

Dipl.-Ing. Reiner Blase, Karlsruhe

**Temperaturunabhängige
Sauerstoffsensoren mit
kurzer Einstellzeit auf
der Basis von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -
Dickschichten**

Reihe **8**: Meß-, Steuerungs-
und Regelungstechnik

Nr. **561**

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Bekannte Meßprinzipien keramischer Sauerstoffsensoren	5
2.1.1 Galvanisches Prinzip	5
2.1.2 Amperometrisches Prinzip	6
2.1.3 Resistives Prinzip	6
2.2 Seltenerdmetall-Kupfer- und Nickeloxide	7
2.2.1 Lanthankuprat	7
2.2.1.1 Bildung	7
2.2.1.2 Kristallstruktur	8
2.2.1.2.1 Tetragonale Hochtemperaturstruktur	8
2.2.1.2.2 Orthorhombische Niedertemperaturstruktur	9
2.2.1.2.3 Zwischengitter- vs. klassische Frenkeldefekte	10
2.2.1.3 Defektchemie und Leitfähigkeit	11
2.2.1.4 Phasen und Phasenübergänge	13
2.2.1.5 Chemische und physikalische Stabilität	13
2.2.1.5.1 Ausgangsverbindungen	13
2.2.1.5.2 Lanthankuprat	14
2.2.1.5.2.1 Zersetzungs- und Schmelztemperatur	14
2.2.1.5.2.2 Zersetzungssauerstoffpartialdruck	14
2.2.2 Neodymkuprat	15
2.2.2.1 Bildung	15
2.2.2.2 Kristallstruktur	15
2.2.2.3 Defektchemie und Leitfähigkeit	16
2.2.2.4 Chemische und physikalische Stabilität	17
2.2.2.4.1 Ausgangsverbindungen	17
2.2.2.4.2 Neodymkuprat	17
2.2.3 Lanthannickelat	17
3 Präparation und Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften	18
3.1 Präparation und Charakterisierung der keramischen Pulver	18
3.1.1 Ausgangsverbindungen und deren Vorbehandlung	18
3.1.1.1 Seltenerdmetalloxide - Seltenerdmetallcarbonate	18
3.1.1.2 Übergangsmetalloxide	20
3.1.1.3 Vereinheitlichung der Ausgangsverbindungen	20
3.1.2 Pulverherstellung	20
3.1.3 Pulvercharakterisierung	23
3.2 Keramikherstellung	23
3.2.1 Dichte	24
3.2.2 Wärmeausdehnungskoeffizient	24
3.2.3 Sauerstoffüberstöchiometrie im Lanthankuprat	25
3.2.4 Elektrische Kontaktierung der Keramiken	26

3.3 Dickschichtpräparation	27
3.3.1 Sieb, Rakel und Siebdruckvorrichtung	27
3.3.2 Substrate - Wärmeausdehnungskoeffizient	28
3.3.3 Siebdruckpasten	30
3.3.3.1 Organisches Lösemittelsystem (Vehikel)	31
3.3.3.2 Mischen und Homogenisieren der Pasten	32
3.3.3.3 Viskosität	33
3.3.3.4 Haftvermittler	36
3.3.4 Siebdruck	37
3.3.4.1 Lanthankupratschichten	37
3.3.4.2 Kontaktierungsschichten - Edelmetall	38
3.3.4.3 Pyrolyse, Einbrennen und Sintern von Dickschichten	38
3.3.4.4 Sintereigenschaften der Lanthankupratdickschichten	40
3.3.4.5 Physikalische und chemische Schichtstabilität bei hohen Sintertemperaturen	40
3.3.4.6 Schichtdicke und Schichtporosität	42
3.3.4.7 Verdichtung von Dickschichten	43
3.3.4.8 Schichthaftung	44
3.3.4.9 Schichtwechselwirkung mit dem Substrat	45
3.3.4.10 Schichtdefekte	48
3.3.4.10.1 Unverdichtete Dickschichten	48
3.3.4.10.2 Verdichtete Dickschichten	49
3.3.4.10.3 Reißvermeidung durch Zwischenschichten	50
3.4 Magersonde	52
4 Meßtechnik	53
4.1 Gasmischanlagen	53
4.2 Sauerstoffpumpe	55
4.3 Thermokraftmeßanlage	55
4.4 Elektrischer Probenanschluß	55
4.5 Meßverfahren	56
4.5.1 Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit bei verschiedenen Temperaturen	56
4.5.2 Temperaturabhängigkeit	57
5 Ergebnisse der Untersuchung funktioneller Eigenschaften	58
5.1 Elektrische Eigenschaften von Keramiken	59
5.1.1 Lanthankuprat	59
5.1.1.1 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit	59
5.1.1.2 Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit	60
5.1.1.3 Thermokraft	61
5.1.2 Neodymkuprat	62
5.1.3 Lanthannickelat	63
5.1.4 Lanthan-Kuprat-Nickelat	63
5.2 Elektrische Eigenschaften von Lanthankuprat-Dickschichten	63
5.2.1 Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit	64
5.2.2 Unverdichtete Dickschichten	64
5.2.2.1 Lanthankuprat auf Al_2O_3 -Substrat	64
5.2.2.2 Lanthankuprat auf MgO -Substrat	64
5.2.2.3 Lanthankuprat auf Mg_2SiO_4 -Substrat	65
5.2.2.4 Lanthankuprat auf ZrO_2 -Substrat	65
5.2.2.5 Lanthankuprat auf Al_2O_3 -Substrat mit Zwischenschicht	66

5.2.3	Verdichtete Dickschichten	67
5.2.3.1	Lanthankuprat auf Al_2O_3 -Substrat	67
5.2.3.1.1	Lanthankuprat auf reinem Al_2O_3 -Substrat	67
5.2.3.1.2	Lanthankuprat auf technischem Al_2O_3 -Substrat	68
5.2.3.2	Lanthankuprat auf MgO -Substrat	70
5.2.3.3	Stabilität der elektrischen Dickschichteigenschaften	70
6	Diskussion	72
6.1	Pulver- und Keramikpräparation	72
6.2	Festkörperleitfähigkeit der untersuchten keramischen Verbindungen	73
6.2.1	Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration des Lanthankuprats	73
6.2.1.1	Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit	74
6.2.1.2	Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit	75
6.2.1.3	Thermokraft im Lanthankuprat	77
6.2.1.4	Ladungsträgerbeweglichkeit im Lanthankuprat	78
6.2.1.5	Temperaturunabhängigkeit im Lanthankuprat	78
6.2.2	Leitfähigkeit des Neodymkuprats	80
6.2.3	Leitfähigkeit des Lanthannickelats	81
6.2.4	Lanthan-Kuprat-Nickelat	82
6.3	Lanthankupratdickschichten	82
6.3.1	Lanthankuprat-Dickschichten auf Al_2O_3 -Substrat	83
6.3.1.1	Schicht-Substrat-Wechselwirkung	84
6.3.1.2	Konsolidierung verdichteter Dickschichten auf Al_2O_3 -Substrat	85
6.3.2	Dickschichten auf MgO -Substrat	86
6.3.2.1	Schicht-Substrat-Wechselwirkung	86
6.3.3	Lanthankupratdickschichten auf Mg_2SiO_4 - und ZrO_2 -Substrat	88
6.3.4	Lanthankupratdickschichten auf Zwischenschichten	88
6.3.5	Langzeitstabilität von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Dickschichten	89
6.3.6	Temperaturunabhängigkeit von Lanthankupratdickschichtsensoren	90
6.4	Seltenerdmetall-Übergangsmetalloxide als temperaturunabhängige Sauerstoffsensoren?	91
7	Kinetik schneller $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$-Sauerstoffsensoren	92
7.1	Sauerstoffdiffusion im Festkörper	92
7.2	Sauerstoffdiffusion im Lanthankuprat	92
7.3	Messung der Sauerstoffkinetik	93
7.3.1	Gassprungverfahren	93
7.3.2	Sauerstoffkinetikspektroskopie	94
7.3.3	Kinetische Messungen an Lanthankupratdickschichten	96
7.4	Begrenzung der Einstellzeit von Sauerstoffsensoren	99
7.5	Diskussion	100
8	Zusammenfassung	101
9	Ausblick	103
	Anhang	104
	Literaturverzeichnis	105