Änderung der Leitfähigkeit der Sensorschicht (Kupferphthalozyanin) bei der Adsorption von  $\text{NO}_2$  hervorgerufen.

Zum Erreichen der hohen Auflösung von 1 ppb wurde eine zyklische Meßmethode entwickelt: Der Zyklus besteht aus einem Reinigungsprozeß und der eigentlichen Messung. Beim Reinigungsschritt wird der Sensor auf eine 20 bis 30°C über der Betriebstemperatur (etwa 100°C) liegende Temperatur geheizt. Während des Aufheizens wird in der Meßzelle ein Unterdruck erzeugt. Beides führt zu einer beschleunigten Desorption der  $\text{NO}_2$ -Moleküle, die bei der vorherigen Messung auf der Sensorschicht adsorbierten. Nach dem Reinigungsprozeß ist der Sensor in einem definierten Grundzustand und es erfolgt die  $\text{NO}_2$ -Bestimmung. Ein elektrisches Ventil wird geöffnet und die Meßzelle mit dem Gas durchströmt, dessen  $\text{NO}_2$  Konzentration gemessen werden soll. Mit der Messung wird der zeitliche Anstieg der Oberflächenwellendämpfung bestimmt. Dieser ist in den ersten Minuten direkt proportional zur  $\text{NO}_2$  Konzentration des Meßgases.

Die Messung der Anfangssteigung ermöglicht — im Unterschied zur üblichen Messung des maximalen Dämpfungshubes — eine rasche Bestimmung der  $\text{NO}_2$ -Konzentration. Ebenso bewirken ungewollte Driften nur einen kleinen Fehler in der Messung. Die Auflösung kann gesteigert werden, wenn Aufheiz- und Betriebstemperatur bei ca. 150°C nur durch An- und Ausschalten des Gasstromes verändert werden. Bei dieser Variante der zyklischen Meßmethode wird eine Auflösung von 0,4 ppb bis in den 0,8 ppb Konzentrationsbereich erreicht. Die Meßrate beträgt etwa sechs  $\text{NO}_2$  Messungen pro Stunde. Eine weitere Variante der Methode verwendet einen Anreicherer. Dieser kann als Ventil, das  $\text{NO}_2$  stoppen oder durchlassen kann, eingesetzt werden. Dadurch kann auf die Verwendung des Magnetventils verzichtet werden. Die Zeiten für einen Zyklus sind dabei nur etwa drei Minuten. Dieses entspricht einer Meßrate von 20 Messungen pro Stunde.

Die zyklische Meßmethode wurde mit einer etablierten Methode zur Bestimmung der  $\text{NO}_2$  Konzentrationen in der Außenluft verglichen: Am Kirchhoff-Institut für Physik wurde der  $\text{NO}_2$  Gehalt der Außenluft gemessen. Zur selben Zeit wurde in einer ca. 3 km entfernten Meßstation der Umwelt Mess- und Erhebungsgesellschaft (UMEG) mit Hilfe der Chemilumineszenzmethode die  $\text{NO}_2$  Konzentration in der Außenluft bestimmt. Die Chemilumineszenzdaten der UMEG und die Daten unserer OFW-Messung stimmen überein. Der Sensor hält bei den Messungen an Außenluft etwa zwei Wochen. Die Sensitivität der CuPc-Schicht nimmt ab. Gleichzeitig verschwindet die Farbe der CuPc-Schicht.

Folgende Gründe für die kurze Lebensdauer des Sensors wurden gefunden:

- Ozon zerstört die Sensitivität und bleicht vollkommen die CuPc-Farbe. Bei XPS-Untersuchungen hat sich gezeigt, daß Ozon das Kupferatom des CuPc-Moleküls oxidiert.
- Als weitere Ursache für das Abnehmen der Sensitivität wurde eine Reaktion von NO mit CuPc gefunden.

Um das Abnehmen der Sensitivität des Sensors gezielt zu verhindern, wurden Versuche unternommen, das O<sub>3</sub> aus der Außenluft zu filtern. Hierzu wurden unter anderem die Filtermaterialien MnO<sub>2</sub> und noXon untersucht, die Ozon vollständig aus der Luft filtern können, wie Messungen in Zusammenarbeit mit der UMEG zeigen. Allerdings wurde das nachzuweisende NO<sub>2</sub> bei beiden Materialien teilweise oder vollständig zu NO reduziert. NO zeigt ähnliche Empfindlichkeit wie NO<sub>2</sub>, aber es schädigt die Sensorschicht, so daß noch keine endgültige Lösung gefunden wurde.

### Ausblick

Die Weiterentwicklung des Sensors sollte deshalb weiter dahin gehen, die Lebensdauer des Sensors zu verlängern. Zwei unterschiedliche Wege sind denkbar: Das nach dem Ozonfilter zu NO reduzierte NO<sub>2</sub> könnte wieder zu NO<sub>2</sub> aufoxidiert werden. Dadurch kann der NO<sub>x</sub>-Anteil in der Außenluft bestimmt werden. Für die Realisierung kann die Oxidationsmasse (Fa. Dräger) verwendet werden. Zuvor muß das Meßgas mit einem feuchtigkeitsentziehendem Polymer (Nafion) getrocknet werden.

Beim zweiten Ansatz ist ein Adsorbermaterial für einen Anreicherer zu finden, auf dem NO<sub>2</sub> adsorbiert und thermisch wieder desorbiert, dagegen aggressive Gase wie Ozon und NO nicht. Verwendet man in der Desorptionsphase des Anreicherers synthetische Luft wird der Sensor geschützt. Die sensitive Schicht kommt nur mit N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> in Kontakt.

Sehr interessant wäre der Einsatz des Sensors schon jetzt im medizinischen Sektor bei der Prophylaxe von Erkältungen. Wie zunächst für militärische Forschung<sup>1</sup> herausgefunden wurde, ist der Nachweis von Erkältungen und Asthmaanfällen durch den Nachweis von erhöhten NO Werten (5 ppb) in der Atemluft schon bis zu fünf Tagen vor dem Ausbruch der Krankheit möglich. Hier kann der Sensor trotz der kurzen Lebensdauer Verwendung finden.

---

<sup>1</sup> siehe Süddeutsche Zeitung vom 19. März 2001.

## 11. Literaturverzeichnis

- [1] Meyers Konversations-Lexikon, *Empedokles — Physica*, **5**, 745, Leipzig und Wien (1894).
- [2] I. Newton, *The Principia-Mathematical Principles of Natural Philosophy*, new Translation, University of California Press Berkeley and Los Angeles, California (1999).
- [3] M. Bär, B. Blaser, G. Dahlke, *Umweltbereich Luft*, Fonds der Chemischen Industrie, **22**, 36 (1995).
- [4] L.W. Richards, *Comments on the oxidation of NO<sub>2</sub> to nitrate — day and night*, *Atmos. Environ*, **17**, 397 (1983).
- [5] TA Luft: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft 1986 vom 27. Februar, (1986).
- [6] VDI—Richtlinie 2310, Blatt 12, *Maximale Immissions—Werte zum Schutze des Menschen — Maximale Immissions-Konzentrationen für Stickstoffdioxid*, VDI (1985).
- [7] Bundes—Immissionsschutzverordnung
- [8] WHO: Air quality guidelines, WHO Regional Publications, European Series No. 23, (1987).
- [9] U. Platt, *Differential optical absorption spectroscopy (DOAS)*, Chemical Analysis Series, **127**, J. Wiley, New York (1994).
- [10] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band VII Elastizitätstheorie*, Akademie-V., Berlin (1991).
- [11] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik*, **3**, 204, Zimmermann-Neufang, Ulmen (1992).
- [12] B.A. Auld, *Acoustic Fields and Waves in Solids*, Wiley, New York (1973).
- [13] G.W. Farnell, *Types and Properties of Surface Waves*, Topics in applied physics, Springer Verlag, **24**, 13, Berlin (1978).
- [14] H. Matthews (Editor), *Surface Wave Filters*, John Wiley & Sons, New York (1977).
- [15] I.A. Viktorov, *Rayleigh and Lamb Waves*, Plenum, New York (1967)
- [16] R.M. White, *Surface Elastic Waves*, *Proc. IEEE* **58**, 1238 (1970).
- [17] R.M. Ruc, R.F. Humphryes, I.M. Mason, E.A. Ash, *Acoustic-surface-wave amplitude and phase measurements using laser probes*, *PROC.IEE*, **119** No.2, 117 (1972).

- 
- [18] D.P. Jablonowski, *Simple interferometer for monitoring Rayleigh waves*, APPLIED OPTICS, **12**, No. 13, (1978).
- [19] J. Wagner, *Mikrostrukturen*, Diplomarbeit, Inst. f. Angewandte Physik, Universität Heidelberg (1998).
- [20] R.H. Tancrell, M.G. Holland, *Acoustic Surface Wave Filters*, Proc. IEEE **59**, 393 (1971).
- [21] W.R. Smith, H.M. Gerard, J.H. Collins, T.M. Reeder, H.J. Shaw, *Analysis of interdigital surface wave transducers by use of an equivalent circuit model*, IEEE Transactions, **17**, 11, 856 (1969).
- [22] S. Datta, *Surface acoustic wave devices*, Prentice-Hall, New Jersey (1986).
- [23] K. Beck, *Induktive Anregung und Detektion von Oberflächenwellen: Entwicklung und Anwendung eines neuen Konzepts für die Gassensorik*, Doktorarbeit am Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg (1999).
- [24] J. Tschirren, *Programm Smith-Chart V1.61*, Institute of Technology, Bern (1995).
- [25] R. Sappok, *Phthalocyanine*, aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18., VCH, Weinheim (1979).
- [26] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim (1988).
- [27] T. Nirmaier, *Stickoxidsensorik mit Kupferphthalocyanin: Entwicklung eines neuen Meßverfahrens für Oberflächenwellensensoren*, Diplomarbeit, Inst. F. Angewandte Physik, Universität Heidelberg (1999).
- [28] Ch. Kittel, H. Krämer, *Physik der Wärme*, Oldenbourg (1984).
- [29] A. Braun, J. Tcherniac, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 2709, 40 (1907).
- [30] A.G. Dandridge, H.A.E. Drescher, J. Thomas, *British Patent* 322, 169 (1929).
- [31] K. Ukei, *Lead Phthalocyanine*, Acta Cryst. **B 29**, 2290 (1973).
- [32] W. Scheffler, *Über die Chemisorption von Gasen an aufgedampften Phthalocyanin-Filmen in einem dynamischen System*, Doktorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität, Nürnberg (1982).
- [33] A.J. Ricco, S.J. Martin, T.E. Zipperian, *Surface Acoustic Wave Gas Sensor Based on Film Conductivity Changes.*, Sensors and Actuator **8**, 319 (1985).
- [34] M. Urbanczyk, W. Jakubik, S. Kochowski, *Investigation of sensor properties of copper phthalocyanine with the use of surface acoustic waves*, Sensors and Actuators, **B 22**, 133 (1994).
- [35] H. Becker, *Reflektierte Oberflächenwellen: Eine neue Methode in der Sensorik*, Verlag Shaker, Aachen (1995).

- 
- [36] S. Dogo, J.-P. Germain, C. Maleysson, and A. Pauly, *Interaction of NO<sub>2</sub> with Copper Phthalocyanine thin Films II: Application to Gas Sensing*, Thin Solid Films, **219**, 251 (1992).
- [37] J. Freudenberg, *Oberflächenwellen-Immunsensoren für den Betrieb in aggressiven Flüssigkeiten*, Doktorarbeit am Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg (2000).
- [38] J. Wagner, M. v. Schickfus, *Inductively coupled polymer coated surface acoustic wave sensor for organic vapor*, accepted by sensor and actuators B, (2001).
- [39] A. Rügemer, S. Reiss, A. Geyer, M. v. Schickfus, S. Hunklinger, *Surface acoustic wave NO<sub>2</sub> sensing using attenuation as the measured quantity*, Sens. Actuators, **B 56**, 45 (1999).
- [40] T.E. Parker, G.K. Montress, *Precision surface-acoustic-wave (SAW) oscillators.*, IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency control **35**, 342 (1988).
- [41] S.J. Martin, G.C. Frye, S.D. Senturia, *Dynamics and Response of Polymer-Coated Surface Acoustic Wave Devices: Effect of Viscoelastic Properties and Film Resonance*, Anal. Chem. **66**, 2201 (1994).
- [42] R. Stanzel, *Gasdetektion im (sub)-ppm-Bereich mit einem kompakten Oberflächenwellen-Sensorsystem*, Dissertation am Institut für Angewandte Physik, Universität Heidelberg (1994).
- [43] A.K. Hassan, R.D. Gould, *Structural Studies of Thermally Evaporated Thin Films of Copper Phthalocyanine*, phys. stat. sol. (a), **132**, 91 (1992).
- [44] C.C. Leznoff und A.B.P. Lever, *Phthalocyanines- Properties and Applications*, 348, VCH, Weinheim (1989).
- [45] A. Rügemer, *Stickoxid-Detektion im ppb Bereich Entwicklung und Einsatz eines Oberflächenwellensensors*, Dissertation, Institut für Angewandte Physik, Universität Heidelberg (1998).
- [46] C. Müller, T. Nirmaier, A. Rügemer, M. v. Schickfus, *Sensitive NO<sub>2</sub> detection with surface acoustic wave devices using a cyclic measuring technique*, Sensors and Actuator **B 68**, 69 (2000).
- [47] C. Müller, M. v. Schickfus, *NO<sub>2</sub> detection in the 1 ppb region with a surface acoustic wave sensor*, invited, Sensors and Materials (2001).
- [48] A. Decroly, mündliche Mitteilung, Faculté Polytechnique de Mons (1999).
- [49] E.H.E. Pietsch, *SAUERSTOFF*, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, 1017, Weinheim (1958).
- [50] H. Rieger, G. Feucht, A. Schönfeld, *Selective Adsorption Of noXon For The Detection Of Ozone*, ODOURS and VOC's Journal, 39 (1995).

# Danksagung

Für die Unterstützung bei der wissenschaftlichen Arbeit bedanke ich mich herzlich bei:

Herrn Prof. Dr. S. Hunklinger für die interessante Aufgabenstellung, die Aufnahme in seine Gruppe, die für mich sehr anregenden Gruppenbesprechungen.

Herrn Dr. Manfred von Schickfus für die kompetente und freundschaftliche Betreuung, seine Anregungen und die Korrektur der Arbeit.

'meinem' Diplomand Herrn Dipl.-Phys. Thomas Nirmaier für die schöne Zusammenarbeit.

Herren Dipl.-Phys. Jens Wagner, Philipp von Bülow und Cheng-Ping Luo für die gute Zusammenarbeit und die sehr freundschaftliche Atmosphäre in und außerhalb unseres Sensoriklabors. Genauso wie bei Herrn Dr. Klaus Beck und Herrn Dr. Jochen Freudenberg für die Einführung in die OFW-Sensortechniken. Ebenso allen Diplomanden, die während meiner Zeit in der Gruppe tätig waren. Herrn J. Wagner für die Fehlersuche in der Arbeit.

Herrn T. Wolf für das Aufdampfen der CuPc-Schichten, die Unterstützung bei der Entwicklung der induktiven Meßzelle und unsere Diskussionen bzgl. CuPc.

Herrn Peter Frauenfeld für die freundliche Beratung in elektronischen Fragestellungen und schnellen Arbeiten beim Bonden und Bauen von elektronischen Schaltungen.

Herrn Dr. Robert Weis für die gute Beratung bei Hard- und Software Fragen.

Herrn D. Weiskat für die Beantwortung von HF-Fragen.

Herrn V. Schultheiß für Betreuung des Reinraums und das Vorbereiten der Wafer für die Belichtung.

Allen Mitgliedern der Hunklinger-Forschungsgruppen für die sehr gute Atmosphäre und das miteinander Diskutieren.

Herrn D. Hertel und Herrn R. Gradt für die zuvorkommende Bestellung unterschiedlicher Gase von Messer Griesheim.

Allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt für den Bau der Meßzelle und die schnelle Abwicklung kleinerer Arbeiten.

Den Glasbläsern der Physikalischen Institute, die für die Herstellung des Anreicherers auch mit Glas-Metallübergängen experimentierten.

Herrn Priv. Doz. Dr. Reiner Dahint für die Möglichkeit XPS-Untersuchungen an CuPc durchzuführen und die Unterstützung seines Diplomanden Julian Edler.

Herrn Dipl.-Phys. Gerd Hoenninger vom Institut für Umweltphysik für das zur Verfügungstellen der Pen-Ray Lampe und des Ozongenerators.

Herrn Dr. Oliver Krauth für die Hilfe bei den infrarotspektroskopischen Untersuchungen der CuPc-Schichten. Herrn Dr. Gerhard Fahsold für die Einführung in die Origin-Programmierung und Frau Prof. Dr. A. Pucci für die Möglichkeit ihre IR Anlage zu verwenden.

Fa. Siemens für das zur Verfügungstellen der Wafer.

Der Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH (UMEG) für die gute Zusammenarbeit. Speziell Herrn Pesch und seinen Mitarbeitern: Herrn Scheu-Hachtel für das zur Verfügungstellen der Vergleichsdaten. Herrn Messina für die Hilfe bei den NO<sub>x</sub>- und Ozon-Experimente in der Zentrale der UMEG in Karlsruhe.

Für die verschiedensten Anlässe mit der Swinging Kirchhoff Gruppe zu singen, die mir sehr viel Spaß gemacht haben.

Meinen lieben Eltern für ihre Unterstützung in jeder Hinsicht.