

Einfluss der Präparation auf die Sensitivität von Halbleiter-Gassensoren

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich 07

vorgelegt von
Cathrin Mucha
geb. in Lich / Hessen

Institut für Angewandte Physik
der Justus-Liebig-Universität Gießen

Oktober 2006

Dekan: Prof. Dr. Bernd Baumann
1. Berichterstatter: Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Herbert Over
Tag der mündlichen Prüfung: 08.12.2006

Summary

This work presents research in the field of semiconductor gas sensors. Their morphological and electrical properties are strongly affected by the different production parameters. The structure of the sensitive layer of the sensor with and without a core-shell-structure is discussed and grain diameters around 10 nm are implemented. In this way very sensitive gas sensors can be realised and consequently the environmental pollution by emission can be reduced by providing better monitoring and thus optimisation of combustion processes.

This work describes different compositions of the paste, methods of production and procedures of application of the paste (dropping and screen printing) on substrates. The paste “Wasser” (German for water) is a composite of water, ground tin oxide and glass frit. The paste “ESL” contains ground SnO₂ and glass frit and the viscosity for screen printing is adjusted with binder and thinner (company ESL). The paste “Alu” is mixed of ground tin oxide, water and aluminum oxide. The sol-gel-method is used to produce pastes with smaller grain sizes. Some are mixed with silicon oxide (cab-o-sil). Furthermore, pastes based on titanium oxide are studied. The used TiO₂-SiO₂ pastes showing a core-shell-structure are commercially available. The sensor’s morphological structure is stabilised by sintering. In addition commercial sensors based on tin oxide and wolfram oxide are studied. Some of them also show core-shell-structures.

The measurements of the sensors are performed in a gas mixing system to determine the influence of several parameters on the sensor’s conductivity. The scanned parameters are the working temperature, the type of the gas (carbon monoxide, hydrogen, ethyl alcohol) and the humidity. The morphology and chemical composition of samples are investigated with Scanning Electron Microscope (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM), Energy Dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray Diffraction (XRD) and Auger Electron Spectroscopy (AES). Additionally, nitrogen-physisorption and the titration are used and the thickness of the sensitive layer is measured.

This work provides a basis to develop a paste suitable for screen printing based on stable tiny tin oxide grains and framework material. A possibility is established for screen printing on substrates, in order to achieve a better reproducibility of the production parameters than with manual preparation, which strongly influences the final sensor properties. A new substrate is used which already provides contacts while still being flat enough for screen printing. The characteristics of the paste and the parameters of screen printing are adjusted.

By milling of SnO₂ in a perl mill the layer is more homogeneous and more amorphous. The use of a grinding beaker of zirconium oxide instead of steel reduces abrasion. Thereby, additional material does not enter the paste without control. This would represent a doping, which would influence the grain growth in addition to the sintering. The weight proportion of the framework

material should be limited due to tests with glass frit and Al_2O_3 . The variation of the sensors depending on additives and application method is measured.

Optical and electrical determination of self-prepared sensors and commercial sensors show, that tiny grains or coatings with medium-sized grains do not show a percolation effect. Particularly, it is shown that small grains accumulate on the framework material. The possibility of percolation of gas sensors is discussed in section 5.4.2.

The pearl mill used in this work does not permit to produce grains in the dimension of the debye length of about 10 nm. Thereby, a special sol-gel-method is used to reduce the grain diameter by a factor 10 to 7 nm after sintering.

The examination in the gas mixing system shows a huge influence of humidity on the base conductance and on the conductance with concurrent gas offering. Here, sensors based on tin oxide, titanium oxide, wolfram oxide and gallium oxide are measured, in parts with core-shell-structure. An overview of the measurements of the sensors and their production is found in section 5.6. Systems with core-shell-structure show an enhanced sensitivity on gas due to the additional adsorptions sites at the barrier layer. The models of gas interaction with SnO_2 , TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ are described in section 5.6.

Key words gas sensor, semiconductor, metal oxide, preparation, mill, screen printing, sol-gel, core-shell-structure, percolation, gas detection, SEM, TEM, EDX, XRD, AES

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Halbleitersensoren untersucht. Dabei werden die morphologischen und elektrischen Eigenschaften durch gezielte Anpassung der Präparationsparameter beeinflusst. Die Struktur der Sensorschicht, mit und ohne Kern-Schale-Struktur, wird untersucht und Korn-durchmesser im Bereich von 10 nm erreicht. Dadurch können besonders empfindliche Gassensoren realisiert werden, um somit die Umweltbelastung durch Emission und toxische Altlasten zu reduzieren.

Es werden die verschiedenen Zusammensetzungen, die Herstellungsmethoden und das Verfahren der Aufbringung der Paste (Aufträufeln und Siebdrucktechnik) auf Substrate beschrieben. Die Paste "Wasser" enthält Wasser und gemahlenes Zinndioxid sowie Glasfritte. Bei der Paste "ESL" ist gemahlenes SnO_2 und Glasfritte enthalten, die Viskosität für das Drucken wird mit zusätzlichem Binder und Verdüner (der Firma ESL) eingestellt. In der Paste "Alu" wird gemahlenes Zinndioxid, Wasser und Aluminiumoxid gemischt. In weiteren Untersuchungen werden Proben aus SnO_2 mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Diese werden teilweise mit Siliziumdioxid (cab-o-sil) gemischt. Des Weiteren werden Titandioxid-Proben untersucht. Als Kern-Schale-Struktur wird eine kommerzielle Mischung $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ eingesetzt. Anschließend wird die Schicht zur Stabilisierung der Morphologie getempert. Zusätzlich werden kommerzielle Sensoren auf Basis von Zinndioxid und Wolframoxid untersucht, diese weisen teilweise eine Kern-Schale-Struktur auf.

Die Sensoren werden in der Gasmischeranlage vermessen, um den Einfluss der Arbeitstemperatur und der Gase (Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Ethanol) sowie der Feuchte auf den Sensorleitwert zu untersuchen. Außerdem werden die Proben auf ihre Morphologie und chemische Zusammensetzung mittels Rasterelektronenmikroskop (REM), Transmissionmikroskop (TEM), Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgendiffraktometrie (XRD), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) untersucht. Des Weiteren wird die Stickstoff-Physisorption und die Titration angewendet sowie die Schichtdicken gemessen.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit bieten eine Grundlage für die Weiterentwicklung einer siebdruckfähigen Paste mit stabilen kleinen SnO_2 -Körnern und Gerüstmaterial. Es wurde eine Möglichkeit geschaffen Substrate zu bedrucken, um so eine bessere Reproduzierbarkeit als bei der manuellen Präparation zu erreichen. Dazu wird ein neues Substrat verwendet, welches bereits mit einer Kontaktierung versehen und das dennoch flach genug für den Druckvorgang ist. Die Eigenschaften der Paste und die Parameter des Druckers werden angepasst.

Durch Mahlen von SnO_2 in einer Perlmühle wird die Schicht homogener und amorpher. Durch den Einsatz eines Mahlbeckers aus Zirkonoxid statt aus Stahl kann der Abrieb reduziert werden, so dass kein zusätzliches Material unkontrolliert in die Paste gelangt. Dies würde eine Dotierung

darstellen, die zusätzlich zur Sinterung das Kornwachstum beeinflussen kann. Der Gewichtsanteil des Gerüstmaterials ist aufgrund von Versuchen mit der Glasfritte und des Al_2O_3 eingeschränkt. Die Streuung der Sensoren je nach Zusatz und Aufbringungsart wird untersucht.

Optische und elektrische Untersuchungen an Eigenpräparationen und kommerziell erhältlichen Sensoren haben ergeben, dass kleine Körner oder Ummantelungen mit mittelgroßen Körnern noch keinen messbaren Perkolationseffekt zeigen. Besonders die kleinen Körner lagern sich auf dem Trägergerüst an. Auf die Möglichkeit der Perkolation bei Gassensoren wird in Kap. 5.4.2 näher eingegangen.

Allein durch den Einsatz der hier verwendeten Mühle ist die Herstellung von Körnern in der Größenordnung der Debyeschen Abschirmlänge von 10 nm nicht möglich. Deshalb wird ein spezielles Sol-Gel-Verfahren angewendet, um den Korndurchmesser um den Faktor 10 auf 7 nm nach dem Tempern zu reduzieren.

Bei den Gasmischeruntersuchungen zeigt sich ein großer Einfluss der Feuchte auf den Grundleitwert der Sensoren und auf den Leitwert bei gleichzeitigem Angebot der Zielgase. Hierbei werden Sensoren auf Basis von Zinndioxid, Titandioxid, Wolframoxid und Galiumoxid untersucht, sie besitzen teilweise ein Kern-Schale-Struktur. Eine Übersicht über die Messgrößen der Sensoren und der Sensor-Herstellung ist im Kapitel 5.6 zu finden. Bei den Kern-Schale-Strukturen zeigt sich eine erhöhte Empfindlichkeit auf Zielgase aufgrund von zusätzlichen Adsorptionsplätzen an der Grenzfläche. Die Modelle für die Wechselwirkung von Gasen mit SnO_2 , TiO_2 und $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ sind in 5.6 näher erläutert.

Schlagworte Gassensor, Halbleiter, Metalloxid, Präparation, Mühle, Siebdruck, Sol-Gel, Kern-Schale-Struktur, Perkolation, Gasdetektion, REM, TEM, EDX, XRD, AES

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
1.1. Literaturverzeichnis Einleitung	15
2. Grundlagen	17
2.1. Halbleitersensoren	19
2.2. Ladungsträgerverteilung	20
2.3. Zinndioxid	28
2.4. Titandioxid und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	29
2.5. Physikalische und chemische Prozesse während der Herstellung	31
2.6. Korngrößenwachstum	43
2.7. Literaturverzeichnis Grundlagen	49
3. Experimentelles	57
3.1. Präparation	59
3.2. Gasmischanlage	68
3.3. Morphologie und chemische Zusammensetzung	69
3.4. Literaturverzeichnis Experimentelles	73
4. Ergebnisse	75
4.1. Drucken	77
4.2. Widerstandsänderung der Sensoren im Gasmischer	80
4.3. Morphologie und chemische Zusammensetzung	108
4.4. Literaturverzeichnis Ergebnisse	131
5. Diskussion	133
5.1. Einfluss der Mahlung auf Morphologie und Korngröße	134
5.2. Kern-Schale-Strukturen	134
5.3. Morphologie der Schichten abgeschätzt mit EDX- und AES-Messresultaten	139
5.4. Einfluss der Korngröße auf die Sensitivität	142
5.5. Aggregation kleiner Körner	147
5.6. Übersicht von möglichen Reaktionen an Sensorschichten	148
5.7. Literaturverzeichnis Diskussion	166

A. Superpositionsmodell des Leitwerts mit Mischterm	171
A.1. Leitwert G_{sensor}	173
A.2. Absolute Leitwertänderung $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G$	175
A.3. Relative Leitwertänderung $\Delta_{\text{rel, CH}_4} G$	175
A.4. Sensitivität $S_{\text{sensor, CH}_4}$	176
A.5. Vergleichbarkeit von $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G$, $\Delta_{\text{rel, CH}_4} G$ und $S_{\text{sensor, CH}_4}$ sowie $\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G$	177
A.6. Zahlenbeispiel	177
A.7. Berechnung der Sensitivität	179
Abbildungsverzeichnis	180
Tabellenverzeichnis	187
Danksagung	191

1. Einleitung

Gassensoren auf Basis nanokristalliner Metalloxidschichten sind für die Umweltanalyse von Bedeutung. Sie zeichnen sich durch eine hohe Empfindlichkeit auf eine Vielzahl von brennbaren und giftigen Gasen aus und sind zudem besonders klein, kostengünstig, dezentral und flexibel einsetzbar. Zur Überwachung von Verbrennungsvorgängen werden Gassensoren eingesetzt, wobei mittels anschließender Prozessoptimierung Brennstoff eingespart werden kann. Halbleitersensoren sind außerdem für die Früherkennung von Bränden geeignet. Die mögliche Emissionsreduzierung durch Früherkennung von Bränden stellt einen Beitrag zur Verringerung der Umweltbelastung dar [Sto04, Koh04]. Durch Erhitzung können toxisch belastete Stoffe entstehen, welche als kontaminierter Müll aufwendig entsorgt werden müssen. Durch Früherkennung von Schwelbränden können offene Brände erst gar nicht entstehen, vor allem bei Großbränden bilden sich giftige Schadstoffe wie zum Beispiel Kohlenmonoxid [Kel04]. Die Gasanalyse in Kraftwerken mit Halbleitersensoren kann über die damit verbesserte Prozesssteuerung zur Reduzierung von Schadstoffemission eingesetzt werden. Dies trägt aber auch zur Sicherheits-erhöhung durch Früherkennung eines Schwelbrands in Förderanlagen von Braunkohlekraftwerken bei. Die Gaszusammensetzung ist in Hinblick auf eine Korrelation mit Größen wie Verschmutzung, Verschlackung oder Korrosion interessant [Koh06]. Hierbei ist es erstrebenswert, die gesetzlichen Emissionsgrenzen weiter abzusenken. Die Herstellung von Sensoren gerade für geringe Gaskonzentrationen ist dafür notwendig.

Halbleiterschichten besitzen eine polykristalline poröse Struktur, deren Eigenschaften die Sensitivität und Stabilität des Sensors wesentlich beeinflussen. Die Leitfähigkeit nanokristalliner Metalloxidschichten wird durch reduzierende oder oxidierende Gase verändert, sie werden daher zur Gas-Detektion verwendet. Durch Untersuchung des Einflusses der Parameter des Präparationsvorgangs auf die Struktur der Schicht kann die Sensitivität eines Sensors optimiert werden.

Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines kommerziellen SnO_2 -Sensors und eines kommerziellen WO_3 -Sensors zeigen unterschiedliche Strukturen (Abb. 1.2 und 1.3).

Beim SnO_2 -Sensor in der Abbildung 1.2a wird das "Trägergerüst" aus isolierenden großen SiO_2 -Körnern von SnO_2 -Körnern mit ca. 20nm Durchmesser überzogen. Dadurch sind die SnO_2 -Körner praktisch in einer zweidimensionalen porösen Schicht angeordnet (Ummantelung des Trägergerüsts mit einer 2D-Schicht von Zinndioxid). Beim WO_3 -Sensor in der Abbildung 1.3a hingegen sind die Zwischenräume zwischen den großen Al_2O_3 -Körnern mit einer dreidimensionalen (versinterten) Anordnung von WO_3 -Körnern ausgefüllt (Mischung von Trägergerüst und Halbleiter in einer 3D-Struktur).

Für eine hohe Gasempfindlichkeit sind geringe Korngrößen vorteilhaft, hierbei spielt die Leitfähigkeitsvariation der Verarmungsschicht einzelner Kornübergänge die entscheidende Rolle. Dieser Effekt wurde eingehend experimentell [Yamazoe et al. [Xu91] und Jin et al. [Jim01]] und theoretisch [Lee, Wang und Carey [Wan95]] untersucht. Welcher der Übergänge — der

1. Einleitung

Hals- oder der Schottky-Übergang — angenommen wird, ist u.a. von der Korngröße abhängig. Die Gesamtleitfähigkeit eines Korns teilt sich auf in den gasmodulierten (sensitiven) Anteil der Verarmungsrandschicht an den Kornübergängen und dem nicht sensitiven Anteil des Kornvolumens. Je größer der Volumenanteil, desto geringer ist die Änderung des Gesamt Widerstandes des Korns. Bei Durchmessern von wenigen 10 nm kann durch die Ionosorption von Sauerstoff ein isolierendes Korn erzeugt werden. Bei Kornabmessungen im Nanometerbereich ist das gesamte Korn an Ladungsträgern verarmt. Sind nicht genügend leitfähige Körner vorhanden, so verhält sich das System bei kleinen Gaskonzentrationen wie ein Isolator, was zu einem Detektionslimit führt [Jin98, Li02]. Ist eine kritische Gaskonzentration (Perkolationsschwelle¹) überschritten, bilden sich Ketten leitender Körner zwischen den Elektroden. Die Chemisorption eines reduzierenden Gases (z.B. CO) bringt dann die einzelnen Körner in einen leitenden Zustand (statistische Adsorption). Dadurch ergibt sich ein sprunghafter Anstieg des Leitwerts, sobald Ketten leitender Körner zwischen den Elektroden auftreten (Perkolation) (Abb. 1.1).

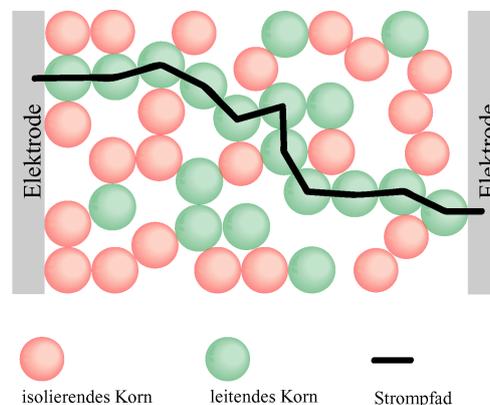


Abbildung 1.1.: Modellhafte Darstellung eines Strompfades, der sich innerhalb der Schicht bildet, er führt über die leitenden Körner.

Für die Gesamtlänge der Strompfade zwischen leitenden Körnern sind nun die Größe der SiO_2 -Körner und der Metalloxidkörner sowie deren Anteile im Gesamtvolumen entscheidend. Diese Parameter bestimmen somit die physikalischen Eigenschaften der Schicht wie die Empfindlichkeit des Sensors und die Perkolationsschwelle. Die Perkolationsschwelle ist abhängig von der Koordinationszahl (Anzahl der nächsten versinterten Nachbarn) und der Größe der umliegenden Körner und deren elektrischen Eigenschaften [Ulr01].

Hierbei wirkt sich nun der Unterschied zwischen den beiden oben beschriebenen Sensoren aus (SnO_2 in Abb. 1.2 und WO_3 in Abb. 1.3). Die eher zweidimensionale Struktur des SnO_2 (die Perkolationsschwelle liegt bei 50 % leitender Körner) besitzt andere physikalische Eigenschaften für eine Perkolation als die dreidimensionale Struktur (hier genügen 10 % leitender Körner, weil es im Dreidimensionalen mehr Leitungswege gibt) [Iva97]. Deshalb spielen bei der Präparation nicht nur der Anteil der einzelnen Substanzen eine Rolle, sondern auch deren Korngrößenverteilung und die Struktur der Schicht (Morphologie).

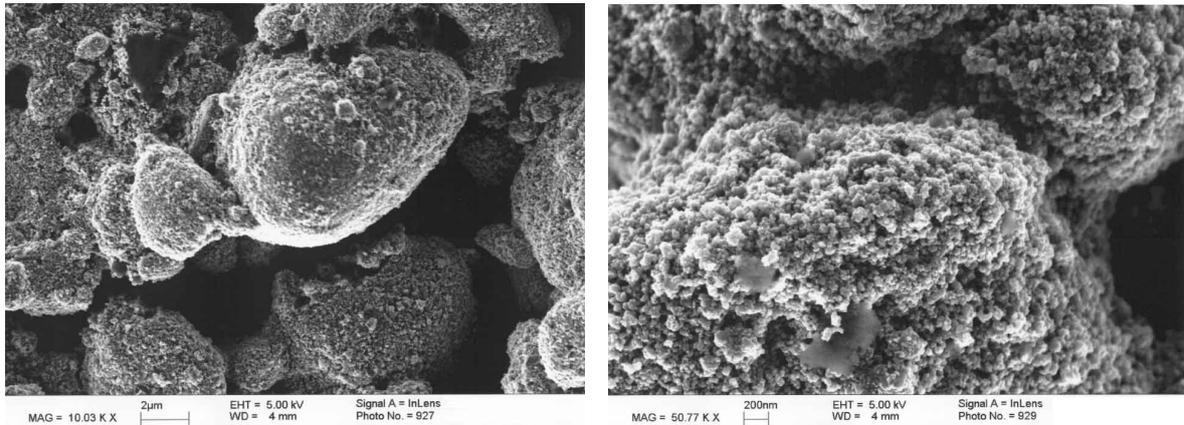
¹An der Perkolationsschwelle tritt ein Phasenübergang von einem isolierenden Zustand in einen leitenden Zustand (perkolierendes Material) auf.

Im Projekt wurden gezielt Sensoren in Dickschichttechnik mittels Siebdruck hergestellt, bei denen der Unterschied zwischen den 2D- und 3D-Systemen deutlich wurde und des Weiteren wurden die Sensitivität und Stabilität der Sensoren optimiert. Dazu wurde zunächst eine möglichst geringe Korngröße angestrebt, um isolierende Einzelkörner bei Abwesenheit des Zielgases zu erhalten. Da die Perkolationsschwelle in 3D-Systemen sehr gering ist, sollen möglichst 2D-Strukturen erzeugt werden. Dazu wurde das $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ -Mischungsverhältnis variiert.

Um eine reproduzierbare Schichtdicke zu realisieren, wurde die Siebdrucktechnik genutzt, da hiermit die Massenproduktion von Schichten einfach und kostengünstig ist [Gui02, Kaw00, Dié99]. Die Herstellung der Sensoren erfolgte komplett im Institut für Angewandte Physik an der Siebdruckmaschine S50 der Firma Ekra. Die Druckparameter wie Anpressdruck und Rakelgeschwindigkeit etc. wurden in Bezug auf die jeweilige Präparation optimiert. Dazu war es notwendig, ein geeignetes Substrat zu finden. Da die für die genannten Grundlagenuntersuchungen übliche "Aufschlammung" nicht druckbar ist, wurden zusätzlich Proben mit den für den Druck üblichen Zusätzen präpariert und geprüft, ob die angestrebten vorteilhaften Eigenschaften erhalten bleiben. Eine geringere Streuung des Sensors wurde durch Zusätze und Homogenisierung der Paste erreicht [Mon02, Hyo02, Shi02, Nir02].

In bisherigen Untersuchungen wurde für eine Sensorpräparation auf Basis von Zinndioxid das von der Firma Merck bezogene SnO_2 -Pulver verwendet und in einer Perlmühle (Dispermat LC der Firma VMA-Getzmann GmbH) gemahlen. Die gemahlene Körner besitzen im Mittel einen Durchmesser von ca. 70 nm und deren Durchmesser variiert von ca. 15 nm bis 360 nm. Die Korngrößenverteilung wurde optimiert, so dass die Korndurchmesser im Bereich von 10 nm liegen und wenig streuen. Bei solch kleinen Körnern ist eine erheblich erhöhte Nachweisempfindlichkeit, d.h. Sensitivität, der Sensoren zu erwarten.

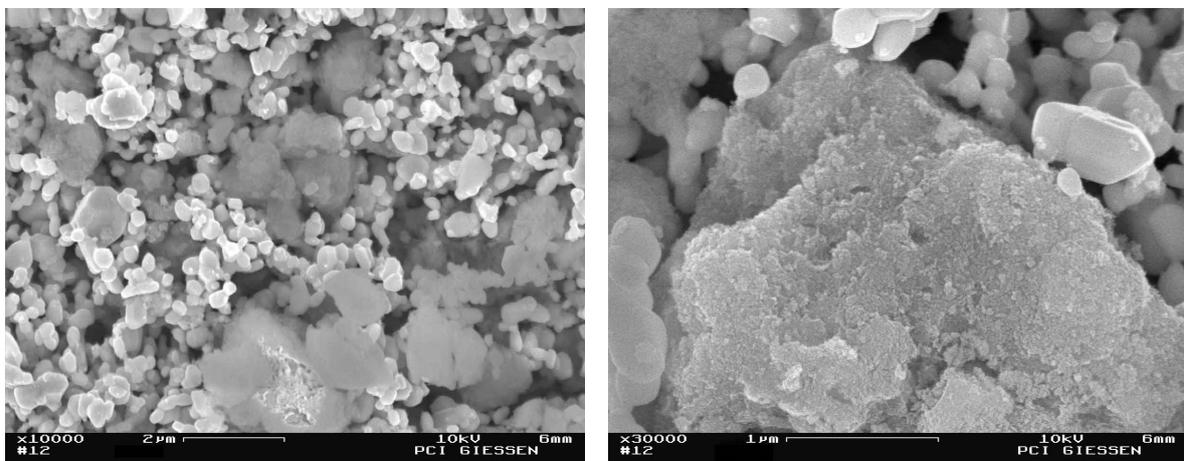
1. Einleitung



(a)

(b)

Abbildung 1.2.: REM-Aufnahme einer Probe aus SnO₂ und SiO₂. Sie zeigt ein großes SiO₂-Korn, das von kleinen SnO₂-Körner ummantelt ist (a). Es sind in (b) kleine SnO₂-Körner zu erkennen, die eine Oberfläche bilden (2D-Struktur). Vergrößerung: (a) ×10.030, (b) ×50.770



(a)

(b)

Abbildung 1.3.: REM-Aufnahme einer Probe aus WO₃ und Al₂O₃. Es sind in (a) Ansammlungen von WO₃- und Al₂O₃-Körnern zu sehen (3D-Struktur). In (b) wird ein großes Al₂O₃-Korn gezeigt. Vergrößerung: (a) ×10.000, (b) ×30.000

1.1. Literaturverzeichnis Einleitung

- [Dié99] A. Diéguez *et al.* Nanoparticle engineering for gas sensor optimisation: improved sol-gel fabricated nanocrystalline SnO₂ thick film gas sensor for NO₂ detection by calcination, catalytic metal introduction and grinding treatments. *Sensors and Actuators B* 60 (1999) 125.
- [Gui02] V. Guidi *et al.* Gas sensing through thick film technology. *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 72.
- [Hyo02] T. Hyodo *et al.* Preparation and gas-sensing properties of thermally stable mesoporous SnO₂. *Sensors and Actuators B* 83 (2002) 209.
- [Iva97] A. Ivashchenko *et al.* Dimensional effect on the electrical conductivity of polycrystalline SnO₂ thin films. *Thin Solid Films* 303 (1997) 292.
- [Jim01] I. Jiménez *et al.* Innovative method of pulverisation coating of prestabilized nanopowders for mass production of gas sensors. *Sensors and Actuators B* 78 (2001) 78.
- [Jin98] Z. Jin *et al.* Application of nano-crystalline porous tin oxide thin film for CO sensing. *Sensors and Actuators B* 52 (1998) 188.
- [Kaw00] A. Kawahara *et al.* Gas-sensing properties of semiconductor heterolayers fabricated by a slide-off transfer printing method. *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 17.
- [Kel04] J. Kelleter. Detection of smoldering fires in dust loaded areas by sensing of specific gas emissions. In *13. Internationale Konferenz über Automatische Brandentdeckung, AUBE '04*. Universität Duisburg-Essen, Germany, 2004.
- [Koh04] D. Kohl und A. Eberheim. Selective Recognition of Smoke from Spruce and Beech Wood by Gas Sensors. In *13. Internationale Konferenz über Automatische Brandentdeckung, AUBE '04*. Universität Duisburg-Essen, Germany, 2004.
- [Koh06] D. Kohl. BMBF-Projekt Komet. URL:<http://wwwiap.physik.uni-giessen.de/sensorik/gassensorik/pdf/komet650.pdf>, Stand: 14.07.2006. Unter abgeschlossene Projekte.
- [Li02] F. Li *et al.* One-step solid-state reaction synthesis and gas sensing property of tin oxide nanoparticles. *Sensors and Actuators B* 81 (2002) 165.
- [Mon02] P. Montmeat *et al.* The influence of a platinum membrane on the sensing properties of a tin dioxide thin film. *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 148.
- [Nir02] R. Niranjana *et al.* Ruthenium: tin oxide thin film as a highly selective hydrocarbon sensor. *Sensors and Actuators B* 82 (2002) 82.

- [Shi02] C.-H. Shim *et al.* Gas sensing characteristics of SnO₂ thin film fabricated by thermal oxidation of a Sn/Pt double layer. *Sensors and Actuators B* 81 (2002) 176.
- [Sto04] U. Storm *et al.* Fire Gas Detectors for Aircraft Application. In *13. Internationale Konferenz über Automatische Brandentdeckung, AUBE '04*. Universität Duisburg-Essen, Germany, 2004.
- [Ulr01] M. Ulrich, C.-D. Kohl und A. Bunde. Percolation model of a nanocrystalline gas sensitive layer. *Thin Solid Films* 391 (2001) 299.
- [Wan95] X. Wang, S. S. Yee und W. P. Carey. Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors. *Sensors and Actuators B* 25 (1995) 454.
- [Xu91] C. Xu *et al.* Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements. *Sensors and Actuators B* 3 (1991) 147.

2. Grundlagen

Contents

2.1. Halbleitergassensoren	19
2.2. Ladungsträgerverteilung	20
2.2.1. Kristallvolumen	20
2.2.2. Oberflächenzustände	21
2.2.3. Wechselwirkungen von Gasen mit der Sensorschicht - Sensorreaktionen	22
2.2.3.1. Ionosorption von Gasmolekülen	23
2.2.3.2. Oberflächenreaktionen der Gasmoleküle mit ionosorbiertem Sauerstoff	24
2.2.3.3. Oberflächenreaktionen mit Gittersauerstoff	24
2.2.4. Polykristalline Schichten und Korngrenzeffekte	25
2.3. Zinndioxid	28
2.4. Titandioxid und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	29
2.5. Physikalische und chemische Prozesse während der Herstellung	31
2.5.1. Oberflächenkräfte	33
2.5.2. Die elektrische Doppelschicht	36
2.5.3. Solvatationskraft (Hydratation)	41
2.5.4. Sterische Kraft	42
2.6. Korngrößenwachstum	43
2.6.1. Korngrößenwachstum während der Sol-Gel-Herstellung	44
2.6.2. Korngrößenwachstum während des Temperns	45
2.7. Literaturverzeichnis Grundlagen	49

Zu Beginn dieses Kapitels werden Halbleitergassensoren beschrieben. Es wird ein Überblick über Anwendungen von Metalloxidsensoren sowie deren elektrischen Eigenschaften insbesondere der Leitfähigkeit gegeben. Des Weiteren wird die Wechselwirkung zwischen Gasen und einer Sensorschicht erläutert. Da im Rahmen dieser Arbeit als Halbleitermaterial vor allem Zinndioxid und Titandioxid verwendet werden, wird auf deren chemische und physikalische Eigenschaften sowie deren Anwendungen im Speziellen näher eingegangen. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels befasst sich mit den verschiedenen Wechselwirkungen der Partikel während der Herstellung.

2. Grundlagen

Die Korngröße kann allerdings nicht nur während des Herstellungsprozesse, sondern auch bei der Sinterung anwachsen (Korngrößenwachstum). Dies beeinflusst die Morphologie der Schicht und damit die elektrischen Sensoreigenschaften.

2.1. Halbleitergassensoren

Wird ein Gassensor einem gasförmigen Stoff aus der Umgebung ausgesetzt, so reagiert er mit einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit oder Änderung der Elektronenaustrittsarbeit der gasempfindlichen Sensorschicht [Fle06]. Die Leitfähigkeit der sensitiven Schicht ändert sich reversibel aufgrund von Adsorptions- oder Reaktionsprozessen von Gasmolekülen auf der Sensoroberfläche. Als sensitive Schicht werden oftmals halbleitende Metalloxide eingesetzt. Typisch verwendete Metalloxide sind zum Beispiel SnO_2 , WO_3 , TiO_2 , Ga_2O_3 , ZnO . Ein Überblick über Materialien für oxidische Gassensoren findet sich in [Lam01]. Die Metalloxidschichten müssen im Betrieb auf Temperaturen zwischen $200\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt werden. Eine entsprechende Betriebstemperatur wird mittels Heizbahn auf dem Substrat eingestellt, einige Substrate besitzen zusätzlich einen Platindraht zum Auslesen der Temperatur. Das Substrat besteht aus einem isolierenden Material (Al_2O_3 oder SiO_2), darauf ist neben dem Heizwiderstand eine Elektrodenstruktur zum Auslesen des Sensorleitwerts aufgebracht. Die auf die Elektroden aufgetragenen sensitiven Schichten können sowohl Dickschichten (z. B. Suspensions-Schichten, Siebdruck-Schichten) als auch Dünnschichten (z. B. Sputter-Schichten, Aufdampf-Schichten) sein.

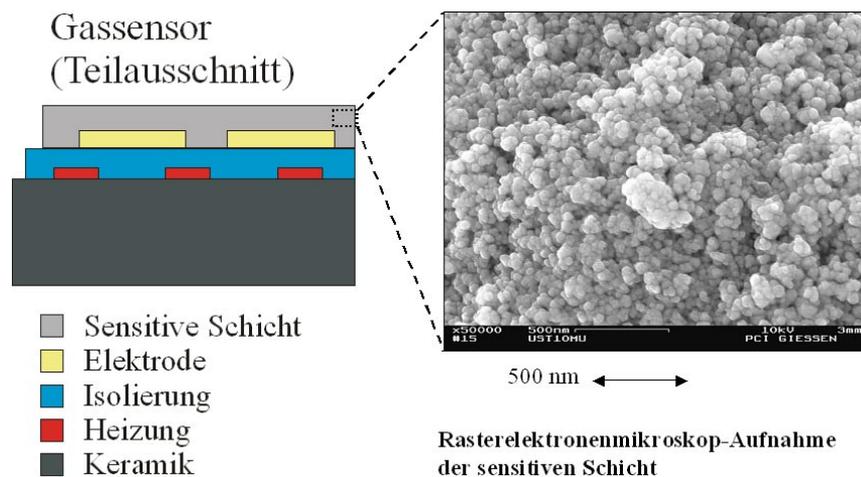


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung eines Gassensors. Links: Querschnitt; rechts: Draufsicht.

Die sensitiven Eigenschaften hängen stark von der Morphologie der Halbleiterschicht und diese wiederum von der Herstellung ab. Als Morphologie wird die Gesamtheit der geometrischen Eigenschaften bezeichnet, wie Oberflächenbeschaffenheit, Gesamtvolumen, Korngrößenverteilung und Versinterung. Typischerweise ist die sensitive Schicht ein polykristallines Material mit porösem, körnigem Aufbau, da diese einen stärkeren sensitiven Effekt aufweisen als monokristalline Materialien. Die Gesamtleitfähigkeit hängt von der Diffusion der Ladungsträger durch die poröse Schicht und von den einzelnen lokalen Korngrenzübergängen innerhalb der Schicht ab. Die Elektronen gelangen durch Pfade zwischen den einzelnen Körnern von der Oberfläche zu den Elektroden auf dem Substrat.

Die Sensitivität S eines Halbleiter-Gassensors ist definiert als das Verhältnis der Leitwerte G mit Gasangebot (G_{Gas}) und ohne Gasangebot (G_0), $S = G_{\text{Gas}}/G_0$. Halbleiter-Gassensoren sind

im Allgemeinen nicht selektiv auf ein Gas, sondern reagieren gleichzeitig auf mehrere Gase allerdings mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten. Die Selektivität wird durch Modifikation der Schichten (z. B. Material, Korngrößen, Schichtdicke, Additive, Deckschichten), des Substrats (z. B. Elektrodenmaterial, Elektrodenstruktur) und der Betriebsbedingungen (z. B. Betriebstemperatur, Elektrodenpotenzial) beeinflusst [Fle06].

2.2. Ladungsträgerverteilung

Die Ladungsträgerverteilung trägt maßgeblich zur Sensitivität des Gassensors bei. Sie bestimmt die Leitfähigkeit des Sensors. Bei der Ladungsträgerverteilung der sensitiven Schicht wird zunächst vom idealen Kristall ausgegangen. An der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Gasvolumen wird die Gitterperiodizität unterbrochen und damit die Bandstruktur des Festkörpers stark geändert. Dies trägt meist nur mit einem geringen Anteil zur Gesamtleitfähigkeit bei. Daher bestehen Gassensoren auf Basis von Metalloxiden oftmals nicht aus Einkristallen, sondern aus polykristallinen gesinterten Schichten, deren Leitfähigkeit sehr viel stärker vom adsorbierten Gas abhängt. Hierbei sind Effekte an den Korngrenzen entscheidend. Bei der Wechselwirkung zwischen adsorbierten Gasen und der Sensoroberfläche spielen vor allem die Physisorption, die Chemisorption und der Sauerstoffpartialdruck eine Rolle. Auf die verschiedenen Ladungsträgerverteilungen der Systeme wird nun im Einzelnen eingegangen.

2.2.1. Kristallvolumen

Die elektrische Leitfähigkeit σ des Kristallvolumens setzt sich zusammen aus der Summe der Leitfähigkeit der negativen Ladungsträger (n , Elektronen) im Leitungsband und der positiven Ladungsträger (p , Löcher) im Valenzband. Sie berechnet sich für die jeweiligen Ladungsträgertypen aus dem Produkt der Ladungsträgerdichten (n bzw. p), der Ladung q und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ [Mad89].

$$\sigma = n \cdot q_n \cdot \mu_n + p \cdot q_p \cdot \mu_p$$

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Halbleitermaterialien SnO_2 und TiO_2 gehören beide zu den n-Halbleitern. Aufgrund von Sauerstoff-Fehlstellen wirken die Valenzelektronen der Metallionen, die keinen Sauerstoffpartner besitzen, als Elektronendonatoren. Die Sauerstoff-Fehlstellen befinden sich dicht unter der Leitungsbandkante (Abb. 2.2). Bei höheren Temperaturen stellt sich schnell ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand zwischen der Sauerstoffkonzentration in der Umgebungsatmosphäre und im Kristallgitter ein. Insbesondere bei höheren Temperaturen dominiert die Ladungsträgerbeweglichkeit, die durch das Kristallgitter bestimmt wird [Koh01, Fle92]. Zum Beispiel sollte Zinndioxid über 280°C geheizt werden, darunter sind die Sauerstoff-Fehlstellen im Material quasi eingefroren. Das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts dauert hierbei sehr lange [Fle91, Koh89]. Zusätzliche Elektronenakzeptoren oder -donatoren können aber auch durch andere Gitterdefekte oder Verunreinigungen entstehen.

2.2.2. Oberflächenzustände

An der Oberfläche des Halbleiters wird die Periodizität des Gitters aufgehoben [Mad89]. Aus der Quantenmechanik folgt, dass dadurch lokalisierte, diskrete Energieniveaus existieren, die auch in der energetisch verbotenen Zone zwischen dem Leitungs- und Valenzband liegen können (Oberflächenzustände). Liegen diese lokalen Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke, können sie je nach Energieniveau als Elektronenakzeptoren oder -donatoren wirken. Die zusätzlichen Oberflächenladungen drängen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung die Ladungen im Gitter weiter ins Innere zurück, eine Raumladungszone unterhalb der Oberfläche entsteht (Abb. 2.2). Die Dicke der Raumladungszone ist abhängig von verschiedenen Faktoren wie von der Debye-Länge, der Dotierung, der angelegten Spannung, der Temperatur etc.

Im Bändermodell des Festkörpers verbiegen sich das Leitungs- und das Valenzband durch die zusätzlichen Zustände. Demzufolge ändern sich durch die Bandverbiegung auch die Barrierenhöhe und die Raumladungszone (Abb. 2.2). Die Bandverbiegung lässt sich durch Lösen der eindimensionalen Poisson-Gleichung $\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0}$ bestimmen [Mad89]. ϕ ist das Potenzial der Barriere. Die Ladungsträgerdichte ρ setzt sich aus den Dichten der Elektronen und Löchern sowie der ionisierten Donatoren und Akzeptoren zusammen. ϵ_r ist die relative Dielektrizitätskonstante des Materials und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Die Randbedingung, dass die Fermienergie auch an der Grenze konstant ist, muss erfüllt sein. Bei n-Halbleitern liegt die Fermienergie näher am Leitungsband und bei p-Halbleitern ist es umgekehrt.

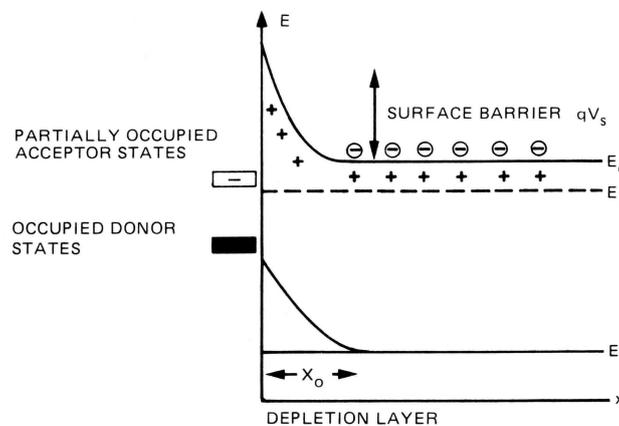


Abbildung 2.2.: Bandverbiegung durch Oberflächenzustände am Beispiel eines n-Halbleiters (aus: [Mad89]). Die Fermienergie wird mit E_F und das Valenzband mit E_V (valence band) bezeichnet. Die Bandverbiegung ist entlang der x-Achse in Richtung des Kristallvolumens (bulk) gezeichnet. Elektronen aus dem Leitungsband (E_C : conduction band) werden von den Oberflächenzuständen mit dem Potenzial qV_s eingefangen. Dies führt zu einer negativ geladenen Oberfläche mit positiven geladenen Gegenionen (Donatoren) nahe der Oberfläche; eine so genannte Doppelschicht mit einer Verarmungsrandschicht (depletion layer, Dicke x_0) entsteht.

2.2.3. Wechselwirkungen von Gasen mit der Sensorschicht - Sensorreaktionen

Adsorbiert ein oxidierendes (Akzeptor) Gas, z. B. Sauerstoff aus der Umgebungsluft oder NO_x , auf der sensitiven Schicht, vermindert sich die Oberflächenelektronendichte und damit der Leitwert des Sensors. Bei der Adsorption reduzierender Gase (Donator), z. B. CO , CH_4 oder H_2 , gibt das Adsorbat Elektronen an das Leitungsband ab, der Leitwert erhöht sich. Die Reaktion mit reduzierenden Gasen, d.h. der Ladungstransfer vom Adsorbat zur Sensorschicht, ist bei der Anwendung von Gassensoren häufiger als die Oxidation [Fle06].

Bei der Adsorption von Gasen werden zwei Vorgänge unterschieden, die **Physisorption** und die **Chemisorption**. Die Einteilung ist abhängig von der Stärke der Wechselwirkung. Bei der Physisorption liegt die Bindungsenergie zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche unter 0,5 eV pro Teilchen; liegt sie oberhalb dieser Grenze, so spricht man von Chemisorption. Die Chemisorption verläuft im Gegensatz zur Physisorption häufig nicht reversibel [Gro99, Mau06].

Bei chemischen Reaktionen von Teilchen mit Festkörperoberflächen ändert sich die freie Reaktionsenthalpie. Thermodynamisch erlaubte Adsorptionsprozesse tragen für die freie Reaktionsenthalpie ein negatives Vorzeichen, d.h. es muss gelten:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

dabei ist G die freie Reaktionsenthalpie nach Gibbs, H die Enthalpie, T die Temperatur und S die Entropie des Systems [Mau06]. Die Gibbsche Energie und nicht die potenzielle Energie bestimmt also den Verlauf einer Oberflächenreaktion [Och99].

Physisorption

Sie basiert auf der schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkung, daher ist die Bedeckungsrate der Oberfläche gerade bei niedrigen Temperaturen hoch. Die Adsorptionsenthalpien liegen zwischen 8 kJ/mol und 40 kJ/mol. Bei der Physisorption bleiben die adsorbierten Moleküle als solche erhalten und somit auch im Wesentlichen die Struktur und die elektronische Eigenschaft der Halbleiteroberfläche. Die elektrostatische Anziehung und die Abstoßung nach dem Pauli-Prinzip lassen sich durch das Lennard-Jones-Potenzial beschreiben [Mad89]. Die Physisorption kann einen Ausgangszustand (precursor) für eine nachfolgende Chemisorption darstellen. Die für diesen Prozess notwendige Energie kann zum Beispiel aus einer thermischen Aktivierung gewonnen werden. Daher findet bei niedrigen Temperaturen meistens keine Chemisorption, sondern nur Physisorption statt [Gro99, Mau06].

Chemisorption

Bei der Chemisorption gleicht die Stärke der Bindung mehr den chemischen Bindungskräften, die Adsorptionsenthalpien betragen zwischen 80 kJ/mol und 600 kJ/mol. Bei ionischen Halbleitern wie Metalloxiden kann ein Ladungstransfer zwischen Volumen und Adsorbat stattfinden. Dabei wird das Adsorbat ionisiert und der Ladungszustand ändert sich (Ionosorption). Die Chemisorption hängt von den chemischen Eigenschaften des Adsorbers und des Adsorbats ab, von

der Oberflächenstruktur der Sensoroberfläche und von den Konzentrationen der angebotenen Gase [Gro99, Mau06].

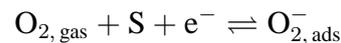
Der Einfluss auf die Bedeckungsrate durch Katalysatoren wurde hier noch nicht berücksichtigt. Auf die Adsorptionsisotherme (Henry, Langmuir, Freundlich) soll hier nicht weiter eingegangen werden (Ausführliches siehe [Hen94]).

Bei der Änderung der Sensorleitfähigkeit durch Wechselwirkung von Gasmolekülen auf der Metalloxidoberfläche können im Wesentlichen drei verschiedene Reaktionen unterschieden werden: Ionosorption von Gasmolekülen, Oberflächenreaktionen der Gasmoleküle mit ionosorbiertem Sauerstoff und Oberflächenreaktionen mit Gittersauerstoff [Koh89].

2.2.3.1. Ionosorption von Gasmolekülen

Bei der Ionosorption chemisorbieren die Gasmoleküle auf der Sensoroberfläche unter Beteiligung eines Ladungstransfers zwischen Molekül und Oberfläche. Dabei bilden sich Akzeptor- oder Donatorzustände.

Die Ionosorption eines Moleküls mit Akzeptorcharakter: Bei der Ionosorption von Sauerstoff fängt der Sauerstoff ein Elektron aus dem Leitungsband ein und wird ionisiert.



Hierbei stellt S eine leere Adsorptionsstelle dar, der Index $_{\text{ads}}$ steht für den adsorbierten Sauerstoff, der Index $_{\text{gas}}$ für das angebotene Gasmolekül und e^- ist das Elektron aus dem Leitungsband.

Bei Angebot von zum Beispiel Sauerstoff verursacht der chemisorbierte Sauerstoff eine Bandverbiegung von bis zu 1 eV. Voraussetzung ist eine hohe Elektronenaffinität des Gasmoleküls und damit ein Akzeptorniveau, das unterhalb der entsprechenden Zuständen des ionosorbierten Sauerstoffs liegt. Die Oberflächenbedeckung mit negativen Ladungen ist durch das Weisz-Limit zu 10^{12} cm^{-2} bis 10^{13} cm^{-2} begrenzt [Wei53]. Die Anzahl der Sauerstoffadsorbaten wird durch die Fermi-Statistik beschränkt, hierdurch existiert eine maximale Bandverbiegung. Der Sauerstoff wird nur so lange ionosorbiert (siehe 2.2.3), bis die Fermi-Energie des Kristallvolumens (engl. bulk) auf das Niveau der obersten besetzten Oberflächenakzeptoren abgesunken ist. Für die Ionosorption von Gasen mit tiefer liegenden Akzeptorniveaus folgt eine Absenkung des Fermi-Niveaus, die eine Reduzierung der Bedeckung mit ionosorbiertem Sauerstoff zur Folge hat und adsorbierter Sauerstoff wird nicht weiter ionisiert. Diesen Gleichgewichtszustand nennt man Fermi-level pinning [Mad89, Sha]. Typische Bedeckungen mit Adsorbaten bei Oxiden liegen im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-5} Monolagen (ML¹). Chemisorbierter Sauerstoff kann aus elektrostatischen Gründen eine Bedeckung von 10^{-3} ML nicht überschreiten [Koh89].

Die Ionosorption eines Moleküls mit Donatorcharakter: Elektronen werden in das Leitungsband injiziert und damit wird der Leitwert erhöht. Dies ist zum Beispiel bei der Reaktion mit atomarem Wasserstoff der Fall [Koh89].

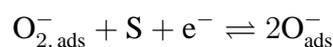
¹1 ML entspricht 1 Atom des Adsorbats pro Einheitszelle der Oberfläche des Substrats

Die ionosorbierten Moleküle reagieren häufig mit anderen adsorbierten Moleküle und/oder der Sensoroberfläche weiter. Viele organische Verbindungen adsorbieren dissoziativ unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms und Bildung einer Alkoxy-Gruppe. Eine Alkoxy-Gruppe ist eine funktionelle Gruppe, deren Alkylgruppe mit einem Sauerstoff verbunden ist (z. B. $-\text{OCH}_3$). So adsorbiert Methan als Methyl-Gruppe ($-\text{CH}_3$) auf einem Sauerstoffatom des Oberflächengitters. Ethanol dissoziiert unter Abspaltung des Wasserstoffatoms der Hydroxyl-Gruppe zu Acetaldehyd (partielle Oxidation zum Redoxpartner). Diese können durch Aufnahme von ionosorbiertem Sauerstoff oder Gittersauerstoff zu Wasser reagieren und der Leitwert erhöht sich. In beiden Fällen ist ein Kohlenstoffatom über ein Sauerstoffatom mit zum Beispiel einem Zinnatom verbunden. Aus Sicht der Moleküle (organische Verbindungen) ist die Oxidationszahl der Kohlenstoffatome entscheidend für die Reaktion.

Diese organische Verbindung kann komplett zu CO_2 und H_2O oxidieren oder es können auch oxidierbare Produkte entstehen, die keine Redoxpartner sind (z. B. CO , CH_4). Anschließend laufen je nach Adsorbat, Metalloxid, Oberflächenstruktur und Umgebungsbedingungen (z. B. Temperatur, Sauerstoffgehalt) unterschiedliche Reaktionsmechanismen ab. Für mehrstufige Reaktionsschritte ist die komplette Redoxbilanz ausschlaggebend [Fel05].

2.2.3.2. Oberflächenreaktionen der Gasmoleküle mit ionosorbiertem Sauerstoff

Gasmoleküle aus der Luft können ionosorbierten Sauerstoff auf der Sensoroberfläche aufnehmen und oxidiert werden, dabei kann während dieser Reaktion der ionosorbierte Sauerstoff verbraucht werden, d.h. zusammen mit dem angebotenen Gasmolekül von der Sensoroberfläche desorbieren. Der Verbrauch des ionosorbierten Sauerstoffs (Akzeptor) hat eine Leitwerterhöhung zur Folge. Die dabei entstehenden so genannten superoxidischen Sauerstoffarten $\text{O}_{2,\text{ads}}^-$ und O_{ads}^- und ebenso der in Abschnitt 2.2.3.1 erwähnte angebotene Sauerstoff an Stufenversetzungen der Kristalloberflächen werden als "elektrophile" Reaktionspartner klassifiziert [Koh03]. Der Sauerstoff kann wieder desorbieren und es stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand ein, der vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. Ionisierter Sauerstoff kann weitere Elektronen einfangen und dissoziiert:



Diese Reaktion findet vor allem bei Temperaturen oberhalb $150\text{ }^\circ\text{C}$ statt [Din01]. Bei der entgegengesetzten Reaktion assoziieren zwei Sauerstoffatome zu einem Sauerstoffmolekül. Diese Reaktion ist wahrscheinlicher, da O_{ads}^- als Reaktionspartner wesentlich reaktiver als $\text{O}_{2,\text{ads}}^-$ ist [Kru98]. Dabei ist die Nachlieferung des Sauerstoffs aus der Luft Voraussetzung für die Oberflächenreaktion der Gasmoleküle mit ionosorbiertem Sauerstoff, so dass sich nun ein dynamisches Gleichgewicht der Sauerstoffbedeckung einstellt [Koh89]. Die "elektrophilen" Reaktionspartner greifen bevorzugt $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindungen an und entnehmen dabei den Adsorbaten die Elektronen [Koh03].

2.2.3.3. Oberflächenreaktionen mit Gittersauerstoff

Reaktionen zwischen den Gasmolekülen und der Oberfläche können unter Beteiligung von Gittersauerstoff ablaufen, hierbei kann der Gittersauerstoff der Metalloxydoberfläche verbraucht

werden. Die Reaktionen laufen meistens in mehreren Schritten ab. Die O^{2-} -Ionen werden als "nukleophile" Reaktionspartner klassifiziert [Koh03], sie reagieren mit aktivierten Wasserstoff oder dehydrogenierten Hydriden und Kohlenwasserstoffen [Hab84]. Aktiviert meint hierbei eine Anregung der Bindungen und als eine mögliche Konsequenz die Ionisation, Dissoziation oder Bildung von Radikalen. Zum Beispiel kann Methan auf SnO_2 -Oberflächen aktiviert werden und CH_3 -Radikale bilden [Koh01].

Sauerstoffhaltige Gasmoleküle können an der Oberfläche reduziert werden und Sauerstoff wird in das Oberflächengitter eingelagert. Dieser Sauerstoff kann wiederum in das Kristallvolumen diffundieren und dort eine Fehlstelle auffüllen. Die als Donatoren wirkenden Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallvolumen können reduziert werden und eine Leitwerterhöhung tritt ein. Voraussetzung ist eine ausreichend hohe Temperatur, bei der die Fehlstellen nicht eingefroren sind [Kru98]. Von einer ausreichend langsamen Nachlieferung des Sauerstoffs kann ausgegangen werden [Koh89].

Die meisten Metalloxide folgen bei der Oxidation dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus. Bei diesem Mechanismus werden Gasmoleküle oxidiert, indem Gittersauerstoff der Oxidoberfläche verbraucht wird, diese Fehlstelle wird anschließend durch Sauerstoff aus der Gasphase wieder re-oxidiert [Kul02, Bat05].

2.2.4. Polykristalline Schichten und Korngrenzeffekte

Bei Temperaturen unter 500 °C können die adsorbierten Moleküle ionische Bindungen ausbilden und übertragen dadurch elektrische Ladung in die Körner der halbleitenden sensitiven Schicht [Och99]. Bei mittel-dotierten Materialien ($N < 10^{17}\text{ cm}^{-3}$) und bei Temperaturen ab der Raumtemperatur dominieren vor allem Diffusion und Driftprozesse durch thermoionische Emission über die Barrieren [Sha, Yan98]. Ein Sensor mit einer polykristallinen Schicht besteht aus verschieden stark versinterten Körnern. Die elektronische Leitfähigkeit der sensitiven Schicht setzt sich aus einem Anteil des Kornvolumens und einem Anteil der Korn-Korn-Grenze zusammen. Für diese polykristallinen Schichten und bei niedrigen Temperaturen wird die Sensorleitfähigkeit durch den Stromtransport über Schottky-Raumladungszonen an den Grenzen zwischen den Nachbarkörnern dominiert [Mad89].

Ein mit Donatoren dotiertes polykristallines Material enthält meistens Korngrenzen, diese werden mit im gestörten Kristallgitter gefangenen Elektronen beschrieben. Aufgrund dieser lokalen Ladungsdichte n_{t0} im Leitungsband entsteht eine Bandverbiegung und eine Potenzialbarriere der Höhe ϕ_{B0} .

$$\phi_{B0} = \frac{e^2 n_{t0}^2}{8\epsilon_r \epsilon_0 N_d}$$

Eine Raumladungszone, auch Verarmungsrandschicht genannt, mit der Dicke d entsteht (Abb. 2.3).

$$d = \frac{n_{t0}}{2N_d} = \sqrt{\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \phi_{B0}}{N_d e^2}}$$

Dabei ist ϵ_r ist die relative Dielektrizitätskonstante des Materials, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, N_d die Dichte der gefangenen Elektronen an der Grenze (im Gleichgewichtszu-

stand) und e die Elementarladung [Koh03].

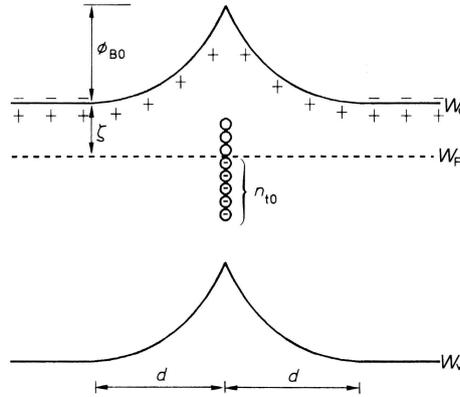


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung von Korngrenzen (siehe Doppel-Schottky-Kontakt in Abbildung 2.4c). W_C beschreibt das Leitungsband (conductance band), W_V das Valenzband und W_F die Fermieenergie. Im Gleichgewichtszustand ist der Bereich am Korn-Korn-Übergang an Elektronen verarmt, die Verarmungsschicht besitzt die Dicke d . Die Dichte der lokal gefangenen Elektronen an der Korngrenze n_{10} erzeugt eine symmetrische elektrostatische Energiebarriere der Höhe ϕ_{B0} (aus: [Koh03]).

Eine Berechnung einer solchen Schottky-Raumladungszone, bei Angebot von z. B. Sauerstoff, ergibt eine typische Dicke von 10 nm bis 100 nm [Koh89].

Wird nur eine geringe Messspannung angelegt, kann der Strom J über die Potenzialbarriere im einfachsten Fall als Schottky-Emission über die Barriere beschrieben werden.

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_{B0}}{k_B T}\right)$$

Hierbei ist A die Richardson-Konstante, T die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante und ϕ_{B0} die Potenzialbarriere [Koh03].

Die Dichte der lokal gefangenen Elektronen n_{10} wird von der Anzahl der adsorbierten Moleküle auf der Sensoroberfläche beeinflusst. Die Korrelation von n_{10} mit der adsorbierten Moleküldichte ist molekülspezifisch und ein sehr komplizierter Prozess, auf den hier nicht näher eingegangen wird. Die weiteren Details wurden von D. Kohl in [Koh01] ausführlich diskutiert.

Bei der Herstellung von Metalloxiden wird eine hohe Temperatur eingesetzt, um stabile Schichten zu erhalten. Während des Temperns sintern die Einzelkristallite zusammen. Das führt dazu, dass die Grenzflächen zwischen zwei sich berührenden Körnern größer werden (Korngrenzwachstum). Zur Bestimmung der lokalen Leitfähigkeit ist es nun zum einen wichtig wie groß der Versinterungsgrad der Körner ist und zum anderen welche Korngröße beim Korn-Korn-Übergang vorhanden ist [Ulr99]. Je kleiner die Körner, desto schneller sintern sie zu größeren Kristallit-Clustern zusammen. Es gilt $\frac{\delta\rho}{\delta t} \sim \frac{1}{r}$, wobei r die Korngröße darstellt und ρ die Dichte der Cluster [Sin06].

In Abbildung 2.4 ist eine schematische Darstellung von verschiedenen Partikel-Versinterungen gezeigt. In Abbildung 2.4a sind die Körner stark versintert, so dass die Regionen mit höherer

Ladungsträgerdichte n_b einen durchgehenden Kanal ausbilden, man spricht hierbei von einem offenen Kanal (bzw. Hals). In diesem Bereich im Korninneren (bulk) kann die Ladungsträgerdichte n_b als konstant angesehen werden, sie hängt somit nicht direkt vom Gasangebot an der Oberfläche ab. Hingegen variiert die Verarmungsrandschicht mit der Gaskonzentration. In Abbildung 2.4b sind die Körner schwach versintert, die Regionen mit der Ladungsträgerdichte n_b sind durch Verarmungszonen mit einer Ladungsträgerdichte n_d von einander getrennt ($n_d \ll n_b$). Dadurch entsteht eine Verbindung mit hohem Widerstand (geschlossener Kanal). Bei Körnern mit losem Kontakt (Abb. 2.4c) führt die Bandverbiegung zur Ausbildung eines Doppel-Schottky-Kontakts, wobei die Ladungsträger die Barriere meistens über thermoionische Emission überwinden [Ulr03]. Die Barriere wird von der Gesamtdicke der jeweiligen Verarmungszonen bestimmt. Diese ist von der Oberflächenbedeckung mit Gasmolekülen (z. B. ionisierter Sauerstoff) abhängig.

Der Grenzfall kleiner Korndurchmesser und deren Einfluss auf die Leitfähigkeit wird im Kapitel "Diskussion", 5.4.1, ausführlich beschrieben.

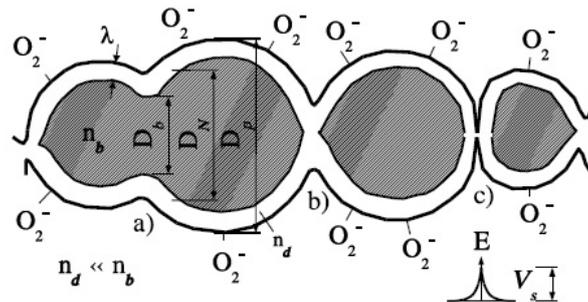


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung von verschiedenen Partikel-Versinterungen (aus: [Ulr03]). a) offener Kanal, b) geschlossener Kanal, c) Doppel-Schottky-Kontakt (Abb. 2.3)

Die oben genannten Korngrenzeffekte spielen vor allem bei der Leitwertänderung von den polykristallinen Materialien SnO_2 , ZnO und WO_3 eine Rolle. Bei mit Metall dotierten Metalloxiden hingegen tragen nicht nur die Korngrenzeffekte zur Leitwertänderung bei. Die Leitwertänderung bei Gasangebot von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff kann durch partielle Oxidation des Gases auf der aktiven Metall-Ablagerung gesteigert werden. Anschließend findet ein Spillover-Prozess des Wasserstoffs zum Halbleitersubstrat statt. Die Katalysatoraktivität hängt von seinem Oxidationszustand ab. Zum Beispiel verhindert Palladiumoxid den Spillover-Prozess des Wasserstoffs durch Oxidation des Adsorbats [Koh01]. Man kann von einer endlichen Anzahl freier Oberflächenplätze, an denen Sauerstoffatome oder z. B. Hydroxyl-Gruppen chemisorbiert werden können, ausgehen. Dies führt nach einiger Zeit zur Absättigung der freien Oberflächenplätze und die Sensorempfindlichkeit nimmt dadurch ab. Man kann diesem Effekt entgegenwirken, indem man direkt vor der Messung die Sensorschicht ausheizt und damit desorbieren die Adsorbate [Ulr99, Rüh01].

Bei Materialien wie Ga_2O_3 wird die Änderung der Leitfähigkeit vor allem durch Hoppingprozesse beeinflusst. Das Elektron kann in einen energetisch tieferen Zustand "hüpfen". Es gibt dabei einen Teil seiner Energie über Phononen ab und nimmt am Transport teil (inelastische Streu-

ung). Da beim Hoppingprozess die Bandverbiegung durch die Körner keine Rolle spielt, ändert sich die Leitfähigkeit bei Anwesenheit reduzierender Gase weniger als bei den Korngrenzefekten. Diese Materialien besitzen zwar eine große Langzeitstabilität, d.h. geringe Rausch- und Drifteffekte, aber die Ansprechempfindlichkeit auf reduzierende Gase ist geringer als bei den erstgenannten Materialien wie SnO_2 [Sch99, Kru98].

Die Betriebstemperatur des Sensors ist entscheidend für die unterschiedlichen Mechanismen bei der Reaktion von Gasen mit der Sensoroberfläche. Eine Übersicht über die dominierenden Effekte bei unterschiedlichen Temperaturen ist von M. Fleischer in [Fle06] zusammengestellt. Bei tiefen Temperaturen um die 300 °C findet vor allem eine Chemisorption der Gase auf der Sensoroberfläche statt. Bei sehr hohen Temperaturen um die 1000 °C entstehen Volumendefekte. Bei mittleren Temperaturen dominieren die Oberflächendefekte. Der Sauerstoffaustausch aus dem Gitter ist hierbei kinetisch gehemmt und oberflächennahe Sauerstoff-Leerstellen werden bei Angebot reduzierender Gase gebildet. Der Mars-van-Krevelen-Mechanismus findet statt (siehe Abschnitt 2.2.3.3).

2.3. Zinndioxid

Das für Gassensoren am häufigsten eingesetzte Material ist SnO_2 [Koh01, Koh03], es ist ausführlich untersucht worden [Koh89, Bat05]. Zinndioxid wird als ionischer Halbleiter bezeichnet [Koh89] und besitzt einen großen Bandabstand von $3,6\text{ eV}$ [Dun03]. Dieser Bandabstand ist u.a. abhängig von der Partikelgröße [Lee04], vom Versinterungsgrad [Dun03] und vom Sauerstoffpartialdruck [Maf04]. SnO_2 ist ein n-Halbleiter mit Rutil-Kristallstruktur [Bat05]. Die Oberflächenstruktur ist komplex, meistens ist SnO_2 (110) verwendet und untersucht worden, es hat im Vergleich zu anderen Kristallstrukturen des Zinndioxids die niedrigste Oberflächenenergie [Bat05].

Ist ein reines n-leitendes Material (mit einem Metallion, das nicht weiter oxidiert werden kann) exakt stöchiometrisch, so kann kein Sauerstoff chemisorbieren. Jedoch ist bei einem Sauerstoffdefizit eine Chemisorption möglich, so lange bis die Stöchiometrie wieder hergestellt ist oder generell bis die Ladung, gemittelt über die Dicke der Raumladungszone, ausgeglichen ist [Bon87]. Im Gegensatz zu p-leitenden Materialien, verbleibt bei n-leitenden Oxiden die Konzentration der Sauerstoffionen auf der Oberflächen um einige Größenordnungen niedriger als die Konzentration des Gittersauerstoffs in der obersten Oberflächenschicht [Koh01]. Bei der Änderung des Leitwerts durch Gasangebot spielen vor allem die Sauerstoff-Fehlstellen und die Korn-Korn-Übergänge eine Rolle [Koh89]. Sauerstoff-Fehlstellen können ins Kristallinnere wandern, eingelagert und als Donatoren aktiv werden (siehe Abschnitt 2.2.3.3). Zum Beispiel Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid entfernen den Gittersauerstoff von der Oberfläche [Koh89]. Eine Beschreibung der Gasreaktionen auf einer Zinndioxidoberfläche findet sich im Kapitel "Diskussion", Abschnitt 5.6, in der Übersichtstabelle 5.11.

Zinndioxid wird in vielen Bereichen verwendet, da ein solcher Sensor eine hohe Sensitivität und eine kurze Reaktionszeit besitzt. Wegen der mäßigen Betriebstemperatur ist der Energieverbrauch relativ gering. Er kann zum Beispiel bei Angebot von Kohlenmonoxid bereits bei einer Temperatur von 300 °C bis 400 °C betrieben werden. Bereits eine Temperatur von 250 °C reicht

bei SnO_2 aus, damit sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoffgehalt der Luft und den Fehlstellen im Kristallvolumen einstellt [Kru98].

Der Zinndioxid-Gassensor wird zum Beispiel als Brandmelder und Luftgütesensor eingesetzt, vor allem seine Stabilität in Langzeiteinsätzen hat sich bewährt. Die Variationsmöglichkeiten bei Zinndioxid durch Dotierungen und Präparation sind erheblich, das Material wird auch als Katalysator in Oxidationsprozessen verwendet. Zinndioxid wird als transparent leitendes Oxid (TCO) als Elektrodenmaterial in Solarzellen, Licht emittierende Dioden, Flachbildschirmen, Feldeffekttransistoren und in anderen optoelektronischen Anwendungen eingesetzt [Bat05].

2.4. Titandioxid und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

An Titandioxid wird in vielen Bereichen geforscht und es wird wegen seiner besonderen optischen und chemischen Eigenschaften in der Katalyse, Photokatalyse, Photolumineszenz, nichtlinearen Optik, als Sensor für Gase und Feuchte u.a. eingesetzt [Zha06].

Zum Beispiel wird Titandioxid als Pigment in Farben beigemischt. Titanweiß hat die höchste Deckkraft aller Weißpigmente und ein hervorragendes Aufhellungsvermögen [wTi06].

Titandioxid wird zum photokatalytischen Abbau von Schadstoffen genutzt [Sak04, Chi00]. Die photokatalytische Aktivität wurde dabei mittels Edelmetallen an der Oberfläche gesteigert [Sak04].

Ferner wird Titandioxid als Sauerstoffsensoren eingesetzt [Gao00, Fer03]. Darüber hinaus wird es als Alkoholsensoren [Tel06] und bei Gasen wie Kohlenmonoxid [Fer01, Ben06, Rui05, Tra00] oder Stickstoffdioxid verwendet [Sbe00]. Die Sensitivität kann durch Zugabe von Additiven gesteigert werden [Rui05, Sbe00, Com01]. In einer Studie [Egd86] wird das ultraviolette Photoemissionspektrum von TiO_2 (110) und SnO_2 (110) verglichen. Durch den Beschuss von Argon-Ionen werden Sauerstoff-Fehlstellen erzeugt, wodurch neue Oberflächenzustände in der oberen Kristallbandlücke des TiO_2 entstehen, dies ist nicht bei SnO_2 zu beobachten, hier wirken die entstandenen Sauerstoff-Fehlstellen nicht als Donatoren [Koh01, Bat05, Egd86].

Titandioxid tritt in verschiedenen Kristallstrukturen auf: Rutil, Anatas und Brookit. Rutil besitzt eine tetragonale Kristallstruktur und ist thermodynamisch die stabilste Kristallstruktur von Titandioxid bei hohen Temperaturen. Anatas ist ebenfalls tetragonal und Brookit ist orthorhombisch. Beide sind bei niedrigen Temperaturen kinetisch stabil, ihre Metastabilität ist stark von der Herstellungsmethode abhängig. Die am häufigsten verwendeten Modifikationen sind Rutil und Anatas [wTi06, Wei06b, Rui04, Lee04]. Die Phasenumwandlung von Anatas in Rutil zu verstehen und zu kontrollieren ist wichtig und zugleich schwierig, da die Umwandlung von der Herstellungsmethode abhängt [Zha06]. Zhang et al. [Zha06] und Lee et al. [Lee04] nehmen an, dass die Phasentransformation von TiO_2 bei den Grenzflächen unter den Anatas-Partikeln der agglomerierten Titandioxidpartikeln startet, die Partikel wachsen anschließend zusammen und damit nimmt während der Phasentransformation die Partikelgröße zu [Zha06, Lee04]. Die Phasenumwandlung zu Rutil beginnt ab ca. 550°C und ist bei ca. 750°C abgeschlossen, dies ist aber im größten Maße von vielen Parametern wie der Herstellungsmethode, Temperatur, Partikelgröße, Oberflächeneigenschaften, Additive und Poren abhängig [Lee04, Zha06, Gao00, Wei06b, Rui04, Bho95, Mil94].

Die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil kann zum Beispiel durch Zugabe von Edelmetallen wie Gold und Blei beeinflusst werden, ohne die Partikelgröße zu ändern. So wandelt sich Anatas bei 800 °C bei den oben genannten Metallen Au und Pb nicht zu 100 % in Rutil um, bei den in [Rui05] ebenfalls verwendeten Additiven Ag, Pt, Cu, Co findet eine Phasenumwandlung statt. Ferroni et al. [Fer01, Tra00] verwenden die Elemente Niob und Tantal zur Stabilisierung während der Phasenumwandlung und demnach zur Verhinderung des Kornwachstums. Miller et al. [Mil94] beschreiben, wie ein Zusatz von 5 mol% Silizium die Phasentransformation zu höheren Temperaturen hin verschieben kann.

Die elektrischen Eigenschaften der Kristallformen Anatas und Rutil werden in der Literatur kontrovers diskutiert [Wei06b]. So finden sich unterschiedliche Ergebnisse zum Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit von Anatas und Rutil. Ruiz et al. [Rui04] untersuchen vier verschieden hergestellte TiO₂-Materialien auf deren Kristallform und Sensitivität bei CO-Gasangebot. Dort weisen die Signale aller vier Sensortypen bei Angebot von Kohlenmonoxid in die gleiche Richtung, das Widerstandsverhältnis $R_{\text{air}}/R_{\text{CO}}$ ist größer eins, demnach verhalten sich alle vier Sensoren wie n-leitendes Material. XRD-Untersuchungen zeigen den prozentualen Anteil von Rutil in Abhängigkeit der Sintertemperatur; je nach Herstellung variiert der Rutilanteil der vier Sensortypen zwischen 0 % und 100 %. Die Materialien aus Anatas und auch aus Rutil sind n-leitend. Weibel et al. [Wei06b] unterscheiden beim elektrischen Verhalten von Rutil zwischen niedrigem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$, bei dem Rutil n-leitend ist, und hohem Sauerstoffpartialdruck, bei diesem zeigt Rutil vielmehr ein p-leitendes Verhalten. Lee et al. [Lee04] berichten, dass Anatas viele Hydroxyl-Gruppen besitzt und leicht Protonen abgibt, also p-leitendes Verhalten zeigt. Hingegen zeigt sich ein n-leitendes Verhalten von Anatas in [Tel06, Ben06, Sun06]. Teleki et al. [Tel06] bieten die Gase Isopren, Aceton und Ethanol an, hier zeigt sich ein n-leitendes Verhalten von Anatas und p-leitendes Verhalten von Rutil. Sun et al. [Sun06] beobachten n-leitende Eigenschaften von Anatas bei Angebot von verschiedenen Alkoholen. Benkstein et al. [Ben06] untersuchen das elektrische Verhalten von Anatas bei Einfluss der Gase Methanol und Kohlenmonoxid, die Anatas verhält sich auch hier wie ein n-leitendes Material. Zusammenfassend liegt bei Anatas oftmals ein n-leitendes und bei Rutil ein p-leitendes Verhalten vor.

Wird Titandioxid mit Siliziumdioxid kombiniert, können Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden, die nicht nur die jeweiligen Vorteile (TiO₂: Halbleiter und Katalysator; SiO₂: hohe thermische Stabilität und mechanische Festigkeit [Pab04]) zeigen, sondern man erweitert aufgrund der Grenzflächenwechselwirkungen von Titandioxid und Siliziumdioxid die Anwendungsmöglichkeiten [Gao99]. Der Grad der Wechselwirkung zwischen den beiden genannten Oxiden, d.h. die Dispersion bzw. die Homogenität von SiO₂ und TiO₂, hängt stark von der Präparationsmethode und den Synthesebedingungen ab. Sogar die Oberflächenanreicherung von Ti oder eben Si auf TiO₂-SiO₂-Strukturen ist abhängig von der Präparation und der chemischen Zusammensetzung. Generell zeigt sich die Tendenz, dass bei Ti-reichen Strukturen meistens Silizium auf der Oberfläche zu finden ist [Gao99]. Die Beschreibung der verschiedenen Morphologien der Mischoxide findet sich im Kapitel "Diskussion", Abschnitt 5.2.

Gemische aus TiO₂ und SiO₂ können wie das reine TiO₂ in vielen verschiedenen Bereichen (siehe Beginn 2.4) eingesetzt werden. Hierbei treten unterschiedliche Eigenschaften aufgrund der Variationen von Strukturen, einphasig oder mehrphasig, auf. TiO₂-SiO₂ kann als Beschichtung für selbstreinigende Glas-Oberflächen eingesetzt werden [Degd, Try00, Nak06], als UV-Filter

[Degb, Degc], als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie oder als Zusatz in Tonern [Degc, Dega]. Als weiteres Beispiel sind Sonnenschutzmittel zu nennen, in denen das $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ aufgrund der hohen Reflexion, Streuung und Adsorption der schädlichen UV-Strahlung sowie der niedrigen photokatalytischen Aktivität durch die Hülle eingesetzt wird [Degb].

Dutoit et al. [Dut95, Referenzen 1-19] geben einen ausführlichen Überblick über die verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten von Mischoxiden aus TiO_2 und SiO_2 : Flammenhydrolyse [Gre83, Hun92], Zeolith-Produktion, Imprägnierung, Ausfällung und Sol-Gel-Methoden [Gao99].

Auf die Wechselwirkung von TiO_2 und SiO_2 mit verschiedenen Gasen wird im Kapitel "Diskussion", Abschnitt 5.6, in der Übersichtstabelle 5.10 näher eingegangen.

2.5. Physikalische und chemische Prozesse während der Herstellung

Während des Zusammenfügens eines Festkörpers und einer Flüssigkeit treten verschiedene physikalische und chemische Prozesse auf, die in den meisten Fällen zu einer Agglomeration der Partikel führen. Dies stellt den relevanten Effekt zwischen den Partikeln während der Herstellung dar. Die sensitive Schicht wird aus einer Dispersion verschiedener Materialien hergestellt, die anschließend zur Stabilisierung getempert wird. Als Basismaterial wird das Halbleitermaterial mit einer Flüssigkeit vermischt. Je nach Herstellungsprozess liegt das in dieser Arbeit verwendete Halbleitermaterial (Metalloxid) bereits in Pulverform vor oder es wird im Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Da für die Gassensorik besonders kleine Partikel mit nur wenigen Nanometern Durchmesser geeignet sind (siehe 5.4), ist es erstrebenswert, die Agglomeration beeinflussen zu können. Die Wechselwirkung zwischen Partikeln in Flüssigkeiten wird von der elektrischen Doppelschicht (abstoßende Kräfte, stabiles System) einerseits und von der Oberfläche der Partikel (anziehende Kräfte, Aggregation) andererseits maßgeblich bestimmt. Im folgenden Abschnitt werden diese Kräfte beschrieben und mögliche Parameter genannt, um die Agglomeration experimentell zu steuern. Die Schicht wird anschließend gesintert, um eine morphologische und damit auch eine elektrische Stabilisierung zu erreichen. Ebenso wie bei der Agglomeration ist es während der Sinterung erstrebenswert eine kleine Korngröße beizubehalten. Hierbei spielen Faktoren wie Temperdauer und Tempertemperatur die entscheidenden Rollen, wie im Abschnitt 2.6.2 beschrieben wird.

Agglomeration Feste Partikel in einer wässrigen Lösung wechselwirken miteinander, dies kann zu einem Wachstum der Ausgangspartikel (Keimbildung) führen. Diese Partikel wachsen weiter (aggregieren bzw. "verklumpen"), und große so genannte Agglomerate² entstehen. Dieses

²Agglomerat: Gruppe von Partikeln, die von relativ schwachen Kräften zusammengehalten werden, inklusive der Van-der-Waals-Kräfte, elektrostatischen Kräfte und Oberflächenspannung [ISO]; stark gebundene Aggregate [McN97]; Gruppe von stark verbundene Partikel, die nicht einfach durch mechanische Mittel wieder dispergiert werden kann [Gro05]; Notiz 1 [BSI05]: Es wird vorgeschlagen beim Verwenden des Begriffs Agglomerate nä-

2. Grundlagen

System aus einem homogenen Dispergiermedium und einem darin fein dispergierten Stoff wird Kolloid-System³ genannt. Die beiden Komponenten können hierbei in einem festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand vorliegen.

Es ist allgemein akzeptiert, dass die Stabilität von Kolloiden in den meisten Fällen auf die sehr langsamen Aggregationsprozesse^{4,5} zurückzuführen ist. Wichtige Größen sind die Kollisionsfrequenz (Theorie nach Smoluchowski [Smo06b, Smo06a, Smo16]) und der Kollisionswirkungsgrad (Theorie nach Fuchs [Fuc34]). Der Hauptgrund für eine solch langsame Aggregation ist die hohe elektrostatische Energiebarriere. Diese Theorien ermöglichen die Berechnung der Aggregationsrate, falls die Wechselwirkungsenergie bekannt ist. Die Wechselwirkungsenergie ist eine Funktion des Abstandes zwischen separierten Partikeln, und sie setzt sich u.a. zusammen aus der kurzreichweitigen Abstoßung und der elektrostatischen Abstoßung. Die kurzreichweitige Abstoßung wird üblicherweise mit dem Lennard-Jones-Potenzial (Van-der-Waals-Kräfte) angenähert. Die elektrostatische Abstoßung wurde von Derjaguin und Landau (1941), Verwey und Overbeek (1948) beschrieben. Nach ihnen wurde die gesamte Theorie der Wechselwirkungsenergien in einem fest/flüssig System, die DLVO-Theorie, benannt. Am gebräuchlichsten für die elektrostatische Wechselwirkung ist gegenwärtig die Oberflächenkomplexierungs-Theorie (engl. Surface Complexation Model, SCM) [Kal00, Kal02]. Sie ist abhängig von der Stöchiometrie der Oberflächenreaktionen.

Die beiden kontinuierlichen Theorien der Van-der-Waals- und der elektrostatischen Doppelschicht (DLVO-Theorie) können nicht mehr angewendet werden, sobald Partikel oder zwei Oberflächen sich weniger als einige Nanometer annähern. Bei solch geringen Abständen, in der Größenordnung von Molekülen, bestimmen die diskreten Eigenschaften der Moleküle die Wechselwirkungen. Diese zusätzlichen, nicht DLVO-Kräfte, können gleichbleibende repulsive oder gleichbleibende attraktive oder mit dem Abstand oszillierende Kräfte sein. Bei Oberflächen in flüssigen Medien treten vor allem noch zwei weitere Hauptkräfte, die Solvatationskraft (Hydratation) und die sterische Kraft, auf. Die vier Hauptkräfte zwischen Oberflächen in Flüssigkeiten (Van-der-Waals- 2.5.1, elektrostatische 2.5.2, Solvatations- 2.5.3 und Sterische Kräfte 2.5.4) treten gleichzeitig auf, je nach System überwiegen meist zwei Kräfte. So treten die Van-der-Waals-Kraft und die Solvatationskraft bei molekularen Abständen beide auf, und sie sind streng

her zu spezifizieren, ob die Bindung stark (wo Elemente für die Separation chemische und auch physikalische Mittel benötigen) oder schwach (wo lediglich physikalische Mittel benötigt werden) ist.; Notiz 2 [BSI05]: Die Aufmerksamkeit soll auf die inkonsistenten Definitionen des Begriffs gerichtet werden, dies zeigt den unterschiedlichen Gebrauch dieses Begriffs im industriellen Kontext.

³Kolloid: Substanz, die aus Partikeln in einem flüssigen Dispergiermedium besteht, wobei die Partikel nicht größer als 1 μm sind [BSI93].

⁴Aggregat: heterogene Partikel in denen verschiedene Komponenten, die nicht einfach auseinander zu brechen sind [ISO]; <aus Katalyse> Sammlung von Primärpartikeln (Definition nach [ISO]), die ein identifizierbare gemeinsame Eigenschaften besitzen, z. B. chemische Beschaffenheit der aggregierten Primärpartikel, Oberflächenstruktur von Aggregaten, Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischer Separation durch Mahlen (nach [McN97] angepasst von [Gro05]); Schwach assoziierte Gruppen von Partikeln, die durch mechanische Mittel wieder dispergiert werden können [Gro05]; Notiz 1 [BSI05]: Die Aufmerksamkeit soll auf die inkonsistenten Definitionen des Begriffs gerichtet werden, dies zeigt den unterschiedlichen Gebrauch dieses Begriffs im industriellen Kontext.

⁵Aggregation: orthokinetisch [McN97]: hervorgerufen durch hydrodynamische Bewegung, wie Rühren, Sedimentation oder Konvektion; perikinetisch [McN97]: hervorgerufen von Brown'scher Bewegung

genommen nicht additiv [Isr92].

In der Aggregationskinetik spielt die Assoziation der Gegenionen die wesentliche Rolle. Diese Folgerung wird durch die experimentellen Ergebnisse von gemischten Elektrolytsystemen gestützt, dort bestimmt die Aktivität der Gegenionen die Aggregationsrate, aber nicht die Gesamtkonzentration der agglomerierten Teilchen [Kal00, Kal02].

Eine umfassende und vereinheitlichte Theorie, die eine gute Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen Ergebnissen für alle Parameter und Reaktionen in fest/flüssig-Systemen liefert, muss noch weiter entwickelt werden [Kal00, Kal02, Isr92, But03].

2.5.1. Oberflächenkräfte

Viele Anwendungen der Kolloidforschung gehen auf das Verständnis der Oberflächenkräfte zurück. Kräfte zwischen makroskopischen Teilchen resultieren aus dem komplizierten Zusammenspiel von Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zweier Partikel und dem Medium zwischen ihnen. Zur Vereinfachung wird im Folgenden der relative Abstand D (eindimensional) zwischen zwei Teilchen betrachtet. Bei den zwischenmolekularen Kräften spielt die Coulombkraft eine wichtige Rolle. Diese elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei geladenen Teilchen wird durch das Potenzial

$$V_{\text{Coulomb}} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 D}$$

beschrieben. Dabei tragen die Teilchen die Ladung Q_i und besitzen den Abstand D zueinander. Sie befinden sich in einem homogenen, isotropen, linearen Medium. ϵ_r ist die relative Dielektrizitätskonstante des Materials und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Für entgegengesetzte Ladungen ist das Potenzial negativ. Die potenzielle Energie wird reduziert, wenn sich die Ladungen gegenseitig annähern.

Die meisten Moleküle sind nicht geladen, können aber einen Ladungsschwerpunkt ausbilden. Dies wird mit dem Dipolmoment μ beschrieben. Im einfachsten Fall, für zwei entgegengesetzte Ladungen Q und $-Q$ im Abstand d , berechnet sich das Dipolmoment aus $\vec{\mu} = Q \cdot \vec{d}$. Das Dipolmoment ist ein Vektor, der von der negativ zur positiv geladenen Ladung zeigt. Erweitert man die Definition des Dipolmoments auf eine Ladungsverteilung ρ_e über das gesamte Volumen der Moleküle, so ergibt sich:

$$\vec{\mu} = \int \rho_e(\vec{r}) \cdot \vec{r} \cdot dV$$

Wird die Ladungsverteilung im dreidimensionalen Raum verändert, so kann sich das Dipolmoment ändern. Befindet sich ein Dipolmoment in der Nähe einer Ladung, so rotiert es so lange, bis die negative Seite des Dipols Richtung positiver Ladung zeigt. Sind zwei frei rotierbare Dipole vorhanden, so richten sie sich aufgrund der anziehenden Kraft so aus, dass die entgegengesetzt geladenen Seiten direkt gegenüber liegen. Um das Potenzial einer Ladung für die gesamte Verteilung zu erhalten, werden die einzelnen Dipolmomente nach dem Superpositionsprinzip summiert. Diese optimale Ausrichtung wird aber von thermischen Fluktuationen gestört. Diese zufällig orientierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen frei rotierbaren Dipolmomenten wird

2. Grundlagen

nach dem dänischen Physiker W. H. Keesom als Keesom-Energie bezeichnet [But03].

$$V_{\text{orient}} = -\frac{C_{\text{orient}}}{D^6} = -\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} \cdot \frac{1}{D^6} \quad (2.1)$$

Der Koeffizient C_{orient} ist unabhängig vom Abstand. μ_i ist ein Dipolmoment, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und D der Abstand zwischen den Schwerpunkten der Dipolmomente.

Nähert sich eine Ladung oder ein statisches Dipolmoment einem polarisierbaren Molekül, so kommt es zu einer Wechselwirkung, und eine Ladungsbewegung im bisher nicht polaren Molekül wird verursacht. Ein induziertes Dipolmoment entsteht, dabei richtet sich ein Dipol am Feld des weiteren Dipols aus. Falls der Dipol frei rotieren kann, wird diese zufällig orientierte induzierte Wechselwirkung, auch Debye-Wechselwirkung genannt [But03], beschrieben mit

$$V_{\text{ind}} = -\frac{C_{\text{ind}}}{D^6} = -\frac{\mu^2 \cdot \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{D^6} \quad (2.2)$$

Dabei ist α die Polarisierbarkeit in den Einheiten $\text{C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$, sie ist definiert als $\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E}$, wobei E die Elektrische Feldstärke ist. Falls die Moleküle identisch sind, muss ein Faktor zwei hinzugefügt werden.

Alle Energien in den Gleichungen 2.1 und 2.2 können mit der klassischen Physik erklärt werden. Hingegen kann man mit ihr die Anziehung zwischen unpolaren Molekülen nicht erklären. Verantwortlich für diese Anziehung ist die so genannte London-Kraft, auch Dispersionskraft genannt. Für die Berechnung der Dispersionskraft wird die quantenmechanische Störungstheorie benötigt. Bei der Beschreibung des Ursprungs der Dispersionskraft muss man mit einbeziehen, dass die äußeren negativ geladenen Elektronen mit einer bestimmten Aufenthaltswahrscheinlichkeit um die positiv geladenen Nukleonen mit einer hohen Frequenz oszillieren. Die typische Frequenz liegt bei $\nu = (10^{15} - 10^{16})$ Hz [But03]. Für jeweils einen kurzen Moment ist das Atom polar und lediglich die Ausrichtung der Polarität variiert mit der hohen Frequenz. Nähern sich zwei solche Oszillatoren an, so wechselwirken sie. Da attraktive Orientierungen eine höhere Wahrscheinlichkeit als repulsive Orientierungen besitzen, ist im Mittel die Wechselwirkung anziehend und die Moleküle werden polarisiert. Je höher die Polarisierbarkeit der zwei Moleküle, desto höher ist die Dispersionswechselwirkung. Das Molekül i besitzt hierbei die Ionisationsenergie $h\nu_i$. Die Dispersionsenergie, auch als London-Dispersion bezeichnet [But03], wird genähert zu:

$$V_{\text{disp}} = -\frac{C_{\text{disp}}}{D^6} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{D^6} \cdot \frac{h\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (2.3)$$

Die oben beschriebenen Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.3 geben die Freie Energie F des Systems wieder [But03]. Die nach dem deutschen Physiker und Physiologen Hermann von Helmholtz benannte Freie Energie F (auch Helmholtz-Potenzial genannt) ist die Differenz aus innerer Energie U und dem Produkt aus Temperatur T und Entropie S (S : "energetische Unordnung in einem System"). Sie ist außerdem abhängig vom Druck p , Volumen V , dem chemischen Potenzial μ und der Teilchenanzahl N [Stö98].

$$F = U - TS = -pV + \mu N \quad (2.4)$$

W. H. Keesom, P. Debye und F. London haben mit ihren Theorien viel zum Verständnis der Kräfte zwischen Molekülen beigetragen [Kee21, Deb20, Deb21, Lon30]. Die Summe der von ihnen entwickelten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Gl. 2.1, 2.2 und 2.3) wird als Van-der-Waals-Kraft beschrieben [But03]. Die *van-der-Waals-Kraft* setzt sich zusammen aus den Termen

$$C_{\text{total}} = C_{\text{orient}} + C_{\text{ind}} + C_{\text{disp}} \quad (2.5)$$

Die Dispersion C_{disp} ist in der Regel der dominante Anteil, bei Wasser ist allerdings C_{orient} am größten. Alle Energien sinken mit der Abhängigkeit von $\frac{1}{D^6}$ und sind daher von kurzer Reichweite.

Bisher wurde impliziert, dass die Moleküle so nah zusammen sind, dass die Beeinflussung des elektrischen Feldes instantan erfolgt. Bei der London-Dispersionswechselwirkung ist dies aber nicht unbedingt der Fall [But03]. Bei einem Molekül entsteht spontan ein zufällig ausgerichtetes Dipolmoment, ein elektrisches Feld wird generiert, das sich mit Lichtgeschwindigkeit c ausbreitet. Das Molekül polarisiert ein zweites Molekül in der Nähe, das dort entstehende Feld wiederum erreicht das erste Molekül mit Lichtgeschwindigkeit. Dieser Prozess kann nur dann stattfinden, falls das elektrische Feld genügend Zeit besitzt, um den Abstand D zwischen den beiden Molekülen zu überwinden, bevor das Dipolmoment sich wieder komplett verändert hat. Dieses dauert eine Zeit von $\Delta t = \frac{D}{c}$. Falls das erste Molekül die Ausrichtung des Dipols schneller als Δt ändert, sinkt die Wechselwirkung. Die Zeit, in der ein Dipolmoment sich ändert, ist in der Größenordnung von $\frac{1}{\nu}$. Dadurch erfolgt eine Wechselwirkung wie oben beschrieben nur unter der Bedingung

$$\frac{D}{c} < \frac{1}{\nu}$$

Für die Ionisierung liegen die typischen Frequenzen bei $3 \cdot 10^{15}$ Hz. Dies bedeutet, dass für Abstände größer als $D \approx \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{3 \cdot 10^{15} \text{ 1/s}} = 100 \text{ nm}$ die Van-der-Waals-Energie stärker abfällt als für kleinere Abstände. Dieser Effekt ist als Retardation bekannt. Aufgrund der Retardation und der $\frac{1}{D^6}$ -Abhängigkeit ist die anziehende Van-der-Waals-Kraft vor allem bei kleinen Abständen zwischen den Molekülen entscheidend [But03].

Betrachtet man nun die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen A und B mikroskopisch, so ergibt sich als Wechselwirkungsenergie

$$V_{\text{AB}} = -\frac{C_{\text{AB}}}{D^6}$$

Weiterhin ist es eine anziehende Kraft, daher ein negatives Potenzial. C_{AB} entspricht der Summe aller drei Dipol-Dipol Wechselwirkungen C_{total} (siehe 2.5). Werden die Moleküle als Gebiete mit Radien R_A und R_B angenommen, so kann im Spezialfall $D \ll R_A, R_B$ die Wechselwirkungsenergie wie folgt vereinfacht werden [But03]

$$V = -\frac{A_{\text{H}}}{6D} \cdot \frac{R_A R_B}{R_A + R_B}$$

Dabei ist A_{H} die so genannte Hamakerkonstante

$$A_{\text{H}} = \pi^2 C_{\text{AB}} \rho_A \rho_B$$

A_H ist abhängig von den Dichten der Moleküle ρ_i (im Festkörper integriert über das gesamte Volumen). Bemerkenswert ist, dass in dem oben genannten Fall die Van-der-Waals-Wechselwirkung nicht mehr von D^{-6} , sondern nur noch von D^{-1} abhängt [But03].

Betrachtet man die Wechselwirkung aber makroskopisch, so muss neben der Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen wie im mikroskopischen Fall nun ebenso der Einfluss der Nachbarmoleküle berücksichtigt werden. Die makroskopische Theorie wurde von Lifshitz entwickelt [Dzy61]. Hierbei wird nicht mehr von der diskreten atomaren Struktur ausgegangen, sondern der Festkörper wird als kontinuierliches Material mit dem Parameter der Dielektrizitätskonstante ε behandelt. Dabei wird die Polarisierbarkeit des Moleküls und die Ionisationsfrequenz durch die Dielektrizitätskonstante, statisch ε und frequenzabhängig $\varepsilon(i\nu)$, ersetzt. Die Hamakerkonstante wird nun vor allem von dem Term mit den frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon(i\nu)$ dominiert. Die Abhängigkeit der Wechselwirkung vom Abstand bleibt erhalten [But03].

In vielen Anwendungen liegt ein fest/flüssig-System vor, und die Beschreibung der Van-der-Waals-Kraft im flüssigen Medium ist von Interesse. Der Effekt der gelösten Ionen spielt dabei eine Rolle. Die Ionen hindern die Wassermoleküle in deren Hydrationshülle, sich im externen elektrischen Feld auszurichten. Der Term der Hamakerkonstante, der abhängig von der statischen Dielektrizitätskonstante ist, ändert sich. Des Weiteren ist oftmals die Dielektrizitätskonstante an der Oberfläche kleiner als im Volumen, da bei typischen Anwendungen meist eine hohe Salzkonzentration vorliegt [But03].

Experimentelle Zugänglichkeit Bei der Messung der Oberflächenkräfte bleibt ein grundsätzliches Problem bestehen, die Oberflächenrauigkeit. Die Rauigkeit der zu analysierenden Oberfläche limitiert die Auflösung des Abstands zur Probe und damit die Genauigkeit des Kontakts, also Abstand Null, zwischen Messspitze und Oberfläche. Folgende zwei Methoden reduzieren das Problem der Oberflächenrauigkeit: Zum einen werden möglichst atomar glatte Oberflächen als Ausgangsmaterial eingesetzt, und zum anderen wird die wechselwirkende Oberfläche verkleinert. Eine kleine wechselwirkende Oberfläche kann durch Einsatz von Rasterkraftmikroskopen (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) realisiert werden, dabei wird die Van-der-Waals-Kraft zwischen der Messspitze am Ende eines Kantilevers und der Probe gemessen. Alternativ können auch zum Beispiel Kolloide am Kantilever fixiert werden und diese in Flüssigkeit gemessen werden. Die Rasterkraftmikroskopie ist eine schnelle und praktische Messmethode [Hor05].

2.5.2. Die elektrische Doppelschicht

Oxide besitzen die Eigenschaft in wässriger Lösung oftmals negativ geladen zu sein, da ein Proton von der Hydroxyl-Gruppe an der Metall-Oberfläche (M) dissoziiert ($M-OH \rightarrow M-O^- + H^+$). Des Weiteren können Ionen aus der Lösung an der Partikeloberfläche adsorbiert werden und so die Partikel aufladen. Die Oberflächenladung verursacht ein elektrisches Feld. Dieses elektrische Feld zieht gegensätzlich geladene Ionen, die Gegenionen, an. Die Schicht von Oberflächenladungen und Gegenionen bildet die elektrische Doppelschicht (engl. electric double layer). Im einfachsten Modell werden die Gegenionen direkt an der Oberfläche gebunden und neutralisieren die Oberflächenladung. Dies ist mit einem Plattenkondensator vergleichbar und wird nach

den Arbeiten von Ludwig Helmholtz die Helmholtz-Schicht genannt. In den folgenden Jahren wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung der Doppelschicht entwickelt.

Das Gouy-Chapman-Modell [Gou10, Gou17] berücksichtigt die thermische Bewegung der Ionen. Thermische Fluktuationen führen dazu, dass sich die Gegenionen von der Oberfläche wegbewegen, die diffuse Schicht (engl. diffuse layer) entsteht. Sie ist breiter als eine molekulare Schicht. Die Dicke der diffusen Schicht ist abhängig von der thermischen Energie, der Dielektrizitätskonstanten, der Konzentration der Ionen sowie deren Ladung. L. G. Gouy und D. L. Chapman (1910-1917) wenden ihre Theorie auf flache Oberflächen an, später wurde von P. Debye und E. Hückel (1923) [Deb23] die Theorie auf sphärische Oberflächen erweitert. Beide Theorien sind kontinuierliche Theorien. Sie behandeln die Lösung als kontinuierliches Medium mit einer bestimmten dielektrischen Konstante, die Ionen werden als kontinuierliche Ladungsverteilung behandelt. Für viele Anwendungen ist dies ausreichend und die theoretischen Voraussagen stimmen mit den experimentellen Werten überein. Otto Stern [Ste24] kombinierte nun die Helmholtz-Schicht und die diffuse Schicht. Die Doppelschicht wird hierbei in zwei Teile unterteilt: den inneren Teil, die Stern-Schicht, und einen äußeren Teil, die diffuse Schicht. In der Stern-Schicht (engl. Stern layer) sind die Ionen direkt an der Oberfläche adsorbiert, hingegen in der diffusen Schicht sind sie beweglich und unterliegen der Poisson-Boltzmann-Statistik. Die Stern-Schicht wird von D. C. Grahame [Gra47] weiter unterteilt. Denn in Wasser existiert eine Hydrations-Hülle, die verhindert, dass die hydratisierten Ionen sich beliebig nah an die Oberfläche annähern, sondern auf einem bestimmten Abstand δ verbleiben. Dieser Abstand δ markiert die so genannte äußere Helmholtz-Schicht (engl. outer Helmholtz plane). Die spezifisch adsorbierten Ionen besitzen einen sehr kleinen Abstand zur Oberfläche, und dieser Abstand beschreibt die innere Helmholtz-Schicht (engl. inner Helmholtz plane). Eine schematische Darstellung der Oberfläche in einer Flüssigkeit ist in Abbildung 2.5 zu finden.

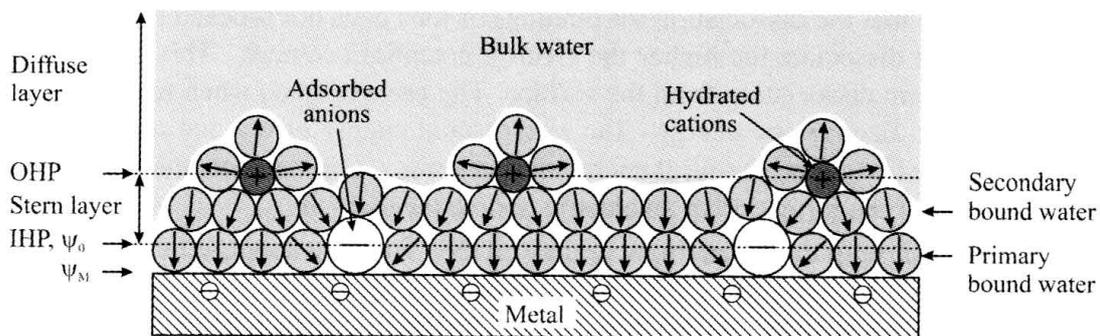


Abbildung 2.5.: Die schematische Abbildung zeigt ein an der Oberfläche negativ geladenes Metall in einer Flüssigkeit (aus: [But03]). Die direkt an der Oberfläche gebundenen Ionen bilden die innere Helmholtz-Schicht (IHP). Die hydratisierten Wassermoleküle verbleiben in einem Abstand δ von der Oberfläche und können nicht frei rotieren, sie bilden die äußere Helmholtz-Schicht (OHP). Noch weiter von der Oberfläche entfernt beginnt die diffuse Schicht, hier können sich die Ionen bewegen und unterliegen der Poisson-Boltzmann-Statistik.

Direkt an der Grenze zwischen der äußeren Helmholtz-Schicht und der diffusen Schicht be-

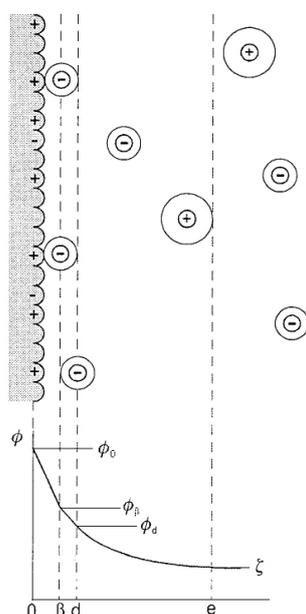


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung (nach [Kal00]) der elektrischen Grenzschicht zwischen Metalloxid und einer neutralen wässrigen Elektrolytlösung. Nähere Erläuterung zum Schema findet sich in diesem Abschnitt.

ginnt das elektrokinetische Zeta-Potenzial ζ . Das Zeta-Potenzial entspricht einer imaginären Ebene (der e-Ebene), die innerhalb der diffusen Schicht lokalisiert ist (Abb. 2.6). Die Entfernung $\zeta = \kappa$ (Debye-Hückel-Parameter) von der äußeren Helmholtz-Schicht, bei der die Potentialdifferenz zwischen OHP (äußere Helmholtz-Schicht) und der Lösung im Inneren auf einen $1/e$ Teil abgefallen ist, ist die Debye-Länge $\lambda_D = \kappa^{-1}$. Die Debye-Länge ist umso kleiner, je größer die Ionenstärke I , wobei die Ionenstärke ein Maß für die chemische Aktivität von Ionen in einer Lösung darstellt: $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2$ mit c_i der molaren Konzentration der jeweiligen Ionenart und Z_i der Ladung der i -ten Ionensorte. Die Debye-Länge λ_D [But03] für Elektrolyten ergibt sich zu:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2 N_A e^2 \cdot I}} \quad (2.6)$$

Hierbei ist ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des Materials, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum bzw. Permittivität des Vakuums bzw. Elektrische Feldkonstante, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, N_A die Avogadro-Konstante, e die Elementarladung und I die Ionenstärke.

In Wasser kann die Debye-Länge aufgrund der Dissoziation von Wasser nicht größer als 680 nm werden. Zum Beispiel ist bei einer 0,1 M wässrigen NaCl-Lösung bei 25 °C die Debye-Länge nur noch ca. 1 nm groß [But03].

In der heute gebräuchlichen Oberflächenkomplexierungs-Theorie (engl. Surface Complexation Model, SCM) wird die Stöchiometrie der Oberflächenreaktionen miteinbezogen. Metalloxide (M: Metall) unterliegen komplizierten Grenzflächenprozessen. Ein allgemein akzeptiertes

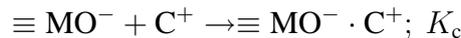
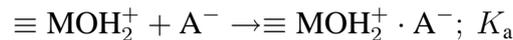
Modell (2-pK-Modell) ist die Protonierung (p) und die Deprotonierung (d) der amphoterischen Oberflächengruppen $\equiv \text{MOH}$ [Kal00]. $\equiv \text{MOH}$ symbolisiert eine protonierte Metalloxid-Gruppe an der Oberfläche des Partikels. Diese amphoterische Oberflächengruppe kann als Säure oder als Base reagieren, zu dieser Stoffgruppe gehört auch das Zinndioxid.

Folgende Stöchiometrie und die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten K_i werden angewendet [Kal00]:



Die Gleichgewichtskonstanten K_p und K_d sind von dem Potenzial ϕ_0 abhängig. Das Potenzial ϕ_0 ist der 0-Ebene bzw. IHP zugeordnet, dort sind die Ionen MOH_2^+ und MO^- direkt an der Oberfläche gebunden.

Die in der Lösung enthaltenen Gegenionen A^- und C^+ binden an die gegensätzlich geladenen Oberflächengruppen aufgrund elektrostatischer Coulombkräfte an.



wobei hier die Gleichgewichtskonstanten K_a und K_c vom Potenzial ϕ_β abhängig sind. Das Potenzial ϕ_β wird der β -Ebene bzw. OHP (äußere Helmholtz-Schicht) zugeordnet, an der die Zentren der Gegenionen liegen (Abb. 2.6). In der diffusen Schicht sind die Ionen nach der Poisson-Boltzmann-Statistik verteilt, dort liegt die d-Ebene mit dem Potenzial ϕ_d [Kal00].

Oberflächenladung Die Oberflächenladung in der Stern-Schicht (IHP und OHP) ergibt sich aus der Summe der Oberflächenladung an der 0-Ebene und an der β -Ebene zu

$$\sigma_s = \sigma_0 + \sigma_\beta = F \cdot (\Gamma_{(\text{MOH}_2^+)} - \Gamma_{(\text{MO}^-)}). \quad (2.9)$$

F ist die Faradaykonstante mit $F = 96487 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$, Γ ist die Oberflächenkonzentration (Anzahl pro Oberfläche), damit ergibt sich als Einheit für die Oberflächenladung $\sigma / \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$ [Kal00].

Die Oberflächenladung an der Stern-Schicht σ_s ist so groß wie die Oberflächenladung in der diffusen Schicht σ_d und trägt das entgegengesetzte Vorzeichen $\sigma_s = -\sigma_d$.

Wie an Gleichung 2.9 und den Gleichungen 2.7 und 2.8 zu erkennen, ist die Oberflächenladung abhängig vom pH-Wert ($\sigma(\text{pH})$) [Tou02, RR03, Ham98].

Elektrisch neutraler Fall Wird der pH-Wert einer Suspension über einen weiten Bereich variiert, so durchläuft man den Ladungsnullpunkt. Bei sehr niedrigen pH-Werten (hohe H^+ -Konzentration, Säure) und bei sehr hohen pH-Werten (niedrige H^+ -Konzentration bzw. hohe OH^- -Konzentration, Base) sind hohe Ionenkonzentrationen in der Lösung vorhanden, am Ladungsnullpunkt gleichen sich die Ladungen aus und die Summe der Ladungen ist Null. Bei

2. Grundlagen

der potenziometrischen Titration (siehe Kapitel “Experimentelles”, 3.3.3) wird dieser Punkt Ladungsnullpunkt (PZC: engl. point of zero charge) und bei elektrokinetischen Methoden Isoelektrischer Punkt (IEP: engl. isoelectric point) genannt. Der Ladungsnullpunkt (PZC) ist bei Metalloxiden definiert durch

$$\sigma_0 = 0 = F \cdot (\Gamma_{(\text{MOH}_2^+)} + \Gamma_{(\text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-)} - \Gamma_{(\text{MO}^-)} - \Gamma_{(\text{MO}^- \cdot \text{C}^+)}).$$

In wässriger Elektrolytlösung, in Abwesenheit von Adsorption spezifischer Ionen und im Fall vernachlässigbarer oder symmetrischer Gegenionen (gleiche Kationen- und Anionen-Assoziation) ist der PZC definiert durch $\sigma_0 = 0$ und $\phi_0 = 0$ und der IEP durch $\sigma_s = -\sigma_d = 0$ und $\zeta = 0$. In der oben verwendeten Oberflächenkomplexierungs-Theorie lässt sich dies durch $\text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_{\text{IEP}} = 0,5 \log(K_p/K_d)$ mit den Gleichgewichtskonstanten K_i aus den Gleichungen 2.7 und 2.8 beschreiben [Kal00].

Sind neben den potenzialbestimmenden Ionen (Anionen A^- und Kationen C^+ aus der Lösung sowie Ionen des Metalloxids) noch spezielle Ionen auf der Partikeloberfläche adsorbiert, so können diese speziellen Ionen den IEP und den PZC in gegensätzliche Richtung verschieben. Damit sind IEP und PZC nicht identisch, wenn eine etwas verunreinigte Lösung vorliegt. Daher findet man unterschiedliche IEP und PZC in den verschiedenen Veröffentlichungen [Kal00, RR03, Kos04].

Während der Titration durchläuft das System den Ladungsnullpunkt, dies führt zu einer Aggregation der Partikel. Hier am elektrisch neutralen Punkt erfährt ein Partikel keine Coulombabstoßung mehr, und nun können nur noch die kurzreichweitigen Oberflächenkräfte einer Aggregation der Partikel entgegenwirken. Es kann zu einer Flockung kommen und gegebenenfalls zu einer Sedimentation der Partikel. Bei der Flockung ist die Wechselwirkung schwach und daher reversibel, im Gegensatz zur irreversiblen Koagulation. Je weiter der aktuelle pH-Wert eines kolloidalen Systems vom IEP entfernt ist, desto höher wird die Stabilität des Systems. Bei niedrigen (hohen) pH-Werten sind die Partikel positiv (negativ) geladen und stoßen sich gegenseitig ab. Daher kann durch Einstellen des pH-Werts eine Destabilisierung oder Stabilisierung des kolloidalen Systems erreicht werden. Bei einer reinen Lösung ist der Verlauf der Oberflächenladung der Partikel symmetrisch zum Ladungsnullpunkt (Abb. 2.7) [Tou02].

Des Weiteren ist die Aggregation abhängig von der Ionenstärke, da die Dicke der Mobilitätsschicht, auch Debye-Länge genannt, von der Ionenstärke beeinflusst wird (siehe Gleichung 2.6). Die Ionen des Elektrolyts lagern sich an die geladenen Partikel an, um den Ladungsüberschuss auszugleichen. Die elektrische Doppelschicht bricht zusammen und es kommt zu einer Aggregation, dies hängt ebenso von der Wachstumsgeschwindigkeit der Agglomerate ab [Kal00, Tou02].

Mit zunehmender Salzkonzentration sinkt die elektrostatische Abstoßung [VD03]. Aus diesem Grund schwächen divalente (zweiwertige) Gegenionen die elektrostatische Abstoßung mehr als nur monovalente (einwertige) Gegenionen (siehe Abschnitt 2.5.2). Die Konsequenz ist im folgenden Beispiel beschrieben. Gold-Partikel bewegen sich zufällig aufgrund ihrer thermischen Energie (Brown'sche Bewegung), oftmals nähern sie sich einige Ångström weit einander an. Dann verursacht die entstehende anziehende Van-der-Waals-Kraft ein Agglomerieren der Teilchen. Erhöht man die Salzkonzentration, so wird die elektrostatische Abstoßung geschwächt, die anziehende Wechselwirkung dominiert, und es kommt häufiger zu einer Agglomeration. Außer-

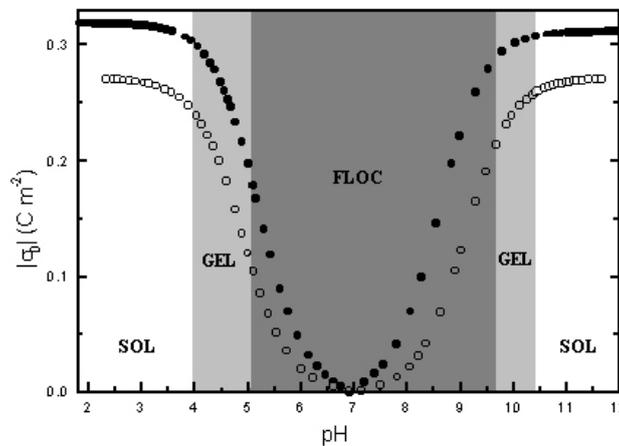


Abbildung 2.7.: Bei Variation des pH-Wertes ändert sich die Oberflächenladung, dies führt zu einer Destabilisierung des kolloidalen Systems am Ladungsnullpunkt ($|\sigma_0| = 0$). Es kommt zu einer Flockung. Das System ist als Gel am stabilsten. Thorinho et al. [Tou02] zeigen zwei Proben A (●) und B (○).

dem sinkt das Oberflächenpotenzial (siehe Abschnitt 2.5.2) mit zunehmender Salzkonzentration, dies senkt die Energiebarriere sogar weiter ab. So agglomerieren die Goldpartikel bei einer NaCl Konzentration von 24 mmol/l, aber bei CaCl_2 Lösung bereits bei einer Konzentration von 0,4 mmol/l [VD03, Ove52]. Bei niedrigen Salzkonzentrationen werden die Partikel durch die elektrostatische Abstoßung stabilisiert, hingegen dominiert bei hohen Salzkonzentrationen die Hydrationskraft (siehe 2.5.3) [VD03].

Experimentelle Zugänglichkeit Im Prinzip sind lediglich zwei Potentiale (ζ und ϕ_0) messbar: das Zeta-Potenzial (im Falle von Oxiden als $\zeta(\text{pH})$ -Funktion) mittels verschiedener elektrokinetischer Methoden (Elektrophorese, Elektroosmotik, Sedimentationspotenzial, Strömungspotenzial) und das ϕ_0 -Potenzial relativ zum Potenzial spezieller Elektroden [Pen86]. Das Potenzial ϕ_0 lässt sich anhand des Oberflächenkomplexierungs-Modells (engl. surface complexation model, SCM) berechnen. Für Metalloxide wurde eine lineare Abhängigkeit des Potentials ϕ_0 vom pH-Wert gefunden [Kal00, Kal86]. Das Potenzial ϕ_d kann nicht direkt experimentell bestimmt werden. ϕ_d ist aber von großer Bedeutung für die Stabilität kolloidaler Systeme. Als Maß für die kinetischen Untersuchungen an fest/flüssig-Systemen wurde deshalb das elektrokinetische ζ -Potenzial bzw. die $\sigma_0(\text{pH})$ -Funktion akzeptiert.

2.5.3. Solvatationskraft (Hydratation)

Die Solvatationskraft (engl. solvation force) trägt ihren Namen deshalb, da sie eine Konsequenz der Adsorption von gelösten Molekülen (engl. solvent molecules) an der Oberfläche ist. Sie wird auch Strukturkraft genannt; ist die Flüssigkeit Wasser, so heißt sie Hydratationskraft. Die Hydratationskraft reicht aber immer über mehr als zwei Wasserschichten [Isr92].

Befinden sich zwei Oberflächen im flüssigen Medium näher als wenige Moleküle (Moleküldurchmesser σ) von einander entfernt, so können die Wechselwirkungen nicht mehr mit kontinuierlichen Theorien beschrieben werden. Es muss nun die diskrete Eigenschaft der Moleküle berücksichtigt werden. Die Moleküle zwischen den zwei Oberflächen (Wänden) sind in Schichten angeordnet, die Solvatationskraft wirkt (Abb. 2.8a) [Isr92]. Nähern sich zwei Oberflächen, so wird die Flüssigkeit zwischen ihnen aus dem Spalt heraus gedrückt. Bei großen Entfernungen der Wände ($D \rightarrow \infty$) erreicht die Dichteverteilung senkrecht zur Wand $\rho_s(D)$ den Wert von isolierten Oberflächen im Innern der Flüssigkeit $\rho_s(\infty)$. Im Flüssigkeitsinneren ($\rho_s(\infty)$) ist die Solvatationskraft und damit auch der Solvatationsdruck (Druck ist Kraftwirkung pro Flächeneinheit [Stö98]) Null (Abb. 2.8b) [Isr92]. Die Solvatationskraft wird durch eine exponentiell abfallende Kosinusfunktion beschrieben. Sie ist eine räumlich periodische Kraft, deren Periodizität und charakteristische Abkling-Länge nahe eines Molekülabstands σ liegt [But03, Isr92]. Diese Kraft kann repulsiv oder attraktiv sein. Sie ist noch nicht vollständig verstanden, ebenso wie die in diesem Zusammenhang wirkenden hydrophilen und hydrophoben Wechselwirkungen oder die Kavitation [But03].

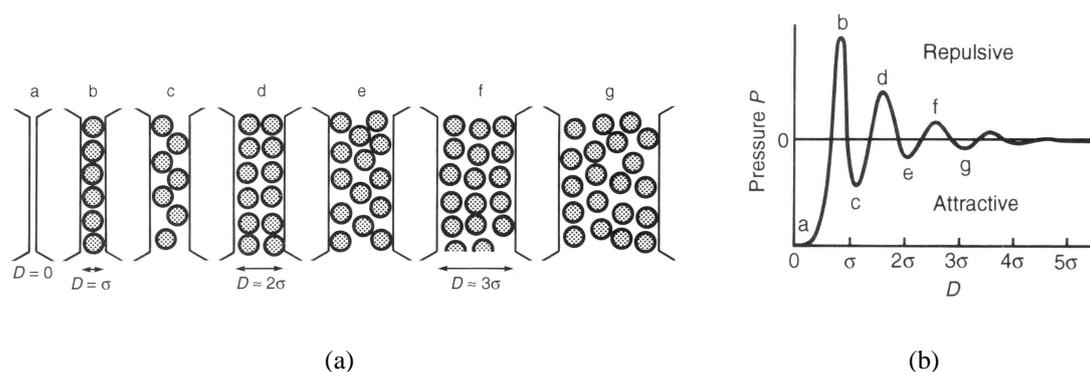


Abbildung 2.8.: a) Schematische Darstellung (nach: [Isr92]) der Struktur einer Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Oberflächen (Wänden). Die Dichte der Moleküle der Flüssigkeit $\rho_s(D)$ im direkten Kontakt mit der Oberfläche oszilliert in Abhängigkeit des Abstandes der Wände D . Die Moleküle mit einem Moleküldurchmesser σ im dünnen Film direkt an der Oberfläche können frei mit denen im Innern der Flüssigkeit wechselwirken. b) Beim Annähern der Wände wird der Solvatationsdruck P überwunden und die periodische Solvatationskraft entsteht.

2.5.4. Sterische Kraft

Die Stabilisation von Dispersionen ist in vielen Anwendungen von Bedeutung, dies wird mit Hilfe von adsorbierten Polymeren, grenzflächenaktiven Stoffen oder speziellen Lösungsmitteln realisiert. Meistens werden polymere Kettenmoleküle zur Stabilisation eingesetzt, dies wird als sterische Stabilisation bezeichnet. Als Wechselwirkung zwischen den Polymeren und einer Oberfläche tritt die so genannte sterische Kraft (engl. steric force) auf. Sie ist im Idealfall eine repulsive Kraft und wirkt dem Zusammenstoßen zweier Teilchen entgegen, dabei verbleiben die Po-

lymere in der Lösung und ihre Ketten (engl. dangling chains) “knäulen” nicht zusammen (Abb. 2.9a). Adsorbieren die Polymere auf der Oberfläche, so kann die sterische Kraft auch anziehend wirken. Oftmals kann durch Erhöhung der Temperatur eine thermische Diffusion der Ketten im “geschrumpften” und “verklebten” Polymer angeregt werden, so dass die Polymere wieder in den idealen Zustand übergehen können. Dabei ist wichtig, wie und wie viele der Polymere an der Oberfläche gebunden sind. Man unterscheidet hierbei sechs verschiedene Arten der Bindung an die Oberfläche, die in Abbildung 2.9 dargestellt sind.

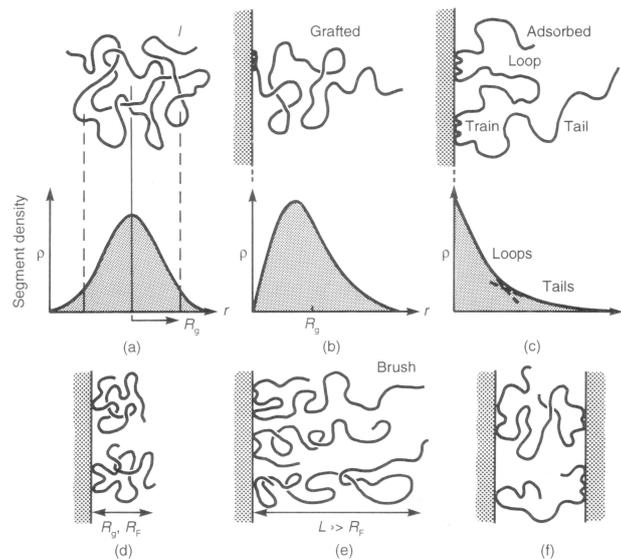


Abbildung 2.9.: Bindungsarten eines Polymers an eine Oberfläche mit den Ladungsdichten für den Fall a) bis c) (aus: [Isr92]). a) Polymer in Lösung; b) chemisorbiertes Co-Polymer, am Ende verankert (end-grafted); c) physisorbiertes Homo-Polymer; d) Adsorption bei niedriger Oberflächenbedeckung, ohne Überlappung mit den nächsten Nachbarn; e) Adsorption bei hoher Bedeckung (brush); f) Brückenbildung

Nähere Informationen zur Bildung solcher Strukturen der Polymere sind in den Referenzen [But03] und [Isr92] zu finden. Die wichtigste Wechselwirkung bei der Bildung von Polymerketten ist repulsiv und hat ihren Ursprung in der reduzierten Entropie der Polymerketten. Ist die thermische Bewegung einer Polymerkette an der Oberfläche durch das Annähern an eine andere Oberfläche limitiert, so sinkt die Entropie dieser einzelnen Polymerkette. Des Weiteren steigt die Konzentration des Monomers im Spalt, was zu einer Erhöhung des osmotischen Drucks führt. Die sterischen Kräfte sind komplex und bisher nicht mit einer einfachen umfassenden Theorie zu beschreiben [Isr92, But03].

2.6. Korngrößenwachstum

Die Sensitivität und die Wahrscheinlichkeit der Perkolation steigen stark mit abnehmender Korngröße. Deshalb ist es wichtig, als Endprodukt eine Paste mit kleinen Körnern herzustellen (siehe

Abschnitt 5.4 im Kapitel “Diskussion”). Daher soll nun näher auf das Wachstum der Körner während der Herstellung und während des anschließenden Sinterns eingegangen werden. Das Ausgangsmaterial sollte bereits aus möglichst kleinen Körnern bestehen, da während der folgenden Herstellungsprozesse, wie z. B. dem Sintern, die Körner weiter anwachsen.

Es wurden viele verschiedene physikalische und chemische Methoden entwickelt, um feine Partikel herzustellen. So werden oftmals Techniken wie Sputtern, Chemical Vapour Deposition (CVD), thermal evaporation, spray pyrolysis etc. verwendet. Diese benötigen aber meistens teure und aufwendige Geräte. Gesputterte Schichten liefern aufgrund der geringen Porosität der Schicht nicht viele gasmodulierbare Kornübergänge.

Die **Sol-Gel-Technik**⁶ als Präparationsmethode bietet nun einige Vorteile wie zum Beispiel:

- geringe Kosten und geringer Aufwand
- Möglichkeit zur Verwendung von Standardgeräten
- gute Kontrolle der Zusammensetzung und Morphologie des Gels
- schnelle und unkomplizierte Aufbringung auf Substrate
- geringe Prozesstemperatur

Die Sol-Gel-Technik (siehe Abschnitt 2.6.1) hat sich bei der Herstellung von Oxidschichten durchgesetzt und bietet viele neue Möglichkeiten auch in Hinblick auf die Nanotechnologie, da die Mikrostruktur und die Morphologie gut kontrolliert werden können [Dut95]. Der Herstellungsprozess beginnt mit der Auswahl des precursors und der chemischen Zusätze. Bei den precursors unterscheidet man zwischen metallorganischen precursors und anorganischen precursors. Die Vorteile des anorganischen precursors überwiegen hierbei. Dieser muss nicht mit speziellem Equipment gehandhabt werden, die Chemie ist besser verstanden und getestet. Die Lösungen sind lange stabil gegenüber steigender Viskosität (Gelierung). Bei Einsatz von SnCl_4 als Zinn-precursor kann zwar Chlor zurückbleiben, dies kann jedoch durch Tempern bei ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ komplett entfernt werden [Tau03, Epi01].

Beim Tempern polykristalliner Schichten kann es jedoch zu einer starken Versinterung der Körner und damit zum Anstieg der Korndurchmesser kommen. Je stärker die Körner versintert sind, desto häufiger entstehen große Halsflächen bzw. Kanäle (Abb. 2.4 im Kapitel “Grundlagen”). Die Anzahl der sensitiveren Schotty-Barrieren nimmt ab [Mor82]. Daher sollte auch das Tempern in Bezug auf die End-Korngröße und das Gasangebot optimiert werden (siehe 2.6.2).

2.6.1. Korngrößenwachstum während der Sol-Gel-Herstellung

Die Sol-Gel-Herstellung beginnt mit dem Vorbereiten des Gels. Dazu wird der Zinn-precursor SnCl_4 durch Zugabe von NH_4OH hydrolysiert. Nun ist in der Regel eine Wasserschicht zwischen zwei SnO_2 -Körnern vorhanden, was zur Aggregation (siehe Abschnitt 2.5) der feinen Par-

⁶Sol-Gel-Herstellung: Produktionsprozess der ein Sol in ein Gel umsetzt [Gro05].

Sol: flüssige Dispersion, die Partikel in einer kolloidalen (Abschnitt 5.2) Dimension beinhaltet.

tikeln führt und sie anwachsen lässt. Durch zusätzliche Anwendung der Superkritischen Flüssig-Trocken-Technik (SCFDT: Supercritical Fluid Drying Technique) kann das Lösungsmittel ohne Auftreten einer gas-flüssig Grenzschicht entfernt werden. Damit kann das Zusammenwachsen stark vermindert werden und die kleinen Korngrößen bleiben somit erhalten.

Wie in Lu et al. [Lu96, Lu00] beschrieben, kann dies erreicht werden, indem in mehreren Schritten das Wasser durch Luft ersetzt wird. Dazu wird zunächst das Wasser durch Ethanol ersetzt und das so genannte Alkogel entsteht. Anschließend wird superkritisch getrocknet, indem das Alkogel im Autoklaven, der mit Ethanol geflutet wird, unter Druck und ansteigender Temperatur getrocknet wird. Nach dem Halten des superkritischen Zustands wird der Druck verringert und gleichzeitig N_2 eingeblasen, um zu verhindern, dass Ethanol auf dem Gel kondensiert. Somit erhält man ein Aerogel, ein poröses Material aus SnO_2 und aus luftgefüllten Poren. Dieses Aerogel ist bei Zimmertemperatur und unter Normaldruck stabil.

Bei der Trocknung von Gelen können verschiedene Verfahren wie zum Beispiel konventionelles Trocknen, Hoch-Temperatur Superkritisches Trocknen oder Extraktion mit superkritischem CO_2 (niedrig Temperatur Aerogel) angewendet werden [Dut95]. Aber auch Techniken wie die des Mikrowellen-Ofens [Sri06] oder bei niedrigen Temperaturen Schock-Frosten (Cryogels) [Paj97] werden zur Trocknung eingesetzt.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Sol-Gel-Verfahren konnte durch sehr langsames Trocknen und geeignetem pH-Wert (elektrostatische Stabilisierung) auch ohne aufwendige Trocknung nach der SCFDT eine geringe Korngröße erreicht werden (SnO_2 -Korndurchmesser nach dem Tempern: $7 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$).

2.6.2. Korngrößenwachstum während des Temperns

Das getrocknete Pulver wird anschließend getempert, um die Stabilität der Sensoren bei den Arbeitstemperaturen (ca. $400 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$) zu verbessern. Dies wurde in Untersuchungen von Guidi et al. [Gui02] und Yong-Sahm Choe [Cho01] festgestellt. Hierbei spielt die Kinetik eine große Rolle. Durch das Behandeln der Probe mit einer hohen Temperatur kommt es zum Kornwachstum. Dieses wird klassisch durch die Ostwald-Reifung⁷ (engl. Ostwald ripening [Kan02]) beschrieben. Während der Temperaturbehandlung geschieht das Wachstum größerer Körner auf Kosten der kleineren unter Beibehaltung des Gesamt-Volumens der Festkörper-Körner (Ostwald-Reifung).

Die gesamte Kornrenzfläche wird verkleinert und damit wird die freie Energie im System verringert. Das Ordnen der ungeordneten Grenzflächen durch strukturelle Relaxation setzt sich mit dem Kornwachstum fort. Der GRIGC-Model (grain-rotation-induced grain coalescence; Kornrotationsinduziertes Kornwachstum) wird von Leite et al. [Lei03] beschrieben. Die Körner stoßen zusammen, daraufhin resultieren Korn-Korn-Grenzen durch Rotation der Körner, diese benachbarten Körner wachsen unter Aufgabe der gemeinsamen Korngrenze zu einem großen Korn zusammen.

⁷Ostwald-Reifung: Das Wachsen von größeren Kristallen aus Kristallen mit kleinerer Größe. Diese besitzen eine höhere Löslichkeit als die größeren Kristalle [McN97].

2. Grundlagen

Dies wird von Lai et al. [Lai03] mit folgender Formel beschrieben:

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{t^m}{\tau}\right) = 1 - \exp(-K_\tau t^m)$$

dabei ist der Relaxationsparameter X definiert als $X = (D - D_0)/(D_m - D_0)$, D ist die mittlere Korngröße nach der Temperaturzeit t , D_0 die Anfangskorngröße, D_m die limitierende bzw. maximale Korngröße, τ die Relaxationszeit, m der Relaxationsgrad, K_τ eine temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante.

Wie Lai et al. [Lai03] zeigen konnten, geht das Kornwachstum nach genügend langer Temperaturzeit in die Sättigung. Die Endgröße der Körner steigt mit der Sintertemperatur (Abb. 2.10). Das gezielte Einstellen und auch Beibehalten der Korngröße wird damit möglich. Da während des gesamten Herstellungsprozesses die Körner wachsen, ist es um so wichtiger, bereits mit sehr kleinen Körnern zu beginnen.

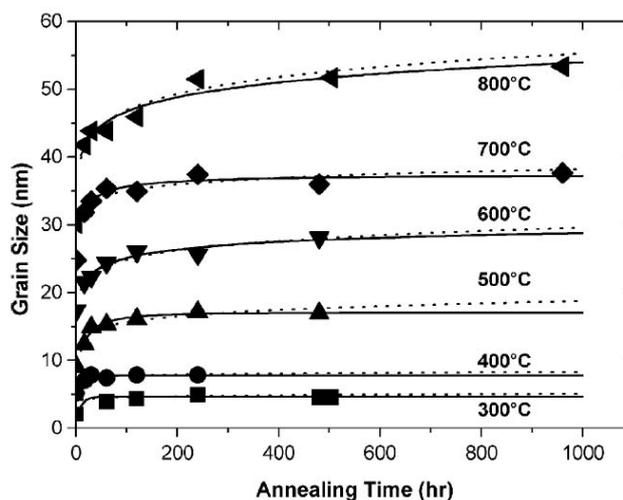


Abbildung 2.10.: Untersuchung der Gruppe Lai et al. (aus: [Lai03, Fig. 3 (a)]). Die Korngröße nimmt mit der Tempertemperatur zunächst stark zu und geht dann in die Sättigung.

Wenn man die oben genannten Untersuchungen mit denen von anderen Gruppen vergleicht, stellt man fest, dass auch hier ein Korngrößenwachstum mit der Sintertemperatur auftritt. Die maximale Temperatur ist entscheidend für die Endgröße der Körner. Wie in Tabelle 2.1 aus [Cir99] zu sehen, spielt die Vorbehandlung zwischen 400 °C bis 900 °C kaum eine Rolle, wenn die Probe anschließend bei 1000 °C gesintert wurde.

Diéguez et al. studieren die Abhängigkeit des Korngrößenwachstums von der Tempertemperatur von SnO₂ [Dié99, Dié96, Dié00a]. Oberhalb ca. 400 °C, ist die Rate des Korngrößenwachstums bei der Kalzination viel größer (fast 18 mal so groß wie unterhalb 400 °C). Mit zunehmender Temperatur (über 450 °C) beobachtet man weniger Verkrümmung der Struktur und weniger Wasser und Hydroxylgruppen. Die Nanopartikel sind von guter kristalliner Qualität, nicht mehr agglomiert und facettiert. Um eine hohe Qualität der kristallinen Struktur zu erreichen, sollte man über 450 °C tempern, aber unter 1000 °C bleiben [Dié96]. Diese Sensoren zeigen eine höhere

Tabelle 2.1.: Auswirkungen des Temperns auf die Korngröße (5M-Proben) (aus: [Cir99])

Temperatur (°C)	Korngröße (nm) ohne Tempern	Korngröße (nm) Tempern bei 450°C, 8h	Korngröße (nm) nach Tempern bei 1000°C, 8h
400	7,0		
500	8,4	9,3	51,8
600	10,8		
700	16,9	16,3	53,8
800	22,9		
900	33,0	31,9	52,8

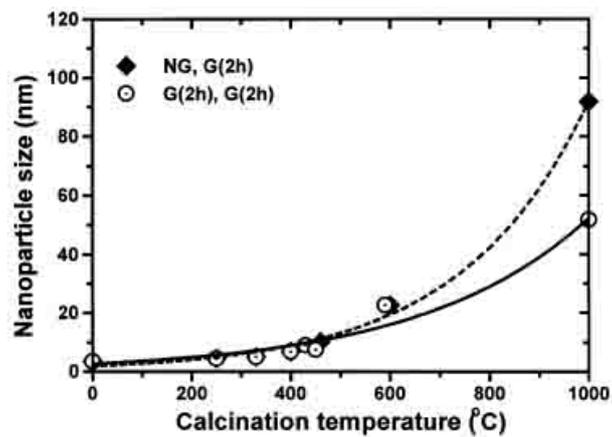


Abbildung 2.11.: Entwicklung der Korngröße als eine Funktion der Tempertemperatur, gemessen in TEM-Aufnahmen. Die ausgefüllten Rauten stehen für das Pulver, das nach dem Tempern gemahlen wurde und die offenen Kreise für Proben, die vor und nach dem Tempern gemahlen wurden (aus: [Dié00a]).

Die Korngröße wächst mit zunehmender Tempertemperatur. Die Probe, die nur nach dem Tempern gemahlen wurde (NG, G(2h)), zeigt bei hohen Temperaturen einen größeren Korndurchmesser.

Langzeitstabilität. Diéguez begründet dies durch weniger Wassereinschlüsse und die perfektere Kristallstruktur im Vergleich zu den Materialien, die bei geringerer Temperatur präpariert worden sind. Bei hohen Temperaturnen kann die Korngröße durch zusätzliches Mahlen vor dem Tempern reduziert werden (Abb. 2.11).

Jin et al. [Jin98] stellten fest, dass für eine hohe Empfindlichkeit von SnO₂ auf das Gas Kohlenmonoxid die Sinter Temperatur von 700 °C optimal ist. Veröffentlichungen wie [Jin98, Bai00] zeigen, dass die günstigste Temperaturnen zwischen 600 °C und 700 °C liegt.

In der Literatur findet man divergente Veröffentlichungen über Korngrößen bei z.B. 500 °C Temperaturnen. Dies kann verschiedene Gründe haben wie Dauer des Temperns, aber auch den Reinheitsgrad. Die Reinheit ist ein zentraler Punkt bei der Herstellung von Gassensoren auf der Basis von Sol-Gel. Wie bei Taurino et al. [Tau03] beschrieben, eignet sich ein anorganischer precursor besser als ein metallorganischer precursor. Daher ist in dieser Arbeit beim Sol-Gel-Verfahren als precursor SnCl₄ eingesetzt worden.

Es werden aber auch gezielt Zusätze verwendet, um das Korngrößenwachstum und/oder die Phasentransformation zu senken. Bei SnO₂ kann zum Beispiel bei höheren Konzentrationen von Pt und Pd [Cab00, Cab01] sowie von V [Han00] das Kornwachstum reduziert werden. Für TiO₂ findet man eine Vielzahl von Metallen oder Metalloxiden (Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Co, Nb, V) die eingesetzt werden, um eine stabile kolloidale Suspension zu erhalten [Rui05, Fer01, Tra00, Tra01]. Ruiz et al. [Rui05] stellen fest, dass alle oben genannten Dotierungen die Korngröße von Titandioxid stabilisieren und lediglich Au und Pd die Phasentransformation von Anatas zu Rutil unterbinden. Zur Sensitivitätssteigerung können wiederum andere Additive wie gleichzeitiges Einbringen von Au und Nb [Rui05] oder von Pt und Nb [Sbe00] geeignet sein.

Generell sollte die Trocknung und spätere Sinterung sowie der Einsatz von Additiven auf die jeweilige Anwendung optimiert werden.

2.7. Literaturverzeichnis Grundlagen

- [Bai00] N. S. Baik *et al.* *Hydrothermal treatment of tin oxide sol solution for preparation of thin-film sensor with enhanced thermal stability and gas sensitivity.* *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 97.
- [Bat05] M. Bätzill and U. Diebold. *The surface and materials science of tin oxide.* *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47.
- [Ben06] K. Benkstein and S. Semancik. *Mesoporous nanoparticle TiO₂ thin films for conductometric gas sensing on microhotplate platforms.* *Sensors and Actuators B* 113 (2006) 445.
- [Bho95] S. Bhowmik *et al.* *Electrical characterization of nanocrystalline titania —I: Impedance Spectroscopy studies between 300 K and 473 K.* *Materials Science and Engineering A* 204 (1995) 258.
- [Bon87] G. C. Bond. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications.* Oxford Chemistry Series. Clarendon Press, 1987.
- [BSI93] BSI. *BS 2955:1993; Glossary of terms relating to particle technology.* ISBN: 0-580-21953-4, 1993.
- [BSI05] BSI. *PAS 71:2005 Vocabulary - Nanoparticles.* ISBN: 0-580-45925-x. BSI/CEN/ISO Committees, BSI British Standards Institution, London, 2005.
- [But03] H.-J. Butt, K. Graf and M. Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces.* ISBN 3-527-40413-9. Wiley-VCH, 2003.
- [Cab00] A. Cabot *et al.* *Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors.* *Sensors and Actuators B* 70 (2000) 87.
- [Cab01] A. Cabot *et al.* *Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO₂ gas sensor performances. Where and how stay the catalytic atoms?* *Sensors and Actuators B* 79 (2001) 98.
- [Chi00] S. Chiron *et al.* *Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art.* *Water Research* 34 (2000) 366.
- [Cho01] Y.-S. Choe. *New gas sensing mechanism for SnO₂ thin-film gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering.* *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 200.
- [Cir99] A. Cirera *et al.* *New method to obtain stable small-sized SnO₂ powders for gas sensors.* *Sensors and Actuators B* 58 (1999) 360.

2. Grundlagen

- [Com01] E. Comini *et al.* *CO sensing properties of titanium and iron oxide nanosized thin films.* *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 16.
- [Deb20] P. Debye. *Die van der Waalsschen Kohäsionskräfte.* *Physikalische Zeitschrift* 21 (1920) 178.
- [Deb21] P. Debye. *Molekularkräfte und ihre elektrische Deutung.* *Physikalische Zeitschrift* 22 (1921) 302.
- [Deb23] P. Debye and E. Hückel. *Zur Theorie der Elektrolyte.* *Physikalische Zeitschrift* 24 (1923) 185.
- [Dega] Degussa AG in 40474 Düsseldorf (DE). *Schutzrecht: DE 102004024500A1.*
- [Degb] Degussa AG in 40474 Düsseldorf (DE). *Schutzrecht: DE 10260718A1.*
- [Degc] Degussa AG in 40474 Düsseldorf (DE). *Schutzrecht: EP 1321432A2.*
- [Degd] Degussa AG in 40474 Düsseldorf (DE). *Schutzrecht: EP 1321444A1.*
- [Dié96] A. Diéguez *et al.* *Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications.* *Sensors and Actuators B* 31 (1996) 1.
- [Dié99] A. Diéguez *et al.* *Nanoparticle engineering for gas sensor optimisation: improved sol-gel fabricated nanocrystalline SnO₂ thick film gas sensor for NO₂ detection by calcination, catalytic metal introduction and grinding treatments.* *Sensors and Actuators B* 60 (1999) 125.
- [Dié00a] A. Diéguez *et al.* *Parameter optimisation in SnO₂ gas sensors for NO₂ detection with low cross-sensitivity to CO: sol-gel preparation, film preparation, powder calcination, doping and grinding.* *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 166.
- [Din01] J. Ding. *Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors.* *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 597.
- [Dun03] P. Dunstan *et al.* *The correlation of electronic properties with nanoscale morphological variations measured by SPM on semiconductor devices.* *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) 3095.
- [Dut95] D. Dutoit, M. Schneider and A. Baiker. *Titania-silica mixed oxides, I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties.* *Journal of Catalysis* 153 (1995) 165.
- [Dzy61] I. Dzyaloshinskii, E. Lifshitz and L. Pitaevskii. *The general theory of van der Waals forces.* *Advances in Physics* 10 (1961) 165.

- [Egd86] R. G. Egdell, S. Eriksen and W. R. Flavell. *Oxygen deficient SnO₂ (110) and TiO₂ (110): A comparative study by photoemission*. *Solid State Communications* 60 (1986) 835.
- [Epi01] M. Epifani. *Sol-Gel Processing and Characterization of Pure and Metal-Doped SnO₂ Thin Films*. *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 48.
- [Fel05] N. Felde. *Gassensor - Detektionsmechanismen für Schwelgase von PA - Granulat und PET - Fasern*. Ph.D. thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut für Angewandte Physik, 2005.
- [Fer01] M. Ferroni *et al.* *Preparation and characterization of nanosized titania sensing film*. *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 163.
- [Fer03] J. W. Fergus. *Doping and defect association in oxides for use in oxygen sensors*. *Journal of Materials Science* 38 (2003) 4259.
- [Fle91] M. Fleischer and H. Meixner. *Gallium oxide thin films: a new material for high temperature oxygen sensors*. *Sensors and Actuators B* 4 (1991) 437.
- [Fle92] M. Fleischer and H. Meixner. *Sensing reducing gases at high temperatures using long-term stable Ga₂O₃ thin films*. *Sensors and Actuators B* 6 (1992) 257.
- [Fle06] M. Fleischer. *Wie Mikrochips riechen lernen*. *Physik Journal* 5 (2006) 25.
- [Fuc34] N. Fuchs. *Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole*. *Zeitschrift für Physik A* 89 (1934) 736 .
- [Gao99] X. Gao and I. E. Wachs. *Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties*. *Catalysis Today* 51 (1999) 233.
- [Gao00] L. Gao *et al.* *Preparation of nano-scale titania thick film and its oxygen sensitivity*. *Sensors and Actuators B* 71 (2000) 179.
- [Gou10] G. Gouy. *Constitution of the Electric Charge at the Surface of an Electrolyte*. *Journ. de Physique* 9 (1910) 457.
- [Gou17] G. Gouy. *Electrocapillary function*. *Ann. physique* 7 (1917) 129.
- [Gra47] D. C. Grahame. *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*. *Chemical Reviews* 41 (1947) 441.
- [Gre83] R. B. Gregor *et al.* *Investigation of TiO₂-SiO₂ glasses by X-ray absorption spectroscopy*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 55 (1983) 23.
- [Gro99] A. Grolmuss. *A 6: Energetische Aspekte bei der heterogenen Katalyse*. URL:<http://www.theochem.uni-duisburg.de/DC/material>, 1999. Digitale Version der Examensarbeit.

2. Grundlagen

- [Gro05] S. Group. *PAS 71:2005 Vocabulary - Nanoparticles*. ISBN: 0-580-45925-x. BSI/CEN/ISO Committees, BSI British Standards Institution, London, 2005.
- [Gui02] V. Guidi *et al.* *Gas sensing through thick film technology*. *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 72.
- [Hab84] J. Haber, editor. *Catalysis and surface chemistry of oxides*. 8th Int. Congress on Catalysis, Berlin, Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
- [Ham98] C. H. Hamann and W. Vielstich. *Elektrochemie*. ISBN 3-527-27894-X. Wiley-VCH, 3. edition, 1998.
- [Han00] S.-D. Han *et al.* *Preparation and properties of vanadium-doped SnO₂ nanocrystallites*. *Sensors and Actuators B* 66 (2000) 112.
- [Hen94] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. ISBN 3519130475. Teubner Verlag, 2. edition, 1994.
- [Hor05] S. Horch. *Microscopy I*. Interdisciplinary Research Center for Catalysis (ICAT), Denmark, Prof. Chorkendorff, 2005.
- [Hun92] C.-H. Hung and J. L. Katz. *Formation of mixed oxide powders in flames: Part I. TiO₂-SiO₂*. *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1861.
- [ISO] ISO/TC146/SC2/WG1. *Occupational Ultrafine Aerosol Exposure Characterization and Assessment*. Technical report, Particle size selective sampling and analysis (workplace air quality).
- [Isr92] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. ISBN 0-12-375181-0. Academic Press Inc., 2. edition, 1992.
- [Jin98] Z. Jin *et al.* *Application of nano-crystalline porous tin oxide thin film for CO sensing*. *Sensors and Actuators B* 52 (1998) 188.
- [Kal86] N. Kallay, D. Babic and E. Matijevic. *Adsorption at solid/solution interfaces II. surface charge and potential of spherical colloidal titania*. *Colloids and Surfaces* 19 (1986) 375.
- [Kal00] N. Kallay and S. Zalac. *Charged Surfaces and Interfacial Ions*. *Journal of Colloid and Interface Science* 230 (2000) 1.
- [Kal02] N. Kallay and S. Zalac. *Stability of Nanodispersions: A Model for Kinetics of Aggregation of Nanoparticles*. *Journal of Colloid and Interface Science* 253 (2002) 70.
- [Kan02] M. Kang, D. Kim and N. Hwang. *Ostwald ripening kinetics of angular grains dispersed in a liquid phase by two-dimensional nucleation and abnormal grain growth*. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 603.

- [Kee21] W. H. Keesom. *Die van der Waalsschen Kohäsionskräfte*. *Physikalische Zeitschrift* 22 (1921) 129.
- [Koh89] D. Kohl. *Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices*. *Sensors and Actuators* 18 (1989) 71.
- [Koh01] D. Kohl. *Function and applications of gas sensors*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) R125.
- [Koh03] D. Kohl. *Nanoelectronics and Information Technology*. ISBN 3-527-40363-9. Wiley-VCH, 2003.
- [Kos04] M. Kosmulski. *pH-dependent surface charging and points of zero charge, II. Update*. *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 214.
- [Kru98] C. Krummel. *Charakterisierung der Oberflächenreaktionen von CH₄ und H₂ auf Ga₂O₃*. Ph.D. thesis, JLU Gießen, IAP, 1998.
- [Kul02] D. Kulkarni and I. Wachs. *Isopropanol oxidation by pure metal oxide catalysts: number of active surface sites and turnover frequencies*. *Applied Catalysis A: General* 237 (2002) 121.
- [Lai03] J. Lai, C. Shek and G. Lin. *Grain growth kinetics of nanocrystalline SnO₂ for long-term isothermal annealing*. *Scripta Materialia* 49 (2003) 441.
- [Lam01] U. Lampe *et al.* *New Materials for Metal Oxide Sensors*. *Sensor Update* 2 (2001) 1.
- [Lee04] G. H. Lee and J.-M. Zuo. *Growth and Phase Transformation of Nanometer-Sized Titanium Oxide Powders Produced by the Precipitation Method*. *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004) 473.
- [Lei03] E. Leite *et al.* *Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature*. *Applied Physics Letters* 83 (2003) 1566.
- [Lon30] F. London. *Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte*. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 63 (1930) 245.
- [Lu96] F. Lu, S. Chen and S. Peng. *Ultrafine SnO₂ prepared by supercritical fluid drying technique for gas sensors*. *Catalysis Today* 30 (1996) 183.
- [Lu00] F. Lu, S. Chen and S. Peng. *Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H₂ and CH₄*. *Sensors and Actuators B* 66 (2000) 225.
- [Mad89] M. J. Madou and S. R. Morrison. *Chemical Sensing with Solid State Devices*. ISBN 0-12-464965-3. Academic Press Inc., U.S., 1989.

2. Grundlagen

- [Maf04] T. Maffei *et al.* *Macroscopic and microscopic investigations of the effect of gas exposure on nanocrystalline SnO₂ at elevated temperature.* *Applied Surface Science* 234 (2004) 82.
- [Mau06] C. Maul. *Adsorption*. URL:<http://www.tu-braunschweig.de/Medien-DB/pci/adsorption.pdf>, Stand: 13.04.2006. Unter Lehre, Praktika, Grundstudium, Skripte, V7.
- [McN97] A. D. McNaught and A. Wilkinson. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. ISBN: 0865426848. Royal Society of Chemistry, second edition, 1997.
- [Mil94] J. B. Miller, S. T. Johnston and E. I. Ko. *Effect of Prehydrolysis on the Textural and Catalytic Properties of Titania-Silica Aerogels.* *Journal of Catalysis* 150 (1994) 311.
- [Mor82] Morrison. *Semiconductor gas sensors.* *Sensors and Actuators B* (1982) 329.
- [Nak06] M. Nakamura *et al.* *Hydrophilic property of SiO₂/TiO₂ double layer films.* *Thin Solid Films* 502 (2006) 121.
- [Och99] T. Ochs *et al.* *Thin Films of Gas Sensors in New Application Fields - MBRS studies and semiempirical calculations.* *Advances in Solid State Physics* 38 (1999) 623.
- [Ove52] J. Overbeek. *Colloid Science*, volume 1. Elsevier, Amsterdam, 1952.
- [Pab04] E. Pabon *et al.* *TiO₂-SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method.* *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (2004) 195.
- [Paj97] G. Pajonk. *Catalytic aerogels.* *Catalysis Today* 35 (1997) 319.
- [Pen86] N. H. G. Penners, L. K. Koopal and J. Lyklema. *Interfacial electrochemistry of haematite (α -Fe₂O₃): homodisperse and heterodisperse sols.* *Colloids and Surfaces* 21 (1986) 457.
- [RR03] E. Ruiz-Reina *et al.* *Stern-layer parameters of alumina suspensions.* *Journal of Colloid and Interface Science* 268 (2003) 400.
- [Rüh01] T. Rühl. *Studien zur verbesserten Ausnutzung des Informationsgehaltes von Multisensoren.* Ph.D. thesis, JLU Gießen, IAP, 2001.
- [Rui04] A. M. Ruiz *et al.* *Microstructure control of thermally stable TiO₂ obtained by hydrothermal process for gas sensors.* *Sensors and Actuators B* 103 (2004) 312.
- [Rui05] A. M. Ruiz *et al.* *Effects of various metal additives on the gas sensing performances of TiO₂ nanocrystals obtained from hydrothermal treatments.* *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 34.

- [Sak04] S. Sakthivela *et al.* *Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst.* *Water Research* 38 (2004) 3001.
- [Sbe00] G. Sberveglieri *et al.* *Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications.* *Sensors and Actuators B* 66 (2000) 139.
- [Sch99] A. Schwarz. *Präparation und Einsatz in Sensorsystemen von Gassensoren mit erhöhter Selektivität.* Ph.D. thesis, JLU Gießen, IAP, 1999.
- [Sha] B. Sharma. *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications.*
- [Sin06] *Leitfaden technische Keramik, Sinterformeln.* URL:<http://www.ikkm.rwth-aachen.de/pdf/arbeitsbl-wk2.pdf>, Stand: 13.04.2006. Unter Studium, Lehrveranstaltungen, Werkstoffkunde II, Seite 61.
- [Smo06a] M. v. Smoluchowski. *Theoretische Bemerkungen über die Viskosität der Kolloide.* *Colloid and Polymer Science* 18 (1906) 190.
- [Smo06b] M. v. Smoluchowski. *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen.* *Annalen der Physik* 326 (1906) 756.
- [Smo16] M. v. Smoluchowski. *Studien über Kolloidstatistik und den Mechanismus der Diffusion.* *Colloid and Polymer Science* 18 (1916) 48.
- [Sri06] A. Srivastava *et al.* *Study of structural and microstructural properties of SnO₂ powder for LPG and CNG gas sensors.* *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 85.
- [Ste24] O. Stern. *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht.* *Zeitschrift für Elektrochemie* 30 (1924) 508.
- [Stö98] H. Stöcker. *Taschenbuch der Physik*, volume 3. of ISBN: 3-8171-1556-3. Harri Deutsch Verlag, 1998.
- [Sun06] L. Sun *et al.* *Preparation and gas-sensing property of a nanosized titania thin film towards alcohol gases.* *Sensors and Actuators B* 114 (2006) 387.
- [Tau03] A. Taurino, M. Epifani and T. Toccoli. *Innovative aspects in thin film technologies for nanostructured materials in gas sensor devices.* *Thin Solid Films* 436 (2003) 52.
- [Tel06] A. Teleki *et al.* *Sensing of organic vapors by flame-made TiO₂ nanoparticles.* URL:<http://www.nsti.org/Nanotech2006/showabstract.html?absno=1230>, 2006. NSTI Nanotech2006, Boston, Massachusetts; ETH Zurich, CH.
- [Tou02] F. Tourinho *et al.* *Surface Charge Density Determination in Electric Double Layered Magnetic Fluids.* *Brazilian Journal of Physics* 32 (2002) 501.

2. Grundlagen

- [Tra00] E. Traversa *et al.* *Sol-Gel Nanosized Semiconducting Titania-Based Powders for Thick-Film Gas Sensors*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19 (2000) 193.
- [Tra01] E. Traversa *et al.* *Sol-gel Processed TiO₂-Based Nano-Sized Powders for Use in Thick-Film Gas Sensors for Atmospheric Pollutant Monitoring*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 22 (2001) 167.
- [Try00] D. A. Tryk, A. Fujishimaa and K. Hondab. *Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects*. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2363.
- [Ulr99] M. Ulrich. *Leitfähigkeitsmodell gassensitiver polykristalliner Metalloxidschichten unter Berücksichtigung von Perkulationseffekten*. Master's thesis, JLU Gießen, IAP, 1999.
- [Ulr03] M. Ulrich. *Transport und Relaxation in nanokristallinen Materialien*. Ph.D. thesis, Justus-Liebig Universität Gießen, Institut für Theoretische Festkörperphysik, 2003.
- [VD03] J. Valle-Delgado *et al.* *Study of the colloidal stability of an amphoteric latex*. *Colloid and Polymer Science* 281 (2003) 708.
- [Wei53] P. B. Weisz. *Effects of Electronic Charge Transfer between Adsorbate and Solid on Chemisorption and Catalysis*. *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953) 1531.
- [Wei06b] A. Weibel, R. Bouchet and P. Knauth. *Electrical properties and defect chemistry of anatase (TiO₂)*. *Solid State Ionics* 177 (2006) 229.
- [wTi06] *Einsatz TiO₂*. URL:<http://de.wikipedia.org/wiki/Titandioxid>, Stand: 14.07.2006.
- [Yan98] H. Yan *et al.* *Characterizations of SnO₂ thin films deposited on Si substrates*. *Thin Solid Films* 326 (1998) 88.
- [Zha06] J. Zhang *et al.* *UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk*. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 927.

3. Experimentelles

Contents

3.1. Präparation	59
3.1.1. Funktionsprinzip der Mühle	59
3.1.2. Paste	60
3.1.2.1. Zusammensetzung der Paste	60
3.1.2.2. Parameter der Mahlung	62
3.1.3. Präparationsverfahren	62
3.1.3.1. Aufträufeln	62
3.1.3.2. Drucken	64
3.1.4. Substrate	64
3.1.4.1. Substrate der Firma UST	64
3.1.4.2. Substrate der Firma Heraeus	65
3.1.5. Tempervorgang	67
3.2. Gasmischanlage	68
3.3. Morphologie und chemische Zusammensetzung	69
3.3.1. Mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen	69
3.3.2. Stickstoff-Physisorption	70
3.3.3. Titration	71
3.4. Literaturverzeichnis Experimentelles	73

Die gassensitive Schicht besteht aus einer Paste und stellt zusammen mit dem Substrat den Gassensor dar. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Herstellung der Paste und anschließenden Untersuchungen der präparierten Zwischen- und Endprodukte. Die Paste wird auf Basis von Zinndioxid hergestellt, das zuvor in einer Perlmühle gemahlen wird. Im Zuge dieser Arbeit soll neben dem Aufträufeln der sensitiven Schicht auf Substrate das Siebdruckverfahren genutzt werden, da hierbei die Massenproduktion einfacher und kostengünstiger umzusetzen ist. Dadurch entstehen Randbedingungen, die bei der Entwicklung der Paste einzuhalten sind. So müssen der Paste zum Beispiel Siebdruckvehikel sowie Additive zur Verbesserung der Haftung auf dem Substrat hinzugefügt werden. Im nachfolgenden Teil wird beschrieben, wie die Paste hergestellt wird.

Neben der siebdruckfähigen Paste aus Zinndioxid, wird aus gemahlenem Zinndioxid eine wässrige Dispersion hergestellt, die für Untersuchungen des Grundwiderstands von Sensoren mit Aluminiumoxid gemischt wird. Das Sol-Gel-Verfahren wird angewendet, um den Korndurchmesser zu reduzieren. Da in Veröffentlichungen das Sol-Gel-Verfahren bisher verstärkt auf Zinndioxid angewendet worden ist und kommerzielle Sensoren auf Basis von Wolframoxid weniger sensitiv auf das Ziel-Gas CO reagieren, konzentrieren sich die folgenden Arbeiten auf Sol-Gel-Verfahren mit Zinndioxid. Für einige Experimente wird das Sol-Gel-Pulver mit Siliziumdioxid gemischt, um das Vorliegen einer Ummantelung abschätzen zu können. Aus den Untersuchungen ergibt sich, dass eine Umsetzung der Synthesen in ein 2D-System nicht sinnvoll ist. Deshalb konzentrieren sich die weiteren Untersuchungen auf die Verarbeitung eines kommerziellen Systems. Es weist eine Kern-Schale-Struktur auf und besteht aus Titandioxid mit verschiedenen Anteilen von Siliziumdioxid.

Anschließend wird die Paste bzw. das Pulver auf Leersubstrate mit und ohne Elektroden-Interdigitalstruktur gebracht und getempert. Die Sensoren werden durch ein Heizungs mäander auf Arbeitstemperatur erwärmt. Mittels der Elektroden werden die elektrischen Veränderungen in der Schicht gemessen. Diese Sensoren werden dazu an eine Gasmischanlage und an die Messelektronik, sowie an eine Heizung angeschlossen. Somit lassen sich Messreihen realisieren, in denen dokumentiert wird, wie sich das Sensorsignal mit dem Gasangebot, der relativen Feuchte der synthetischen Luft und der verwendeten Arbeitstemperatur ändert. Anschließend werden verschiedene optische Methoden zur Untersuchung der Oberfläche und der Korngrößenverteilung angewendet. Da für diese Untersuchungen die Proben zum Teil modifiziert werden müssen (z.B. Aufspütern von Platin), sind diese erst nach den im Folgenden aufgeführten Gasmischerexperimenten durchgeführt worden.

Untersuchungen am Rasterelektronen-Mikroskop (REM, engl. SEM: Scanning Electron Microscope) und Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM, engl. Transmission Electron Microscope) ergeben Abbildungen der Schicht-Morphologie. Die Energie-Dispersive Röntgenanalyse (EDX, engl. Energy Dispersive X-ray analysis) zeigt die chemische Zusammensetzung der Proben, zum Beispiel ob Abrieb durch den Mahlvorgang eine Rolle spielen könnte. Die Sol-Gel-Proben werden zusätzlich mittels Stickstoff-Physisorption auf ihre zugängliche Oberfläche und auf ihre Porösität untersucht. Der stabile pH-Bereich der Probe wird mit Hilfe der Titration ermittelt. Diese Untersuchungen erfolgen in Kooperation mit dem Physikalisch-Chemischen Institut, Prof. Janek und dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Prof. Fröba, der JLU Gießen. Zusätzliche Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. X-ray Diffraction) lassen auf die chemische Zusammensetzung sowie die Kristallausrichtungen und die mittlere Korngröße schließen. Diese Messungen werden zusammen mit dem I. Physikalischen Institut der JLU Gießen, Prof. Meyer, durchgeführt. Eine Abschätzung der Wahrscheinlichkeit einer Ummantelung mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES, engl. Auger Electron Spectroscopy) wird an der Technischen Universität Dänemark¹ in der Arbeitsgruppe von Prof. Chorkendorff am Interdisziplinären Forschungszentrum für Katalyse² durchgeführt.

¹DTU, Danmarks Tekniske Universitet, Technische Universität Dänemark

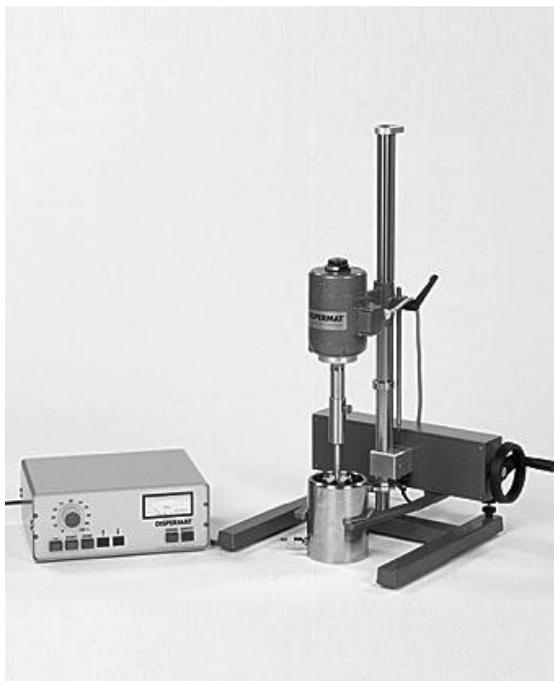
²ICAT, Interdisciplinary Research Center for Catalysis

3.1. Präparation

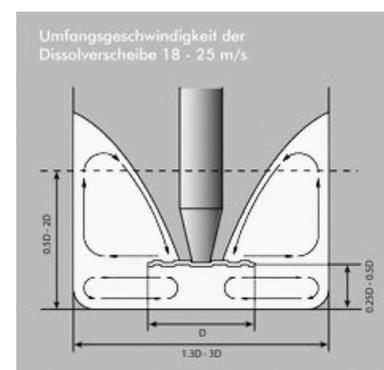
3.1.1. Funktionsprinzip der Mühle

Durch eine kleinere Korngröße erreicht man eine größere effektive Oberfläche der Schicht, um damit die Reaktionsrate pro Zeiteinheit zu erhöhen (siehe Kapitel 1). Es gibt verschiedene Mühltypen, bei allen Methoden zerkleinern Perlen durch ihre Bewegungen die Bestandteile der Paste. Entscheidend sind dabei die Umdrehungsgeschwindigkeit, die Viskosität und Benetzbarkeit der Paste und vor allem die Perlengröße, -dichte und -menge, um einen bestimmten Impuls von den Perlen auf die Körner zu übertragen [VMA]. Um den Abrieb gering zu halten, ist das richtige Material der Perlen und des Bechers abzuwägen, da zusätzliche Verunreinigungen in der Paste die sensitiven Eigenschaften verändern. Neben dem Zerkleinern muss außerdem die Homogenität sichergestellt werden, damit jeder präparierte Sensor ähnliche Eigenschaften aufweisen kann.

Der in dieser Arbeit verwendete Mühlen-Typ ist ein Rührwerk, auch Perlmühle genannt. Als Perlmühle wird der Dispermat LC von der Firma VMA-Getzmann GmbH eingesetzt (Abb. 3.1a).



(a)



(b)

Abbildung 3.1.: Dispermat LC der Firma VMA-Getzmann GmbH (a); in (b) ist das optimale Fließverhalten der Paste - der "Doughnut-Effekt" - dargestellt (aus: [VMA]).

Er eignet sich nicht nur für das Zerkleinern, sondern auch für das Dispergieren, Homogenisieren, Emulgieren und Suspendieren. Dabei wird ein Rotor mit verschiedenen Scheibenaufsätzen

in den Becher gefahren. Die Motordrehzahl ist in einem Bereich von 0 bis 15000 Umdrehungen pro Minute einstellbar. Als Scheibenaufsatz, der senkrecht zum Rotor steht, kann eine so genannte Dissolverscheibe verwendet werden. Damit besteht die Möglichkeit, die Paste zu vermischen. Man kann direkt per Auge überprüfen, ob das optimale Fließbild - der 'Doughnut-Effekt' - erscheint (Abb. 3.1b). Dabei werden die Partikel von unten am Becherrand entlang nach oben transportiert. Im Zentrum des Mahlbeckers gelangen sie wieder nach unten. Die Oberfläche der Feststoffteilchen werden durch das flüssige Medium benetzt und die Agglomerate und Aggregate zu kleineren Teilchen zerteilt. Der doppelwandige Becher kann mit Wasser gekühlt werden, damit auch nach längerer Mahlung die Temperatur der Substanz nicht zu hoch wird. Damit wird verhindert, dass zusätzlich zum Mischen und Zerkleinern weitere chemische oder physikalische Eigenschaften verändert werden. Nach dem Dispergieren werden Perlen hinzugefügt und die Dissolverscheibe durch einen Perlmühleneinsatz ausgetauscht. Jetzt fungiert das Rührwerk als Perlmühle. Die Perlen gleiten an der Mahlscheibe entlang und stoßen gegeneinander oder gegen die Behälterwand. Anschließend wird das Mahlgut von den Mahlperlen getrennt. Das Mahlergebnis ist in Voruntersuchungen verbessert worden, indem die Mahldauer, die Drehzahl, der Leistungseintrag, die Kühlung, den Perlfüllgrad erhöht und andere Perlen verwendet wurden. Anschließend wird zur weiteren Optimierung die Pastenzusammensetzung und der pH-Wert variiert sowie der Mahlbecher ausgetauscht. Die Einstellungen der Mühle sind in 3.1.2.2 beschrieben.

3.1.2. Paste

3.1.2.1. Zusammensetzung der Paste

Um die Paste als sensitive Schicht für einen Gassensor einzusetzen, benötigt man Metalloxid als Basismaterial. Ein aus Zinndioxid hergestellter Sensor zeigt zum Beispiel eine Empfindlichkeit auf das Gas Kohlenmonoxid (CO). Da Messungen (siehe Abschnitt 4.2.3.2) zeigen, dass kommerzielle Gassensoren auf Basis von SnO_2 besser als Sensoren auf Basis von WO_3 auf das Zielgas CO reagieren, wird sich in dieser Arbeit auf SnO_2 konzentriert. Das Zinndioxid wird als Pulver mit einer Korngröße von 99 % unter $5\mu\text{m}$ von der Firma Merck geliefert (Produktnummer: 1.078.181.000). Dies ist für die prinzipielle Funktion der sensitiven Schicht eines Gassensors bereits ausreichend, aber es sind noch weitere Randbedingungen zu berücksichtigen. Für möglichst kleine Körner und eine homogene Schicht wird das Pulver in der Mühle mit Wasser gemischt und gemahlen (siehe Abschnitt 3.1.2.2). Um eine siebdruckfähige Paste zu erhalten, müssen neben SnO_2 (getrocknet nach dem Mahlvorgang) auch ein Siebdruckvehikel (Cellulosederivate) und ein Verdünner (Lösungsmittel) verwendet werden. Damit lässt sich die Viskosität der Paste einstellen und ein Entmischen der Paste verhindern (siehe Abschnitt 4.1). In dieser Arbeit werden das Siebdruckvehikel (ESL400) und der Verdünner (ESL401) von der Firma ESL verwendet.

In Veröffentlichungen [Gui02, Tra01] wird festgestellt, dass Glas die Haftung auf Substrate, die Silizium enthalten, verbessert. Es wird ein Glaspulver von der Firma Ferro eingesetzt mit einer Korngrößenverteilung von 90 % $< 10\text{nm}$ und 100 % $< 15 - 18\mu\text{m}$. Die Fritte ist blei- und cadmiumfrei, alkaliarm und der Glasübergangspunkt liegt bei nur 460°C und der Erweichungspunkt bei 510°C .

REM- und EDX-Untersuchungen (siehe Abschnitte 4.3.2.2 und 4.3.4.2) kommerzieller Gassensoren auf Basis von SnO_2 zeigen den Zusatz Al_2O_3 zur morphologischen Stabilisierung der Schicht, in dieser Arbeit werden Proben mit unterschiedlichen Anteilen von Aluminiumoxidpulver gemischt.

Es werden verschiedene Pastenzusammensetzungen hergestellt. Bei der Probe "Wasser" wird das Zinndioxid in Wasser gemahlen. Die Sensoren W22, W23 werden lediglich dispergiert, die Sensoren W24, W25 30 Minuten und die Sensoren W26, W27 150 Minuten gemahlen. Bei der Probe "ESL" wird Zinndioxid in Wasser 150 Minuten gemahlen, anschließend bei 70 °C über Nacht getrocknet. Dieses Pulver wird anschließend in der Mühle mit Siebdruckvehikel und Verdüner für 30 Minuten gemahlen, wobei nach 20 Minuten die Glasfritte hinzugegeben wird. Bei der Probe "Alu" wird das Zinndioxid in Wasser gemahlen und mit Al_2O_3 in verschiedenen Anteilen gemischt. Die Zusammensetzungen mit gemahlenen SnO_2 -Pulver sind in der Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1.: Zusammensetzungen der Pasten "Wasser", "ESL" und "Alu"

Probe	SnO_2 Teile g	Verdünner	Teile g	Binder	Teile g	Zusatz	Teile g
Wasser	1	Wasser	1,4	-	-	Glasfritte	0
ESL	1	ESL401	5/12	ESL400	7/12	Glasfritte	0; 0,05
Alu	1	Wasser	1,4			Al_2O_3	0; 0,25; 0,5; 1

Nach dem Sol-Gel-Verfahren werden die Proben "Sol-Gel" hergestellt. Dazu wird zunächst aus Zinnchlorid und destilliertem Wasser eine Lösung mit einem pH-Wert von 1,0 als Ausgangslösung hergestellt. Als Zinnchlorid wird "Zinn(IV)-chlorid-Pentahydrat, lump, 98%" der Firma Aldrich verwendet. Anschließend wird Ammoniumhydroxid-Lösung (NH_4OH , 12,5 %) hinzugegeben und der pH-Wert erhöht, bis das Plateau bei pH 9 erreicht wird (siehe Kapitel "Ergebnisse", 4.3.8). Nach dem langsamen Zutropfen wird gewartet, bis sich der pH-Wert eingestellt hat. Zur schnellen Homogenisierung wird ein Magnetrührer eingesetzt. Das hergestellte Sol-Gel wird langsam bei 45 °C im Ofen getrocknet, per Hand mit einem Mörser zerkleinert und bei dem Temperprogramm "Sol-Gel" (siehe Abschnitt 3.1.5) gesintert. Die Probe "Sol-Gel" wird für die Auger-Elektronen-Spektroskopie mit 5 Gewichtsprozent SiO_2 (cab-o-sil M5, Produktnummer 13760, der Firma Riedel-de Haën GmbH) gemischt.

Die Proben "T00", "T04" und "T44" sind kommerziell erhältliche Materialien der Firma Applied Technology Aerosil, Degussa AG. Sie werden als wässrige Dispersion mit 2,5 % Feststoffgehalt bezogen. Die Proben "T00", "T04" und "T44" bestehen aus Titandioxid. Die Probe "T04" enthält neben Titandioxid zusätzlich 0,4 Gewichtsprozent (engl. weight percent wt%) Siliziumdioxid und die Probe "T44" zusätzlich 4,4 wt% Siliziumdioxid. Die Proben sind flammenpyrolytisch³ hergestellt.

Alle Gegenstände, die direkt mit der Paste in Kontakt kommen, werden gereinigt. Dazu werden sie nacheinander in hochreinem Aceton, Isopropanol (2-Propanol) und dann zweimal mit bidestilliertem Wasser für jeweils mindestens 10 Minuten ins Ultraschallbad gelegt. Anschließend werden sie mit synthetischer Luft ausgeblasen und im Ofen bei 70 °C getrocknet.

³Flammenpyrolyse: Methode der Gasphasen-Synthese, bei der die Hitze einer Flamme genutzt wird, um das Ausgangsmaterial zu verdampfen und eine chemische Reaktion zu initiieren [Ait04]. Diese Methode eignet sich zur Herstellung von Nanopartikeln.

Die in Tabelle 3.1 genannten Pasten und die Probe "Sol-Gel" werden für das Aufträufeln auf Substrate weiter verdünnt, dies ist in Abschnitt 3.1.3.1 beschrieben. Die Proben "T00", "T04" und "T44" werden nicht weiter verdünnt.

3.1.2.2. Parameter der Mahlung

Der Ausgangsstoff (Zinndioxidpulver mit 99.9 % der Körner unter $5 \mu\text{m}$) wird in der Perlmühle gemahlen. Dieser wird zu Beginn ca. 30 Minuten im Becher mit Wasser gemischt, dazu wird zunächst eine Dissolverscheibe (Stahl) verwendet. Anschließend tauscht man die Scheibe durch einen Doppelrotor (Zirkonoxid) aus und füllt dazu die Perlen (aus Zirkonoxid und mit Cer stabilisiert). Der Becher wird während des Mahlens abgedeckt, um ein Verdampfen der Chemikalien zu vermeiden.

Die Parameter der Mühle sind so gewählt, dass sich die Paste von unten nach oben im Becher kontinuierlich bewegt ("Doughnut"-Effekt, Abb. 3.1b). Dies kann dadurch erreicht werden, indem die Größe der Dissolverscheibe verändert wird oder die Umdrehungszahl des Motors optimiert wird. Außerdem kann die Viskosität der Probe verändert werden. Das Volumen der Perlen ist etwa dem Volumen der Paste anzugleichen, wichtig ist das Fließverhalten der Paste. In dieser Arbeit werden 1 g Zinndioxid auf 2, 2 g Perlen verwendet.

Die Proben werden in einem 500 ml Becher hergestellt. Erste Proben wurden in einem Becher aus Stahl hergestellt, später wird ein neuer Becher verwendet, dieser ist mit Zirkonoxid ausgekleidet, um den Abrieb zu senken. Gemischt wird mit einer Dissolverscheibe, deren Durchmesser 40 mm beträgt. Der Motor läuft mit (25 – 30) U/min. Für die ersten Mahlungen wurden Perlen mit einem Durchmesser von (0,7 – 1,2) mm, für spätere Mahlungen mit einem Durchmesser von (0,4 – 0,7) mm dazu gegeben und ein Doppelrotor (Zirkonoxid) aufgesetzt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit wird auf 2500 U/min später auf 5000 U/min eingestellt, die Drehzahl wird direkt an der Rotorwelle überprüft. Die Proben werden 0 Minuten, 30 Minuten bzw. 150 Minuten gemahlen. Anschließend wird das Mahlgut mittels Druckluft (synthetische Luft) von den Perlen getrennt. Der neue Becher mit Zirkonoxid-Auskleidung besitzt einen integrierten Sieb, so dass die Probe vor dem Sieben nicht umgefüllt werden muss und während der Druckluftzufuhr die Paste mittels drehendem Doppelrotor bewegt werden kann (APS-System, Abb. 3.2). Mit diesem System erfolgt die Siebung schneller und die Menge der Paste nach der Siebung ist größer als ohne APS-System.

3.1.3. Präparationsverfahren

3.1.3.1. Aufträufeln

Bevor die Paste auf die Keramiksубstrate aufgeträufelt wird, muss eine Verdünnung hergestellt werden. Die hergestellten Pasten und Pulver werden weiter verdünnt (Verhältnis 1 : 5 von Paste:Verdünner bzw. Pulver:Verdünner), dafür wird der bisher eingesetzte Verdünner (Wasser oder Thinner ESL 401) verwendet. Anschließend werden die verdünnten Proben für ca. 10 Minuten ins Ultraschallbad gestellt und direkt vor der Auftragung per Hand geschüttelt, um die mittlere Größe der Agglomerate zu verringern. Dies wurde in Voruntersuchungen mittels Laserbeugungs-

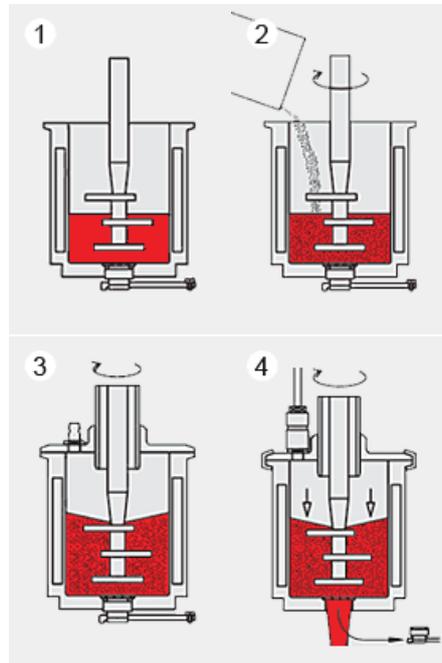


Abbildung 3.2.: Aufbauprinzip des Dispermats LC der Firma VMA-Getzmann GmbH (aus: [VMA])

gerät der Firma Sympatec bestätigt. Der große Einfluss eines Ultraschallbades auf die Homogenität der Dispersion wird von verschiedenen Autoren beschrieben [Pab04, Wan00, Ged01, Degd]. Untersuchungen von Pabón et al. [Pab04] zeigen ein leichtes Ansteigen der Oberfläche und Porosität der im Ultraschallbad behandelten Proben gegenüber denen mit Magnetrührern behandelten Proben. Wang et al. [Wan00] und Genaken et al. [Ged01] verwenden die Kavitation im Ultraschallbad, um bei der Herstellung von mesoporösen Materialien die Synthesezeit zu verkürzen.

Bei Voruntersuchungen zur Siebdruckfähigkeit der Paste werden Keramik (Al_2O_3)-Substrate der Firmen UST und Heraeus verwendet (siehe Abschnitt 3.1.4). Damit kann die sensitive Schicht getempert, auf eine definierte Arbeitstemperatur geheizt werden und während des Gasangebotes die Leitwertänderung gemessen werden. Die Sensorsubstrate werden auf Dil-8-Sockel bzw. TO5-Sockel gelötet.

Bei der Präparation ist es notwendig, dass die Oberfläche des Substrates sauber ist, da dort die Halbleiterschicht aufgebracht wird. Verunreinigungen, vor allem metallische, verändern die elektronische Eigenschaft (Ladungsträgerdichte) des Halbleiters. Fettrückstände können die Haftung der Paste reduzieren. Deshalb werden die Substrate und Geräte vor dem Auftragen der Paste gesäubert. Dazu werden sie nacheinander in hochreinem Aceton, Isopropanol (2-Propanol) und dann zweimal mit bidestilliertem Wasser für jeweils mindestens 10 Minuten bzw. 1 Minute (je nach Substrat) im Ultraschallbad gereinigt. Das Substrat wird auf $516\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $522\text{ }^\circ\text{C}$ hochgeheizt und dies für 10 Minuten gehalten, damit das Wasser auf dem Substrat verdampft. Nach dem Abkühlen werden sofort im Anschluss die Leersubstrate mit der verdünnten Paste (2 bis $20\text{ }\mu\text{l}$ je nach Substrat) beträufelt. Falls nicht anders angegeben sind die Sensoren “T00”, “T04” und

“T44” mit einer Auftrüfelmenge von 9 μl präpariert. Für jede einzelne Auftragung, wird eine neue, gereinigte Pipettenspitze verwendet.

3.1.3.2. Drucken

Parallel zum Auftrüfel-Verfahren wird die Siebdrucktechnik für die Aufbringung der sensitiven Schichten eingesetzt. Um die Sensitivität und die Selektivität der Sensoren reproduzierbar zu untersuchen, ist es wichtig, die Dicke der Schicht konstant zu halten. Denn es entsteht ein Konzentrationsgradient der angebotenen Gase in der porösen Schicht. Bei einer konstanten Schichtdicke ist die Endkonzentration an den Elektroden gleich. Das Siebdruckverfahren bietet nun die Möglichkeit, Sensoren kostengünstig zu produzieren, da dieses Verfahren einfach einzusetzen und vollautomatisch realisierbar ist [Gui02, Kaw00, Dié99]. Die Sensoren sind robust und besitzen eine gute Reproduzierbarkeit [Gui02, Dié99, Kaw98]. Selbst Heterolagen bis zu einer Dicke von 10 μm , sind mittels Siebdruck herstellbar. Somit können verschiedene Kombinationen von Dicke und Material der Schichten besser getestet werden [Kaw00].

In dieser Arbeit wird die Siebdruckmaschine S50 (Halbautomat) von der Firma Ekra verwendet. Das Prinzip des Siebdrucks ist das Folgende: Eine viskose Paste wird auf den Sieb als länglicher Streifen aufgetragen. Bei der Verwendung eines Siebes (anstelle einer Schablone) fährt zuerst die Flutrakel über den Sieb hinweg und flutet so die Zwischenbereiche der Maschen mit der Paste. Nun bewegt sich die elastische Rakel mit konstanter Geschwindigkeit über das Sieb hinweg und drückt die Paste durch die im Sieb durchlässigen Bereiche. Auf dem darunter liegenden Substrat entsteht ein Druckbild, das dem Negativ der Siebmaske entspricht.

Als Sieb kommt eine Bespannung aus Polyestergerewebe mit einem 15 μm Film zum Einsatz. Ein Polyestergerewebe ist elastischer als ein Gewebe aus Stahl und passt sich besser Unebenheiten an. Mit einem 15 μm Film lassen sich Schichten mit der Paste “ESL” von ca. 10 μm (trocken) herstellen. Das Layout ist speziell auf das Substrat SP770 der Firma Heraeus Sensor Technology GmbH (Abschnitt 3.1.4.2) optimiert. Als Rakel werden Streifen vom Profil D (quadratisch im Querschnitt) mit den Härten 70° bis 90° Shore⁴ verwendet. Als Rakelgeschwindigkeit wird für die Vorwärts- und Rückwärtsrichtung 50 mm/sec eingestellt. Außerdem wird der Absprung, Rakeldruck, Abstand des Flut- und Druckrakels eingestellt. Die Halterung für 6 Substrate auf dem Siebdruckertisch ist speziell entwickelt worden. Auf ihm werden die Substrate mit Vakuum fixiert. Die Positionierung bis auf ca. 150 μm wird optisch und mittels Mikrometerschrauben kontrolliert.

3.1.4. Substrate

3.1.4.1. Substrate der Firma UST

Die Paste wird auf Leersubstrate aus Keramik mit Interdigital-Elektrodenstruktur von der Firma UST (UST GmbH, Umwelt Sensor Technik in Geschwenda) aufgebracht (Abb. 3.3). Diese Keramik-Substrate sind Standard für die Dickschichtpräparation. Die interdigitale Struktur wird mit Laser auf einer Fläche von $3 \times 3 \text{ mm}^2$ eingeprägt, auf dieser Fläche wird die sensitive Schicht

⁴Definition nach den Normen DIN 53505 und DIN 7868

aufgebracht. Das Trägermaterial ist Aluminiumoxid. Das Substrat hat einen U-förmigen Heizer aus Platin auf der Substratvorderseite, dieser ist zur Schicht hin isoliert. Die Elektrodengeometrie beträgt: Breite $1870\ \mu\text{m}$ \times Länge $1400\ \mu\text{m}$ \times Dicke $20\ \mu\text{m}$. Der Abstand zwischen den Kammern, d.h. zum benachbarten Elektrodenfinger der anderen Elektrode, beträgt $25\ \mu\text{m}$. Damit ergibt sich ein Längen zu Breitenverhältnis von $2141 : 1$. Dieses Verhältnis ist bei einer Interdigitalstruktur (IDS) wesentlich größer als bei einer Standard-Elektrodenstruktur mit nur zwei gegenüberliegenden Elektroden. Bei gleichem spezifischen Widerstand der Elektroden und der Sensorschicht wird ein geringerer Sensorwiderstand bei der IDS im Vergleich zu der Standard-Elektrodenstruktur gemessen.

Die Substrate sind per Punktschweißung an einem vierbeinigen Sockel angebracht. Da diese freischwebend aufgehängt ist, kann das Substrat thermisch vom Sockel entkoppelt werden. Zwei der Anschlüsse dienen zur Heizungsregelung und zwei zum Auslesen des Leitwerts.

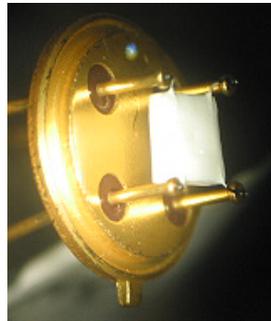


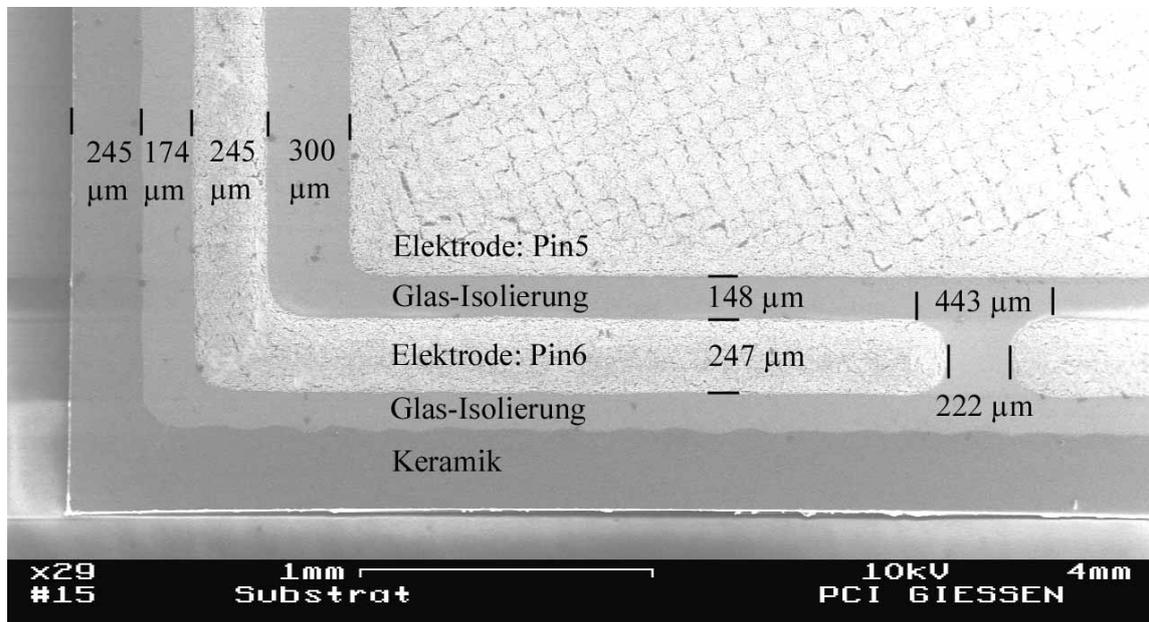
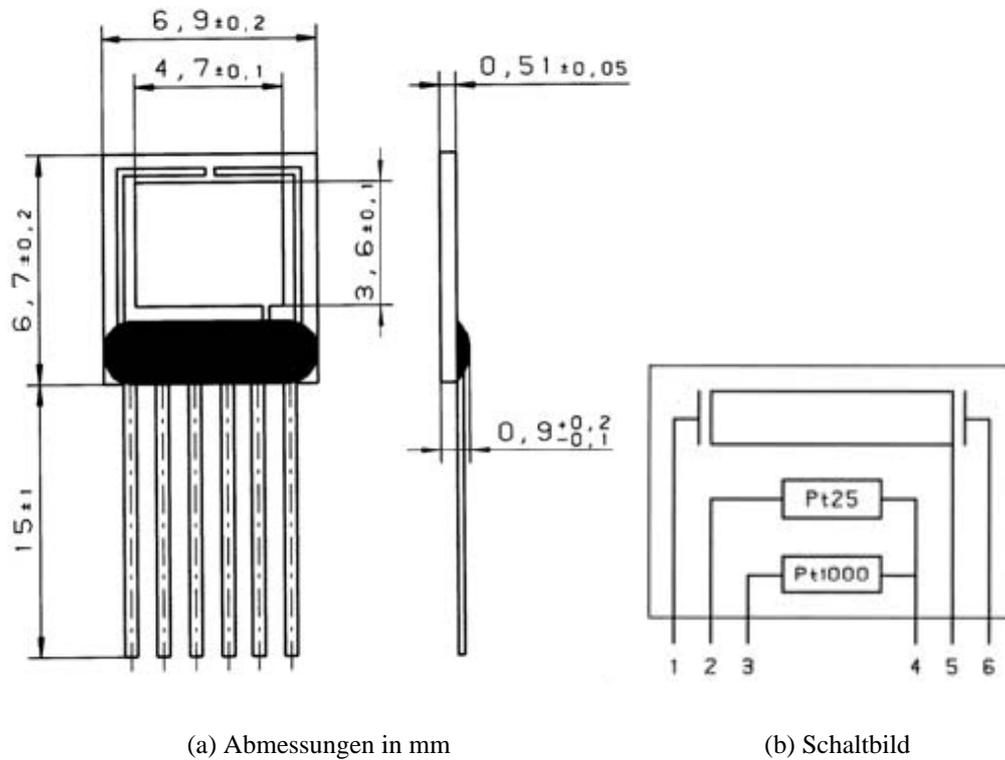
Abbildung 3.3.: Präparierter UST-Sensor, 3D-Aufnahme mit einem Lichtmikroskop von Vision Engineering (Typ VS7)

3.1.4.2. Substrate der Firma Heraeus

Das Substrat SP770 von Heraeus (Heraeus Sensor Technology GmbH in Kleinostheim) ist sowohl für das Aufträufeln als auch für das Bedrucken geeignet. Das Keramiksubstrat besitzt einen mehrschichtigen Aufbau mit einer Platin-Dünnschichtstruktur als Temperatursensor und Heizer auf einem Keramiksubstrat, diese sind abgedeckt mit einer isolierenden Glasschicht (Dickfilm). Die Goldelektroden sind in Flächenform (Dickfilm) aufgebracht (Abb. 3.4). Die Substrate werden vor dem Aufträufeln auf einen TO5-Sockel gelötet. Dazu werden die Bänder auf 1 cm gekürzt, um einen möglichst kleinen Gasblock mit definiertem Gasfluss realisieren zu können. Für die Messungen im Gasmischer ist ein möglichst kleiner Gasblock mit drei Sensoren entwickelt worden. Wird die Schicht aufgedruckt, so erfolgt das Sockeln der Substrate erst nach dem Tempern, da sonst der Sockel (senkrecht zur Keramik) das Drucken behindert.

Zur Auslesung der Leitwertänderung in der Schicht werden Pin 1 und Pin 6 verwendet. Durch Anlegen der Spannung an Pin 2 und Pin 4 wird der Sensor geheizt. Mittels Pin 3 und Pin 4 (Pt 25) kann über den Pt1000B (Temperaturfühler) der Widerstand ausgelesen werden, somit ist eine Zuordnung zwischen Heizerspannung und Temperatur möglich.

3. Experimentelles



(c) Leersubstrat, REM-Aufnahme (Physikalisch-chemisches Institut, Prof. Janek), Vergrößerung: x 29

Abbildung 3.4.: Heraeus-Substrat SP770; (a) und (b) nach: [Her04]

3.1.5. Tempervorgang

Nach der Präparation werden die Sensoren getempert. Dazu werden die Substrate mit der nun aufgetragenen sensitiven Schicht an ein rechnergesteuertes Netzteil angeschlossen. Über einen Zeitraum von 28 h (TP28) oder 89 h (TP89) wird langsam die Spannung erhöht und wieder auf Null Volt gesenkt. Die Haltetemperaturen liegen bei ca. 215 °C und ca. 520 °C. Bei Substraten von UST entspricht dies einer angelegten Spannung von 3 V (213 °C) und 7 V (522 °C). Bei Substraten von Heraeus wird 8 V (247 °C) und 16 V (518 °C) als Heizspannung angelegt (Abb. 3.5).

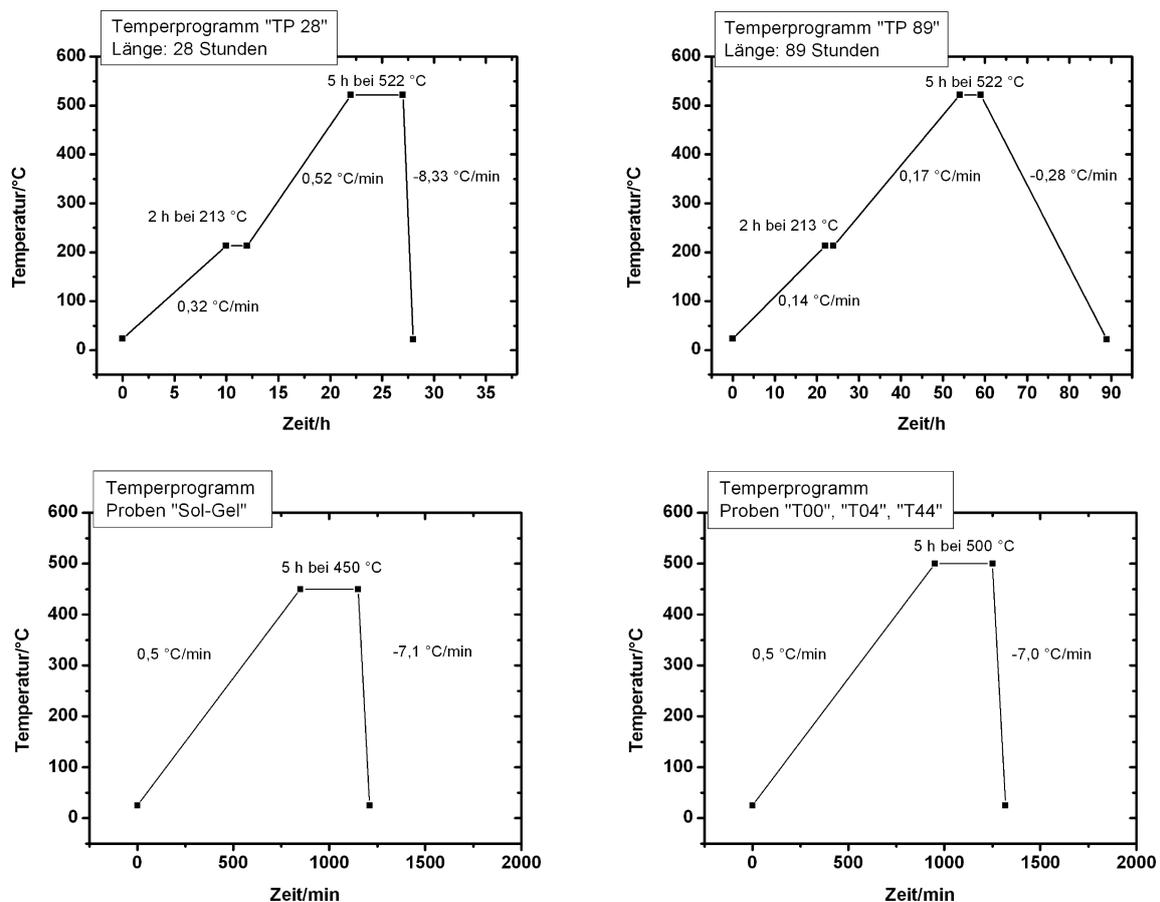


Abbildung 3.5.: Temperaturverlauf während des Temperns der Schichten

Während des Temperns, findet der Sinterprozess statt, die Schicht verdichtet sich. Eine Umsortierung der Gitterebenen erfolgt und Defekte können ausgeheilt werden. (Korngrenzenwachstum: siehe Kapitel "Diskussion" 2.6). Dabei dürfen innerhalb der Schicht keine großen Temperaturgradienten auftreten und der Anstieg der Temperatur sollte nicht zu groß sein. Sonst können Risse auftreten und außerdem die inneren und äußeren Körner nicht gleichmäßig gesintert werden. Die Hauptschwierigkeit bei der Herstellung von Dickschichten ist die Rissbildung, unabhängig davon ob die Präparation durch Aufträufeln oder durch Drucken erfolgt. Während des Temperns bei

Programm "TP28" und "TP89" werden die nichtflüchtigen Lösungsmittel und das Siebdruckvehikel zum Teil ausgebrannt, hierfür wird die Temperatur für eine kurze Zeit bei 213 °C gehalten. Das Glas schmilzt und es bildet sich eine Haftschrift der Paste mit dem Substrat. Bei den Programmen für die Proben "Sol-Gel" und T00", "T04", "T44" wird die Stufe für das Ausbrennen von Zusätzen nicht benötigt. Die maximale Temperatur liegt hier bei 450 °C, dies liegt etwas oberhalb der verwendeten Arbeitstemperatur von 400 °C. Die Proben werden bei Raumluft getempert und währenddessen abgedeckt, damit keine zusätzlichen Fremdkörper hinein gelangen.

3.2. Gasmischanlage

Zur Charakterisierung der Sensoreigenschaften werden verschiedene Gase (synthetische Luft und das Zielgas CO) rechnergesteuert angeboten. Mit der Anlage lassen sich die Gasarten und die jeweiligen Konzentrationen variieren. Außerdem werden der Gesamtfluss und die relative Feuchte des Trägergases gesteuert, auch die Heizung der Sensoren kann computergesteuert werden.

Die Gasmischanlage besteht aus vier Massendurchflussreglern (MFC), zwei für das Trägergas und zwei Regler werden für die jeweiligen Testgase verwendet. Die Prüfgase werden durch Dreiwege-Ventile in den Gasstrom geschaltet, davor werden für kurze Zeit die Leitungen bereits mit dem Gas versetzt. Dadurch lässt sich in relativ kurzer Zeit zwischen verschiedenen Prüfgasen umschalten. Als Trägergas wird üblicherweise synthetische Luft verwendet, ein Teil dieses Gasstroms wird vor der Probenkammer über eine Waschflasche mit destilliertem Wasser zum Befeuchten geleitet. Somit lassen sich verschiedene Feuchtigkeitswerte einstellen. Beim Zuschalten wird der Fluss des trockenen Trägergases reduziert, um den Gesamtstrom konstant zu halten. Die einzelnen Gase werden mit unterschiedlichen MFC gesteuert (jeweils 2 MFC mit $20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ für das Zielgas und mit $500 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ für die synthetische Luft). Da sie beim Einstellen des Flusses zu Überschwingern neigen, werden sie durch ein Steuergerät (MKS Multi Gas Controller 647B) geregelt. Hinter den Dreiwege-Ventilen befinden sich die Sensoren in einem Gasblock. In die drei bis acht Öffnungen im Gasblock werden die Sensorköpfe befestigt. Für die Ablaufsteuerung und die Datenerfassung wird eine im Institut für Angewandte Physik erstellte Basic-Software bzw. Labview-Software verwendet.

Die Sensoren werden wie folgt angeschlossen. Zur Aufnahme der Messwerte wird an den zu messenden Widerstand (sensitive Schicht) eine Messspannung von 0,5 V angelegt und der Spannungsabfall über einen in Reihe geschalteten Referenzwiderstand gemessen, dafür wird ein Spannungsteiler verwendet. Außerdem werden die Sensoren über ein Netzteil, das rechnergesteuert ist, geheizt. Beim Heraeus-Substrat SP770 besteht zusätzlich die Möglichkeit den Temperaturfühler Pt1000B auszulesen. Die Sensorsignale werden über einen Keithley 2000 DMM, 8-Kanal-Scanner, nacheinander mit einer AD-Wandlerskarte im Personal Computer (PC) eingelesen. Der dynamische Bereich des AD-Wandlers sollte optimal genutzt werden, dies ist durch Anpassung des Referenzwiderstands möglich [Die00b, Sch99].

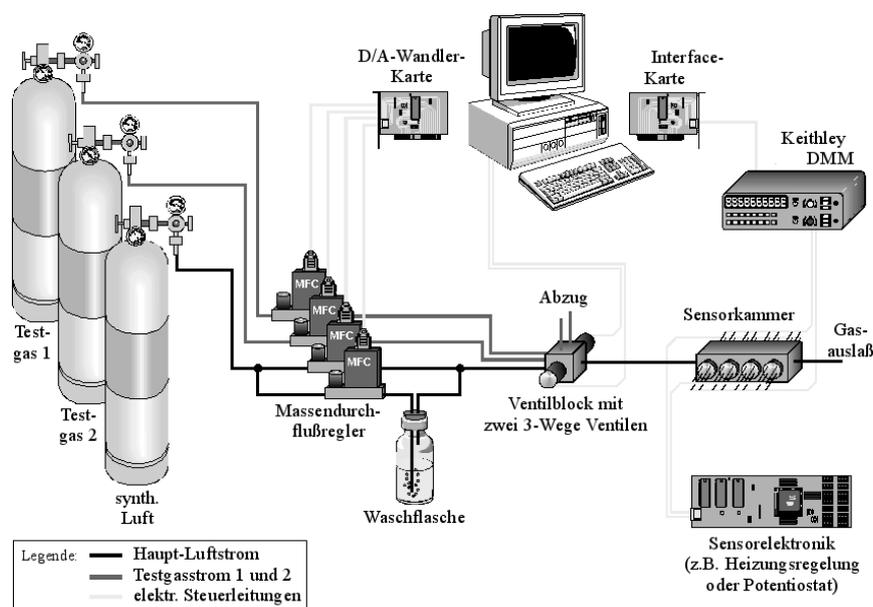


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der Gasmischanlage (aus: [Die00b])

3.3. Morphologie und chemische Zusammensetzung

3.3.1. Mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen

Die Proben werden mit unterschiedlichen mikroskopischen und spektroskopischen Methoden untersucht. Im Folgenden werden die verwendeten Geräte kurz beschrieben: Die Morphologie auf der Oberfläche wird mit oberflächensensitiven Methoden (REM, TEM) und die chemische Zusammensetzung der Probe mit volumensensitiven Methoden (EDX, XRD, AES) untersucht. Am Rasterelektronenmikroskop (REM) werden die Körner dreidimensional abgebildet. Die Zusammensetzung der Probe lässt sich mit Hilfe des Energiespektrums bei der Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmen. EDX ist ein üblicher Zusatz der meisten Elektronenmikroskope. Diese Messungen werden im Physikalisch-Chemischen Institut, Prof. Janek (REM: Leo Gemini 982; EDX: Oxford Instruments, Inca Energy) durchgeführt. Proben mit Korndurchmesser kleiner ca. 20 nm werden am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) CM30-ST der Firma Philips untersucht, dies erfolgt in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Fröba, Institut für Anorganische und Analytische Chemie. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) lassen sich die chemische Zusammensetzung, die kristallinen Ausrichtungen und deren Anteile erkennen. Die mittlere Korngröße kann rechnerisch ermittelt werden. Dies erfolgt in Kooperation mit dem I. Physikalischen Institut, Prof. Meyer, am Siemens D-5000 Diffraktometer. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung und eine daraus folgende Abschätzung der Wahrscheinlichkeit einer Kern-Schale-Struktur wird mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) untersucht. Diese AES-Untersuchungen werden an der Technischen Universität Dänemark⁵ in der Arbeitsgruppe

⁵DTU, Danmarks Tekniske Universitet, Technische Universität Dänemark

von Prof. Chorkendorff am Interdisziplinären Forschungszentrum für Katalyse⁶ durchgeführt. Auf die Funktionsweise dieser Standard-Methoden der Oberflächenanalyse soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, ausführliche Beschreibungen sind in [Ber06, Iba02, Kit05] zu finden.

3.3.2. Stickstoff-Physisorption

Die Physisorption wird zur Ermittlung der frei zugänglichen Oberfläche und der Porenform sowie der Porendurchmesser verwendet. Die Adsorption nach dem Vorgang der Physisorption ist in Kapitel "Grundlagen", 2.2.3, beschrieben. Bei der Stickstoff-Physisorption adsorbiert gasförmiger Stickstoff auf der zu untersuchenden Probe. Dazu wird das Gas in definierter Menge auf die Probe geleitet und gewartet, bis sich das System in einem annähernd thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die anschließende Auswertung der Stickstoff-Physisorption erfolgt anhand der Sorptionsisothermen, diese beschreiben die Druckabhängigkeit bzw. Temperaturabhängigkeit von dem Bedeckungsgrad. Der Bedeckungsgrad ist das Verhältnis der Stoffmenge des Gases (Adsorptiv) zu der Masse der Probe, auf dessen Oberfläche das Gas adsorbiert (Adsorbent). Sechs verschiedene Sorptionsisothermentypen und vier verschiedene Hysteresetypen werden in der Klassifizierung nach IUPAC⁷ unterschieden [Sin85]. Anhand der Sorptionsisothermentypen wird das Material nach der Porengröße in unporöse, makroporöse, mikroporöse und mesoporöse Materialien unterteilt. Die Hysteresetypen beschreiben die Porenstruktur und -geometrie. Die Auswertung der Sorptionsisothermen erfolgt mit der von S. Brunauer, P. Emmet und E. Teller eingeführten BET-Formel [Bru38], die den Effekt der Mehrschichtadsorption berücksichtigt. Daraus lässt sich die Oberfläche der Probe berechnen. Bei bekannter Porenform, meist wird eine zylindrische Probe angenommen, kann die Porengrößenverteilung berechnet werden. Die Berechnung der Porengrößenverteilung nach Barrett, Joyner und Halenda [Bar51] (BJH-Methode) beruht auf der Kelvin-Gleichung. Für mesoporöse Poren unter 5 nm ist die kürzlich entwickelte Auswertung von Sorptionsisothermen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) geeignet [Tho03]. Sie basiert auf statistischer Mechanik. Hierbei werden die gemessenen Isothermen mit simulierten Daten verglichen, wodurch sich die Porendurchmesser ermitteln lassen.

Die Proben werden vor der Stickstoff-Physisorptionsmessung abgewogen (Mindest-Pulvermenge ist 30 g) und ca. 24 Stunden im Vakuum bei 120 °C an einer Degasser-Station der Firma Quantachrome ausgeheizt. Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen werden an einer Autosorb 1 der Firma Quantachrome durchgeführt. Die Analysetemperatur beträgt ca. 77, 4 K. Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit dem Programm Autosorb Version 1.50 der Firma Quantachrome. Die Porengrößenverteilung wird mit der BJH-Methode berechnet, da die Porendurchmesser über 5 nm liegen. Nähere Details siehe Kapitel "Ergebnisse", 4.3.7.

⁶Interdisciplinary Research Center for Catalysis (ICAT)

⁷IUPAC (engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry) steht für die 1919 gegründete Internationale Union für reine und angewandte Chemie.

3.3.3. Titration

Werden Metalloxide in wässrige Lösung gebracht, so bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus (siehe Kapitel "Grundlagen", 2.5.2). Es bilden sich Oberflächenladungen, die negativ oder positiv geladen sind. Gleichen sich die Ladungen aus, so spricht man vom Ladungsnullpunkt. Dieser Punkt kann durch verschiedene Methoden bestimmt werden. Bei der potenziometrischen Titration wird dieser Punkt Ladungsnullpunkt (PZC: engl. point of zero charge) und bei elektrokinetischen Methoden Isoelektrischer Punkt (IEP: engl. isoelectric point) genannt. Der PZC ist in wässriger Elektrolytlösung gleich dem IEP, falls keine Adsorption spezifischer Ionen stattfindet und im Fall vernachlässigbarer oder symmetrischer Gegenionen (gleiche Kationen- und Anionen-Assoziation). In der Oberflächenkomplexierungs-Theorie, im so genannten 2-pK-Modell, lässt sich dies durch $\text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_{\text{iep}} = 0,5 \log(K_p/K_d)$ mit den Gleichgewichtskonstanten K_i beschreiben [Kal00, Sun03]. Hieran lässt sich bereits erkennen, dass der Ladungsnullpunkt und der pH-Wert eng miteinander verknüpft sind [Sun03].

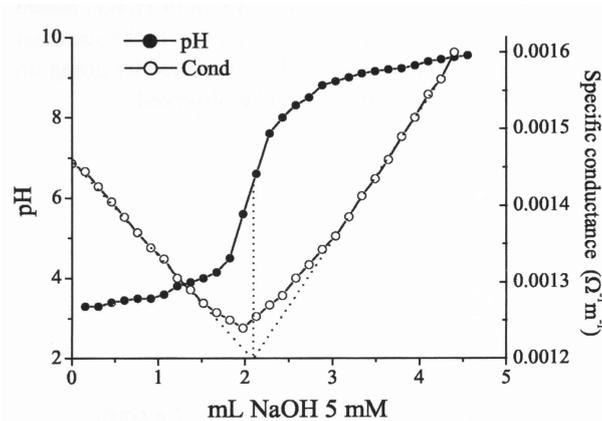


Abbildung 3.7.: Konduktometrische und potenziometrische Titrationskurven von Latex-Partikeln, die in wässriger Lösung dispergiert sind (aus: [But03]).

Der Ladungsnullpunkt (PZC) lässt sich mit Hilfe der potenziometrischen Titration und der Massentitration bestimmen [Kal00]. Am PZC ist die Oberflächenladung Null; bei kleineren pH-Werten ist sie positiv ($\sigma(\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}) > 0$) und bei größeren pH-Werten negativ ($\sigma(\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}) < 0$). Bei der potenziometrischen Titration werden verschiedene Elektrolytkonzentrationen angeboten und der pH-Wert nach Einstellung des Gleichgewichts gemessen. Der PZC ist hierbei eine substanzspezifische Größe und unabhängig von der Ionenstärke der Lösung. Die Titrationskurven bei unterschiedlichen Elektrolyt-Konzentrationen schneiden sich im Ladungsnullpunkt (PZC). Bei der Massentitration werden Suspensionen mit unterschiedlichen Konzentrationen der Metalloxydpartikel hergestellt, und nach Einstellung des Gleichgewichts bei einer reinen Lösung wird einmal der pH-Wert gemessen, d.h. diese Methode beansprucht relativ wenig Zeit. Bei steigender Massenkonzentration ändert sich der pH-Wert weniger stark, bis er bei hoher Massenkonzentration ein konstantes Plateau (pH_{∞}) erreicht, dieses entspricht bei reinen Lösungen dem PZC. Diese Methode kann auch bei geringen Ionenstärken angewendet werden, bei denen die Gegenionen in der Regel nicht assoziieren. Bei beiden Methoden ist zu beachten, dass

3. Experimentelles

insbesondere bei mittleren pH-Werten die Zeitspanne sehr groß ist (10 Minuten bis 24 Stunden), bis sich ein stabiler pH-Wert eingestellt hat.

Der Isoelektrische Punkt (IEP) lässt sich mittels Elektrophorese [RR03] oder durch Messung des Zetapotenzials [Leb04] bestimmen. Wie in [But03] und [Tou02] beschrieben, werden konduktometrische und potenziometrische Titrationskurven parallel durchgeführt, um die Menge an Ionen in der Lösung zu messen. Am Punkt bei dem die Ladung innerhalb der konduktometrischen Titration ein lokales Minimum erreicht, ist die Suspension am wenigsten stabil [But03, Tou02], da hier wenige Oberflächenionen auf den Partikel angelagert sind, die einer Agglomeration entgegenwirken. Bei der potenziometrischen Titration entspricht das Ladungsminimum dem Wendepunkt der Titrationskurve [But03, Tou02] (Abb. 3.7), denn hier sind die jeweiligen Mengen an entgegengesetzt geladenen Ionen aus der Elektrolytlösung gleich, die Summe der Ladung ist Null.

3.4. Literaturverzeichnis Experimentelles

- [Ait04] R. J. Aitken, K. S. Creely und C. L. Tran. *Nanoparticles: An occupational hygiene review*. ISBN: 0-7176-2908-2. Prepared by the Institute of Occupational Medicine for the Health and Safety Executive, Institute of Occupational Medicine, Riccarton, Edinburgh, Research Report Series RR274 Auflage, 2004.
- [Bar51] E. P. Barrett, L. G. Joyner und P. P. Halenda. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [Ber06] L. Bergman und C. Schäfer. ISBN: 3-11-017484-7 Band 5 Lehrbuch der Experimentalphysik: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten. Walter de Gruyter Verlag, 2. Auflage, 2006.
- [Bru38] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [But03] H.-J. Butt, K. Graf und M. Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. ISBN 3-527-40413-9. Wiley-VCH, 2003.
- [Degd] Degussa AG in 40474 Düsseldorf (DE). Schutzrecht: EP 1321444A1.
- [Dié99] A. Diéguez *et al.* Nanoparticle engineering for gas sensor optimisation: improved sol-gel fabricated nanocrystalline SnO₂ thick film gas sensor for NO₂ detection by calcination, catalytic metal introduction and grinding treatments. *Sensors and Actuators B* 60 (1999) 125.
- [Die00b] C. Diehl. *Signalentstehung und Auswertung von Oxidsensoren bei gleichzeitiger Anwesenheit oxidierender und reduzierender Gase*. Dissertation, JLU Gießen, IAP, 2000.
- [Ged01] A. Gedanken *et al.* Using Sonochemical Methods for the Preparation of Mesoporous Materials and for the Deposition of Catalysts into the Mesopores. *Chemistry - A European Journal* 7 (2001) 4546.
- [Gui02] V. Guidi *et al.* Gas sensing through thick film technology. *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 72.
- [Her04] Heraeus Sensor Technology GmbH. *Multi-Sensor-Plattform*. Heraeus Sensor Technology GmbH, Reinhard-Heraeus Ring 23, 63801 Kleinostheim, Deutschland, 2004.
- [Iba02] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen*. ISBN: 3-540-42738-4. Springer Verlag, 2. Auflage, 2002.
- [Kal00] N. Kallay und S. Zalac. Charged Surfaces and Interfacial Ions. *Journal of Colloid and Interface Science* 230 (2000) 1.

3. Experimentelles

- [Kaw98] A. Kawahara. Fabrication of semiconductor oxide thick films by slide-off transfer printing and their NO₂-sensing properties. *Sensors and Actuators B* 49 (1998) 273.
- [Kaw00] A. Kawahara *et al.* Gas-sensing properties of semiconductor heterolayers fabricated by a slide-off transfer printing method. *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 17.
- [Kit05] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. ISBN: 3-486-27219-5. Oldenbourg Verlag, 13. Auflage, 2005.
- [Leb04] S. Lebrette, C. Pagnoux und P. Abélard. Stability of aqueous TiO₂ suspensions: influence of ethanol. *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 400.
- [Pab04] E. Pabon *et al.* TiO₂-SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method. *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (2004) 195.
- [RR03] E. Ruiz-Reina *et al.* Stern-layer parameters of alumina suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 268 (2003) 400.
- [Sch99] A. Schwarz. *Präparation und Einsatz in Sensorsystemen von Gassensoren mit erhöhter Selektivität*. Dissertation, JLU Gießen, IAP, 1999.
- [Sin85] K. S. W. Sing *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603.
- [Sun03] C. Sun und J. C. Berg. A review of the different techniques for solid surface acid-base characterization. *Advances in Colloid and Interface Science* 105 (2003) 151.
- [Tho03] M. Thommes. Powder Tech Note 31: Aspects of the Application of Density Functional Theory (DFT) and Monte Carlo simulation (MC) for micro/mesopore size analysis. Technischer Bericht, Quantachrome GmbH, 2003.
- [Tou02] F. Tourinho *et al.* Surface Charge Density Determination in Electric Double Layered Magnetic Fluids. *Brazilian Journal of Physics* 32 (2002) 501.
- [Tra01] E. Traversa *et al.* Sol-gel Processed TiO₂-Based Nano-Sized Powders for Use in Thick-Film Gas Sensors for Atmospheric Pollutant Monitoring. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 22 (2001) 167.
- [VMA] VMA-Getzmann. Katalog.
- [Wan00] Y. Wang *et al.* Sonochemical Synthesis of Mesoporous Titanium Oxide with Wormhole-like Framework Structures. *Advanced Materials* 12 (2000) 1183.

4. Ergebnisse

Contents

4.1. Drucken	77
4.1.1. Heraeus-Substrat: Temperaturkennlinie	79
4.1.2. Heraeus-Substrat: Haftungsuntersuchungen	80
4.2. Widerstandsänderung der Sensoren im Gasmischer	80
4.2.1. Grundwiderstand	82
4.2.1.1. Vergleich der Druckpaste mit verschiedenen Anteilen der Glasfritte	82
4.2.1.2. Vergleich der Paste "Alu" mit verschiedenen Anteilen von Aluminiumoxid	83
4.2.2. Sensitivität auf Kohlenmonoxid (CO)	84
4.2.2.1. Abhängigkeit der Sensitivität von der Arbeitstemperatur	84
4.2.2.2. Abhängigkeit der Sensitivität von der Pastenzusammensetzung	88
4.2.2.3. Abhängigkeit der Sensitivität von der Korngröße	88
4.2.3. Variation der Konzentration von Kohlenmonoxid (CO) sowie der Feuchte	88
4.2.3.1. Eigenpräparation von Sensoren	90
4.2.3.2. Kommerziell erhältliche Sensoren	90
4.2.4. Variation der Konzentration von Wasserstoff (H ₂) sowie der Feuchte	96
4.2.5. Variation der Konzentration von Ethanol (C ₂ H ₅ OH) sowie der Feuchte	97
4.3. Morphologie und chemische Zusammensetzung	108
4.3.1. Aufnahme vom bedruckten SP770-Sensor	108
4.3.2. REM-Aufnahmen	109
4.3.2.1. Eigenpräparation von Sensoren	109
4.3.2.2. Kommerziell erhältliche Sensoren	111
4.3.3. TEM-Aufnahmen	113
4.3.3.1. Eigenpräparation von Sensoren	113
4.3.3.2. Kommerziell erhältliches Material	115
4.3.4. Untersuchungen mittels EDX	118

4.3.4.1.	Eigenpräparation von Sensoren	118
4.3.4.2.	Kommerziell erhältliche Sensoren	122
4.3.4.3.	Kommerziell erhältliches Material	123
4.3.5.	Untersuchungen mittels XRD	123
4.3.6.	Untersuchungen mittels AES	123
4.3.7.	Stickstoff-Physisorption	126
4.3.8.	Titrationenuntersuchung	127
4.3.9.	Schichtdickenmessung	127
4.3.9.1.	Bedruckte Sensoren	127
4.3.9.2.	Aufgeträufelte Suspensionen	128
4.4.	Literaturverzeichnis Ergebnisse	131

Dieses Kapitel beschreibt zu Beginn die Umsetzung der Siebdrucktechnik für gassensitive Schichten. Im nächsten Abschnitt wird auf die elektrischen Eigenschaften der Sensoren näher eingegangen. Es wird der Grundwiderstand, die Sensitivität der Sensoren auf die Gase Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Ethanol beschrieben. Dabei wird insbesondere der Einfluss der relativen Feuchte der synthetischen Luft untersucht. Bei Gasangebot von Kohlenmonoxid wird die Abhängigkeit der Sensitivität von verschiedenen Parametern wie der Arbeitstemperatur der Sensoren, der Pastenzusammensetzung und der Korngröße untersucht. Die verwendeten Sensoren werden mit verschiedenen Methoden auf ihre Morphologie wie z. B. Homogenität der Schicht, Kern-Schale-Struktur, Korngröße, frei zugängliche Oberfläche, Stabilität, Schichtdicke untersucht, damit ist eine Messung der chemischen Zusammensetzung, zwecks richtiger Zuordnung der Partikel, nötig. Es werden verschiedene Mikroskop-Techniken (Lichtmikroskop, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskop) und die daran gekoppelte Energiedispersive Röntgenanalytik eingesetzt. Außerdem werden die Methoden der Röntgendiffraktometrie, Auger-Elektronen-Spektroskopie sowie der Stickstoff-Physisorption und der Titration verwendet. Die verwendeten Sensoren sind Eigenpräparationen und kommerziell bezogene Sensoren. Als Halbleitermaterial wird vor allem Zinndioxid, aber auch Titandioxid und bei einem Sensor Wolframoxid eingesetzt. Dabei werden teilweise Mischungen mit isolierenden Materialien wie SiO_2 oder Al_2O_3 und Katalysatoren wie Palladium verwendet. Einen tabellarischen Überblick über die im Gasmischer gemessenen Sensoren bezüglich ihren elektrischen Eigenschaften, der Messverläufe und der Herstellung sowie der Modellbeschreibungen findet sich in Kapitel "Diskussion", Abschnitt 5.6.

4.1. Drucken

Die Sensoreigenschaften lassen sich nur dann optimieren, wenn einzelne Parameter relativ konstant gehalten werden können. Beim Einfluss der Morphologie auf die sensitiven Eigenschaften der Schicht dominieren vor allem die Korn- und Porengröße, der Versinterungsgrad der Körner und die Schichtdicke. Mit Hilfe der Siebdrucktechnik lässt sich eine definierte Schichtdicke herstellen. Das Verfahren ist im Abschnitt 3.1.3.2 beschrieben.

Ursprünglich war geplant, die sensitive Paste auf Si-Wafern zu drucken. Die Si-Wafer sollten extern hergestellt werden, wobei es jedoch zu Problemen bei der Herstellung kam, so dass schnell eine einfache Lösung für das Drucken gefunden werden musste. Dabei sollte bei dem verwendeten Substrat die Kontaktierung nach außen bereits vorhanden sein. Ansonsten müssen nach dem Druckvorgang die Kontaktdrähte aufwendig gebondet und der Sensor gesockelt werden. Beim Drucken ist es wichtig, dass die Oberfläche flach ist, sonst riskiert man eine Zerstörung des Siebes während des Druckens. Die Rakel muss einen definierten Anpressdruck über die Substratfläche besitzen.

Nach Gesprächen mit verschiedenen Substratherstellern wurde bei der Firma Heraeus Sensor Technology GmbH ein geeignetes Substrat gefunden (Abb. 3.4 im Kapitel "Experimentelles"). Die Kontaktdrähte verlaufen parallel zur Oberfläche des Substrates, dadurch kann das Substrat unter das Sieb gelegt werden ohne das Gewebe zu zerstören. Des Weiteren entfällt die aufwendige Kontaktierung und das Sockeln der Leersubstrate. Es ergibt sich aber ein Problem mit der Klebung der Kontakte. Der Klebewulst über den Drähten war anfangs zu hoch, so dass die Rakel keine Linie mit dem Sieb bilden konnte und der gleichmäßige Anpressdruck von der Rakel auf das Sieb nicht gewährleistet werden konnte. Dank großer Unterstützung der Firma Heraeus Sensor Technology GmbH und verschiedenen Tests konnte dieses Problem behoben werden. Zum einen wird bei der Herstellung des Substrates die Höhe des Klebewulsts stark verringert (auf $0,9 \text{ mm} \pm 0,15 \text{ mm}$ Keramik und Klebung) und zum anderen eine Aussparung in der Rakel eingeschnitten. Außerdem ist eine geeignete Halterung der Substrate auf dem Drucktisch angefertigt worden. Kameras und Software kommen zum Einsatz, um das Sieb und die Aussparung der Rakel auf das Substrat anzupassen. Ein Layout mit Aussparungen im Sieb ist entwickelt worden, um so die Elektroden optimal mit Paste zu bedecken. Als Rakel werden Streifen vom Profil D (quadratisch im Querschnitt) mit den Härten 70° bis 90° Shore verwendet. Es zeigte sich, dass das Drucken mit einer sehr harten Rakel (90° Shore) die besten Ergebnisse erzielt werden.

Die Siebdruckpaste muss bestimmte rheologische Eigenschaften erfüllen, damit ein gutes Druckergebnis erzielt wird. Die Viskosität der Paste muss so eingestellt sein, dass die Paste im Grundzustand (wenn keine Scherung vorliegt) ihre Form beibehält, d.h. das Druckbild darf nicht verlaufen. Eine zu hohe Viskosität darf sie jedoch ebenfalls nicht besitzen, da sonst die gleichmäßige Bewegung der Paste durch die Rakel beim Druckprozess nicht mehr gewährleistet ist. Daraus folgt, dass bei beginnender Scherung die Schubspannung möglichst steil ansteigen sollte [Fleb].

Als Paste werden drei verschiedene Zusammensetzungen zum Testen verwendet, der Gewichtsanteil SnO_2 zu Binder inklusive Verdünner beträgt 1:0,8; 1:1 und 1:1,4. Bei der dünnen Paste zeigt sich eine Blasenbildung und die gedruckte Schicht verläuft schnell (Abb. 4.1a). Die dicke Paste rollt nicht über das Sieb hinweg, somit entsteht keine gleichmäßig glatte Schicht.

4. Ergebnisse

Die Paste mit einem Gewichtsanteil SnO_2 zu Binder inklusive Verdüner von 1:1 besitzt eine optimale Viskosität, dies entspricht der Probe “ESL” (Abb. 4.1b).

Es werden während dieser Tests weitere Druckparameter angepasst: Rakeldruck, Rakelgeschwindigkeit, Rakeleinkerbung in der Tiefe und Breite, Abstand der Flut- und Druckrakel zum Sieb sowie Rakeldruck.

Da bei der Sol-Gel-Herstellung im Labormaßstab nur geringe Mengen an Material gleichzeitig hergestellt werden können (0,2 g nach dem Tempern), wird auf die Präparation dieser Probe mittels Siebdrucktechnik verzichtet. Für einen Druckvorgang sind 30 g Paste notwendig, um eine gleichmäßige Schicht während des Druckens zu realisieren. Bei geringerer Menge an Paste ergibt sich ein dünner Film von Paste, der Lücken aufweist und keine reproduzierbaren Sensoren ergibt. Für das Drucken wird bei der Probe “ESL” ein Ansatz von 120 g SnO_2 -Pulver angesetzt, um eine Homogenisierung in der Perlmühle während der Beimischung von Siebdruckvehikel und Thinner zu gewährleisten. Um den Einfluss der Zusätze Siebdruckvehikel und Thinner auf die elektrischen Eigenschaften der Sensoren mit TiO_2 auszuschließen, werden die Proben “T00”, “T04” und “T44” ausschließlich aufgeträufelt. Das Drucken von Titandioxid ist aber prinzipiell möglich, dies wird in [Tra01] und [Car99] beschrieben.

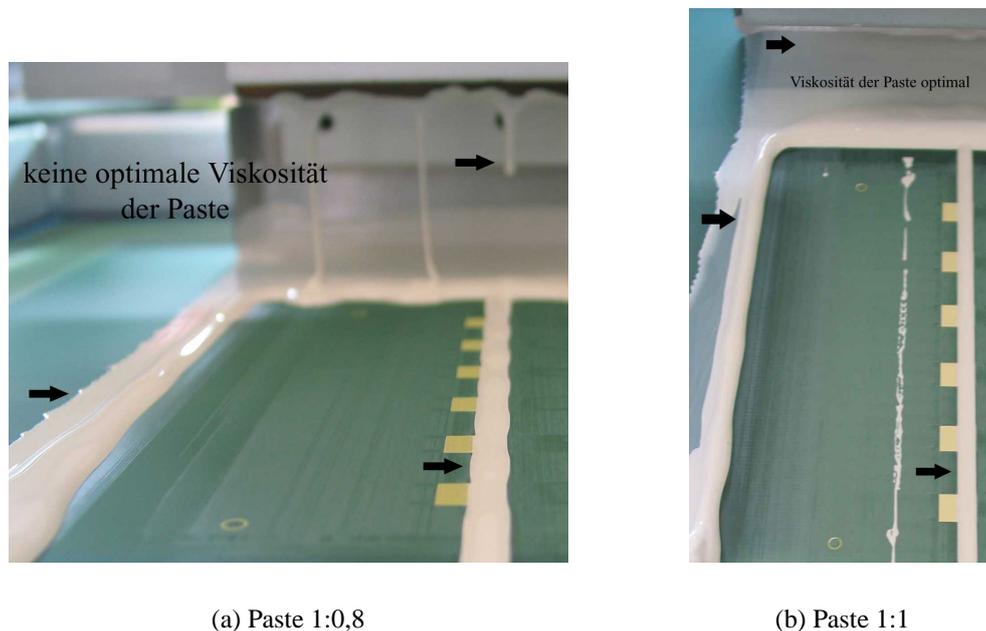


Abbildung 4.1.: Aufnahme mit einer digitalen Kamera während des Druckens: (a) von der zu dünnen Paste (1:0,8), die Paste verläuft auf dem Sieb und tropft von der Rakel herunter; (b) von der Paste mit einer optimalen Viskosität (1:1), die Paste verläuft nicht.

4.1.1. Heraeus-Substrat: Temperaturkennlinie

Das Substrat SP770 besitzt sechs verschiedene Pins als Anschlussmöglichkeit wie in Abbildung 3.4 gezeigt. Mittels Pin 3 und Pin 4 kann über den Platin-Widerstandssensor Pt1000B, auch Temperaturfühler genannt, der Widerstand ausgelesen werden, somit ist eine Zuordnung zwischen Heizspannung und Temperatur möglich.

Der Zusammenhang zwischen Temperatur T und Widerstand bei dieser Temperatur R_T lässt sich durch Polynome der Form $R_T = R_0 \times (1 + \alpha T + \beta T^2)$ näherungsweise beschreiben. Ein Pt1000 besitzt bei 0 °C den Widerstand $R_0 = 1000 \Omega$, die Koeffizienten für den Pt1000 sind $\alpha = 3,829 \times 10^{-3}/T$; $\beta = -5,85 \times 10^{-7}/T^2$, die Grenzabweichung für einen Klasse B Typ ist $\pm 0,3 \times 0,005 \times |T|$. Bei 500 °C entspricht dies einer Abweichung von $\pm 2,8$ °C. Der Sensor (SP770-Substrat) besitzt bei 15 V an Luft eine Leistungsaufnahme von ca. 3,4 W.

Bei Messungen zur Abhängigkeit der Temperatur von der Heizspannung werden Heizspannungen bis 16 V am Leersubstrat angelegt und der gemessene Widerstand mit dem zuvor gemessenen R_0 und der oben genannten Formel zur Temperatur am Temperaturfühler umgerechnet (Abb. 4.2). Dies wird mit Messungen mittels Infrarot-Quotiententhermometer der Firma Mau-

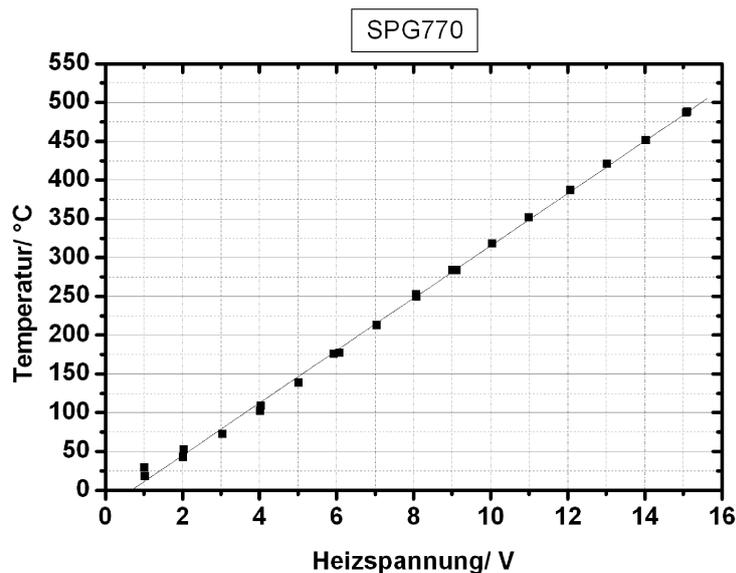


Abbildung 4.2.: Zusammenhang zwischen Temperatur und Heizspannung am Heraeus-Substrat SPG770. Methode: Bei angelegter Heizspannung am Leersubstrat wird der Widerstand des Pt1000B gemessen und auf Basis der Kennlinie des Pt1000B auf die Temperatur umgerechnet. Darstellung von Mehrfach-Messungen und linearem Fit.

rer verglichen. Dieses Gerät ist eine Spezialanfertigung mit einem Messfleck von 0,3 mm im Durchmesser bei 70 mm Abstand und einer Messweite von 61 mm. Der Temperaturmessbereich erstreckt sich von 300 °C bis 1200 °C. Es wird auf der Keramikunterseite gemessen, um keinen Fehler durch einen veränderten Abstrahlungs-Koeffizienten bei Metall zu erhalten. Die Temperaturen hierbei liegen unterhalb der für den Temperaturfühler bestimmten Temperatur. Bei zum

Beispiel 15 V ist die Temperatur auf der Anzeige des Infrarot-Quotiententhermometer um 60 °C tiefer als am Temperaturfühler. Dies lässt sich auf den Wärmeverlust innerhalb des Substrates und auf den Wärmeverlust an die Luft zurückführen.

4.1.2. Heraeus-Substrat: Haftungsuntersuchungen

Die Proben “ESL” und “Wasser” werden auf das Heraeus-Substrat SP770 aufgebracht. Bei der Probe “ESL” (gedruckt) tauchen keine Haftungsprobleme auf, wohin gegen bei der Probe “Wasser” (aufgeträufelt) die sensitive Schicht während des Temperns, von der Mitte des Substrats SP770 ausgehend, abplatzt. Um dies näher zu untersuchen, wird die Oberfläche des Substrates im Höhenprofil mittels Perthometer (sogenannter Alphastepper) und mittels REM gemessen.

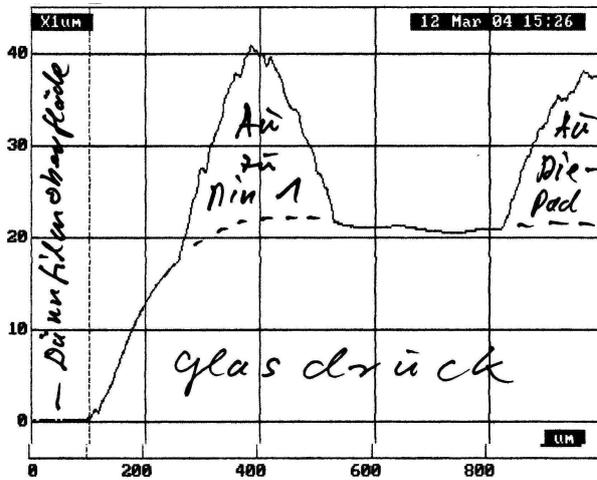
Die Perthometermessungen werden bei der Firma Heraeus Sensor Technology GmbH durchgeführt und zeigen die Rauigkeit der verschiedenen Materialien auf der Oberseite des Substrats. Auf der Keramik ist zunächst die Platinstruktur und darauf als Isolierung eine Glasschicht aufgebracht. Diese Glasschicht ist ca. 20 μm dick. Dort wird nun Gold als Elektroden aufgesputtert, dieses ist ebenfalls ca. 20 μm dick (Abb. 4.3). Diese Sprünge im Höhenprofil sind vergleichbar mit denen der UST-Substrate. Die einzelnen Materialien zeigen verschieden starke Rauigkeiten. Die Keramik hat in der Rauigkeit im Mittel ein Delta von Spitze zu Spitze von 150 nm, sie ist sehr eben. Die Goldoberfläche zum Vergleich zeigt in der Rauigkeit einen mittleren Sprung von 0,5 μm bis 1 μm .

Die Paste muss vor allem auf dem Gold haften. Zur Ansicht der Morphologie des Goldes werden zusätzlich Messungen am REM durchgeführt. Diese zeigen eine Netzstruktur des Goldes mit Maschen von 80 μm^2 bis 100 μm^2 . Bei einer Probe mit abgeplatzter Schicht erkennt man bei höheren Auflösungen, dass im Gold Poren mit mittleren Durchmesser um die Größenordnung 2 μm existieren (Abb. 4.4). SnO_2 -Körner haben sich dort abgelagert, wobei die kleinen SnO_2 -Körner einen Durchmesser von ca. 15 nm und die größeren um die 70 nm besitzen. Diese Bilder zeigen, dass prinzipiell eine Haftung der SnO_2 -Körner auf der Goldstruktur möglich ist.

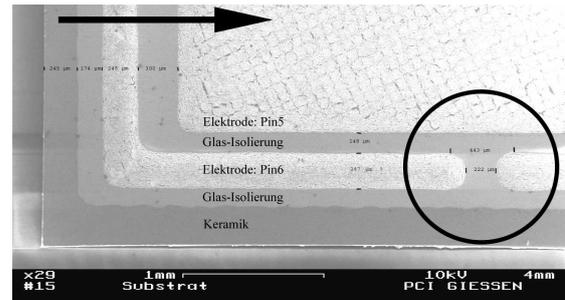
Aus den oben genannten Gründen wird ein weiterer Ansatz für die Lösung des Haftungsproblems verfolgt. Es wird eine kleinere Menge der Paste “Wasser” auf die Heraeus-Substrate aufgebracht, statt 20 μl werden nun 10 μl aufgeträufelt. Hierbei zeigen sich keine Risse mehr und die Paste haftet gut auf dem Substrat, d.h. die Verdünnung und die Auftragsmenge der jeweiligen Paste muss dem Substrat angepasst werden.

4.2. Widerstandsänderung der Sensoren im Gasmischer

An der Gasmischanlage wird zum einen die Stabilität der gassensitiven Eigenschaften der Sensoren untersucht, zum anderen die Sensitivität der Sensoren auf die Gase Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoff (H_2) und Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Hierbei wird neben dem Grundwiderstand und der Sensitivität auch der Einfluss der relativen Feuchte untersucht. Die relative Feuchte wird im Folgenden stellvertretend für die relative Feuchte der synthetischen Luft genannt.



(a) Leersubstrat, Perthometermessung (Heraeus Sensor Technology GmbH)



(b) Leersubstrat, REM-Aufnahme (PCI der JLU Gießen), Vergrößerung: x 29

Abbildung 4.3.: Perthometermessung eines Leersubstrats SP770. Es zeigt die Messung (a) in Pfeilrichtung (b) über die Goldelektroden an Pin 1 und Pin 5. Das Höhenprofil von Pin 1 ist mit dem von Pin 6 in (b) identisch (Abb. 3.4a). Die x- und y-Richtung ist jeweils in μm angegeben. Die Elektroden sowie die Glas-Isolierung sind ca. $20 \mu\text{m}$ hoch. Zur Messung des Sensorsignals werden Pin 1 und Pin 6 verwendet, dies entspricht dem Bereich des Kreises (b).

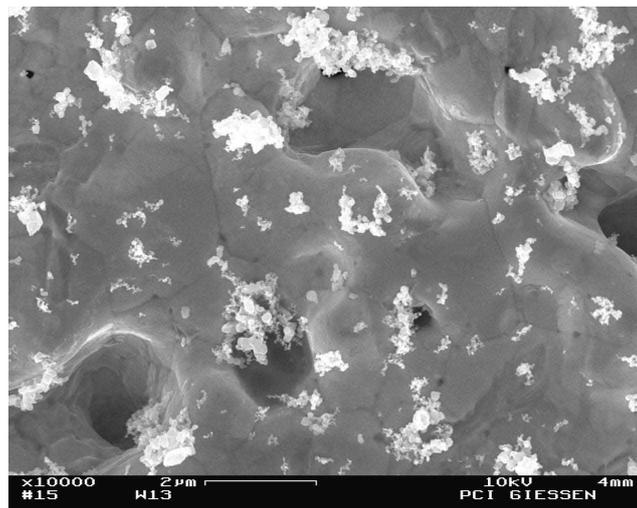


Abbildung 4.4.: REM-Aufnahme eines Substrats SP770 mit Ausschnitt der Goldoberfläche, auf der sich SnO_2 -Körner abgelagert haben. Vergrößerung: $\times 10.000$

Das Sensorsignal besitzt einen Grundwiderstand R_0 unter synthetischer Luft, dieser Wert wird als 100 % definiert. Wird ein Gas angeboten, verändert sich der Widerstand R_{Gas} bzw. der Leitwert $G_{\text{Gas}} = 1/R_{\text{Gas}}$. Bei den in dieser Arbeit verwendeten n-leitenden Metalloxiden sinkt der Widerstand (bzw. steigt der Leitwert) bei Gasangebot von CO, H₂ und C₂H₅OH, d.h. der Widerstand ist kleiner (bzw. Leitwert größer) als 100 %. Die Sensitivität S bei diesen Sensoren ist so definiert, dass bei den hier angebotenen Gasen die Sensitivität $S = \frac{R_0}{R_{\text{Gas}}}$ größer als Eins ist. Je größer S , desto größer ist die Signal-Änderung beim Gasangebot und desto empfindlicher reagiert der Sensor auf die angebotene Gaskonzentration (Abb. 4.7). Eine ausführliche Darstellung der relevanten Größen bei Messungen von Gasangeboten im Allgemeinen sind im Anhang A zu finden.

Das Zielgas Kohlenmonoxid wird bei allen in dieser Arbeit verwendeten Sensortypen angeboten; beim Sensortyp "Alu" wird lediglich der Grundwiderstand näher untersucht. Zusätzlich werden die Gase Wasserstoff und Ethanol bei den Sensoren aus TiO₂ ("T00") sowie aus TiO₂ – SiO₂ ("T04" und "T04") angeboten. Zwischen den Zeitintervallen mit Zielgas-Angebot (10 min) strömt für 10 Minuten synthetische Luft durch den Sensorblock. Die relative Feuchte beträgt während der Messungen 5 % (bzw. 4 %), 50 % (bzw. 64 %) bzw. 95 %. Mit Hilfe der Heizungsregelung werden Arbeitstemperaturen von 180 °C bis 520 °C eingestellt. Eine Übersicht über die Herstellung der verwendeten acht Sensortypen sowie über die einzelnen Messverläufe und die Messwerte ist in 5.6 zu finden. Zum besseren Vergleich sind die Skalierungen der folgenden Graphen für einen Sensortyp gleich gewählt (zum Beispiel Graphen: Sensitivität der Sensoren "Wasser" bei 4 % bzw. 64 % relativer Feuchte).

4.2.1. Grundwiderstand

4.2.1.1. Vergleich der Druckpaste mit verschiedenen Anteilen der Glasfritte

Um die Haftung der Paste auf dem Substrat zu verbessern, wird eine Glasfritte von der Firma Ferro eingesetzt. Dadurch wird die SnO₂-Kristalldichte verdünnt, was zu einer niedrigeren Koordinationszahl der SnO₂-Kristallite führt. Während des Temperns weicht das Glas auf. Guidi et. al. [Gui02] stellen fest, dass die Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit der Adsorbate rapide sinkt, wenn zu viel Glas verwendet wird. Glas kann als Isolator betrachtet werden, so dass der Gesamtwiderstand der Paste größer wird. Auch die in dieser Arbeit mit Glasfritte hergestellten Sensoren zeigen einen höheren Widerstand als die Sensoren ohne Glasfritte. Bei aufgeträufelten Sensoren mit 5 % Glasfritte ist der Grundwiderstand bis zu einem Faktor 100 größer, bei den gedruckten Sensoren um den Faktor 25 größer als bei Sensoren ohne Glasfritte. Vergleicht man die bedruckten Sensoren ohne und mit 5 % Glasfritte, so zeigt sich die Tendenz, dass die Sensoren mit Glasfritte nicht nur hochohmiger sind, sondern auch stärker streuen. So liegen die Grundwiderstände bei 14 V und 4 % relativer Feuchte bei Sensoren mit der Paste ohne Glasfritte bei 48 kΩ und streuen mit dem Faktor 1,9 (Abb. 4.5); bei Sensoren mit der Paste mit Glasfritte bei 1 MΩ mit dem Faktor 7,8 bzw. bei 600 kΩ mit dem Faktor 4. Es wird vermutet, dass keine ausreichende Homogenisierung der Paste mit Glasfritte vorliegt. Voruntersuchungen zeigten, dass die Glasfritte nicht die gesamte Mahldauer (150 Minuten) mitgemahlen werden sollte, da hierbei ein erhöhter Anteil von Abrieb zu finden ist. Deshalb wird die Glasfritte erst nach dem

Mahlen des Zinndioxids hinzu gegeben und nur 10 min mitgemahlen.

Messungen zeigen, dass Sensoren mit 8 % und 18 % Glasfritte bereits einen Grundwiderstand über $2\text{ M}\Omega$ aufweisen, stark streuen und in mehreren Fällen bei Gasangebot die Signal-Richtung umkehren. Wie auch die Gruppe um Epifani feststellte [Epi01], sollte die Menge des Zusatzes weniger als 5 % der Zinnmenge betragen (bei SnO_2 im Sol-Gel-Verfahren hergestellt), da sonst der Zusatz die elektrische Leitfähigkeit des Sensors zu stark beeinflusst und dies zu einer Reduzierung der Sensitivität führt. Die weiteren Untersuchungen erfolgen deshalb mit einer Paste $\leq 5\%$ Gewichtsanteil an Glasfritte.

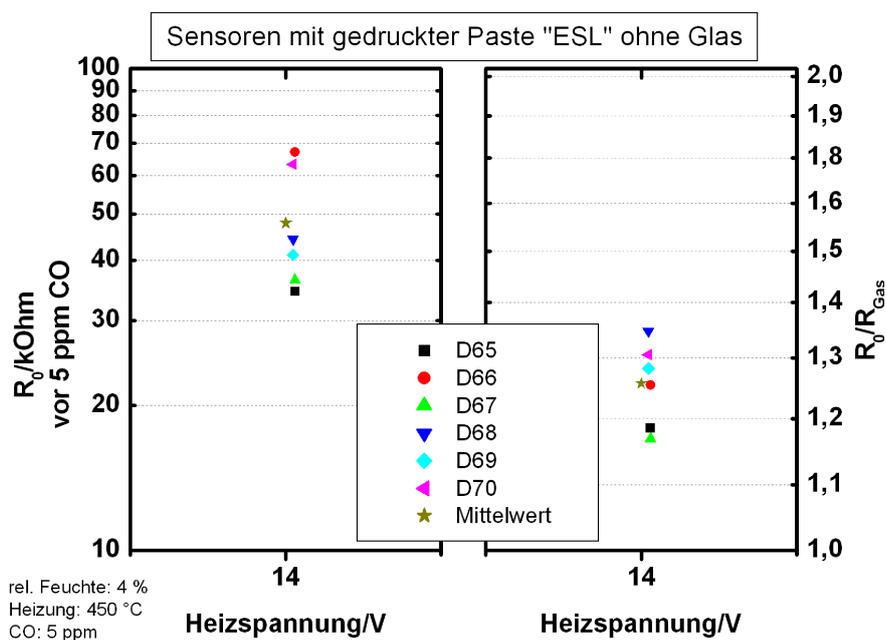


Abbildung 4.5.: Sensoren gedruckt mit Paste "ESL" ohne Glas. Links ist der Grundwiderstand vor 5 ppm CO und rechts die Sensitivität auf 5 ppm CO eingetragen (relative Feuchte 4 %; Heizspannung 14 V (entspricht 450 °C)).

4.2.1.2. Vergleich der Paste "Alu" mit verschiedenen Anteilen von Aluminiumoxid

Messungen an kommerziellen Sensoren mittels EDX zeigen, dass zur morphologischen Stabilisierung Aluminiumoxid eingesetzt wird (siehe Kapitel 4.3.4.2). Ausgehend von der Paste "Wasser" (150 Minuten gemahlene SnO_2 mit einem Wasser zu SnO_2 -Verhältnis von 1:5) werden verschiedene Anteile von Aluminiumoxid hinzugefügt. Dabei werden Pasten mit den Anteilen SnO_2 zu Al_2O_3 von 1:0; 1:0,25; 1:0,5 und 1:1 (dies entspricht 0 %, 20 %, 33 % und 50 % Gewichtsprozent) hergestellt und auf UST-Substrate aufgetragen. Es zeigt sich die Tendenz, dass mit zunehmendem Anteil von Al_2O_3 der Grundwiderstand steigt. Bei 50 % relativer Feuchte und 367 °C Arbeitstemperatur ändert sich der mittlere Grundwiderstand der Paste je nach Anteil von Al_2O_3 . Bei der Paste ohne Al_2O_3 ist der mittlere Widerstand 20 k Ω , bei der Paste mit SnO_2 zu

4. Ergebnisse

Al_2O_3 von 1:0,5 beträgt der mittlere Grundwiderstand 1,6 M Ω (Abb. 4.6). Es zeigt sich, dass man beim Zusatz einen Gewichtsanteil nicht größer als SnO_2 zu Al_2O_3 von 1:0,25 anwenden sollte, da ansonsten der Grundwiderstand des Sensors zu hoch wird.

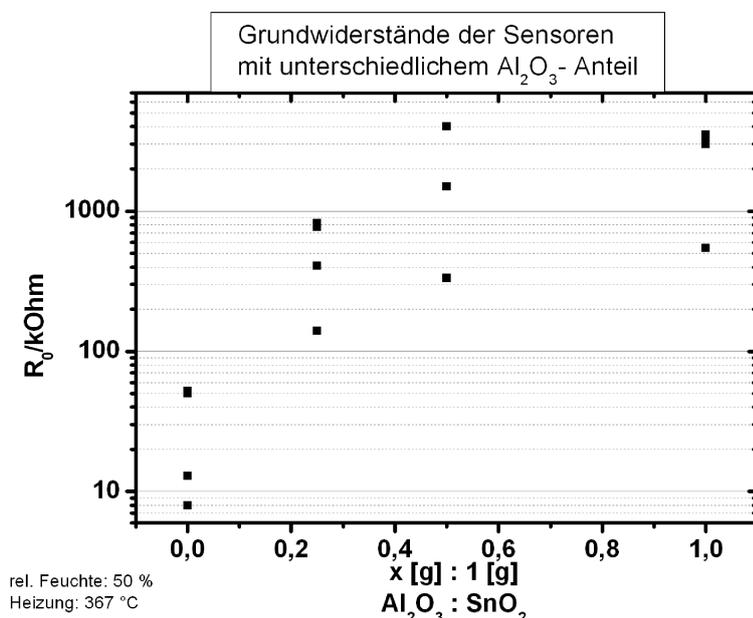


Abbildung 4.6.: Abhängigkeit des Grundwiderstands bei verschiedenen Anteilen von Aluminiumoxid. Es sind jeweils auf drei bzw. vier UST-Substrate die Suspensionen mit bestimmten Anteilen (SnO_2 zu Al_2O_3 von 1:0; 1:0,25; 1:0,5 und 1:1) aufgeträufelt.

4.2.2. Sensitivität auf Kohlenmonoxid (CO)

4.2.2.1. Abhängigkeit der Sensitivität von der Arbeitstemperatur

Beim Gasangebot von CO zeigen SnO_2 -Schichten eine hohe Sensitivität bei einer Arbeitstemperatur über 350 °C-400 °C [Jin98]. Dieses Ergebnis kann dadurch erklärt werden, dass der Sauerstoff auf der Oberfläche bei niedrigen Temperaturen nicht so aktiv ist, während einige der adsorbierten Sauerstoffmoleküle wieder von der Oberfläche bei höheren Temperaturen desorbieren. Es existiert eine optimale Temperatur, bei der die beiden Effekte ausgeglichen sind, um ein Maximum der Gassensitivität zu erreichen [Li99].

Die Messungen zeigen, dass die optimale Arbeitstemperatur bei der Probe “ESL” (mit und ohne Glas) und der Probe “Wasser” bei > 480 °C liegt (Abb. 4.8b). Bei den Sensoren “Sol-Gel” liegt die optimale Arbeitstemperatur bei 400 °C, beim Sensor UST2300 bei 340 °C bis 390 °C. Hingegen liegt beim Sensor USTW330 die Arbeitstemperatur für die höchste CO-Sensitivität bei ≤ 55 °C. Die Angaben beziehen sich auf die errechnete Temperatur am Temperaturfühler bzw. am Heizer (Abb. 4.2).

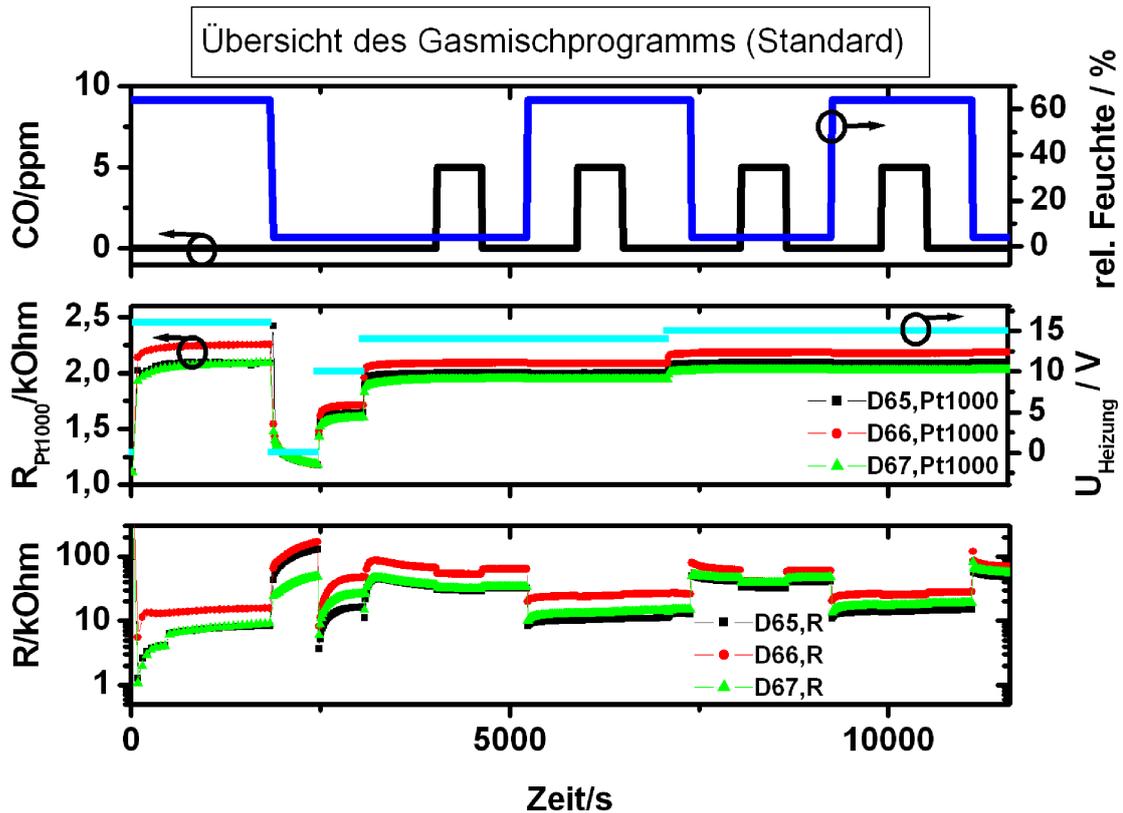
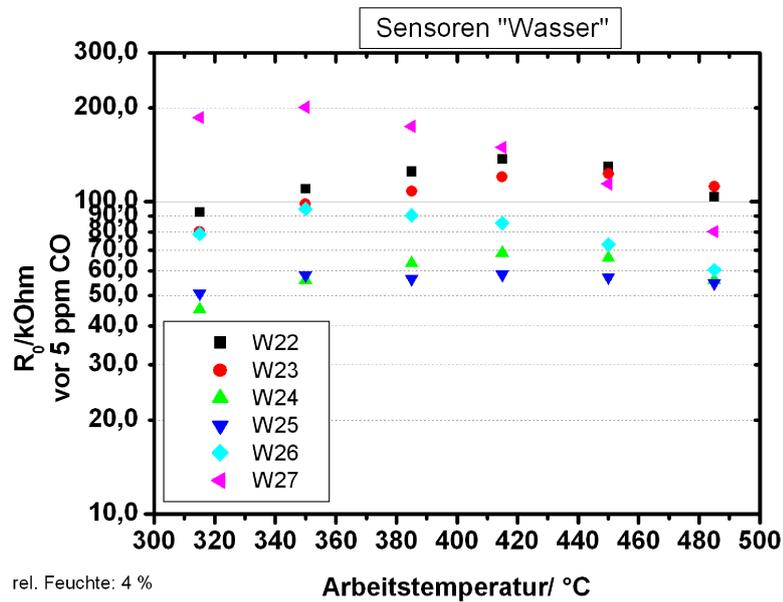
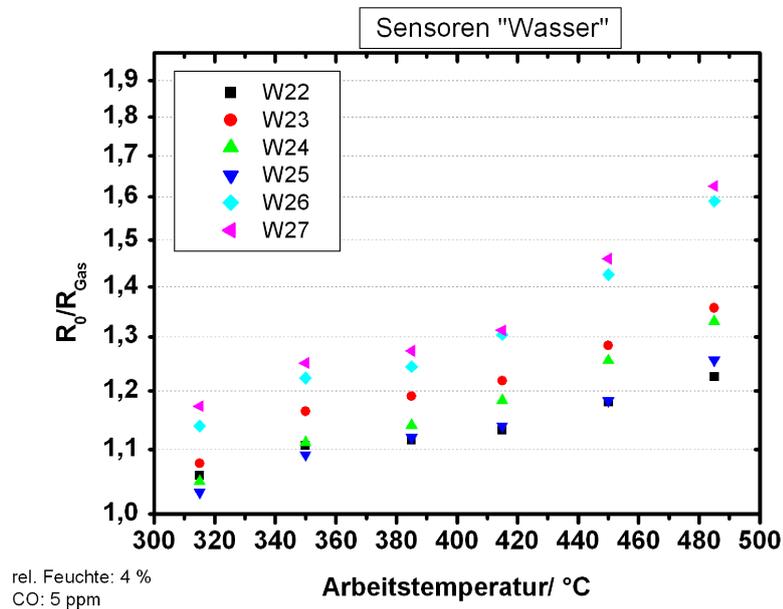


Abbildung 4.7.: Gasmischprogramm: Zeitlicher Verlauf der Konzentration von CO (oben, Skala links), relativer Feuchte (oben, Skala rechts), Heizspannung (mitte, Skala rechts) sowie Widerstand am Pt1000 (mitte, links) und Widerstand der Sensoren (unten). Zu Beginn werden die Sensoren bei hoher Heizspannung und relativer Feuchte ausgeheizt. Die relative Feuchte wird zwischen 4 % und 64 % variiert, bei diesen werden jeweils zweimal für 10 Minuten 5 ppm CO angeboten. Die Heizspannung liegt bei 0 V, 10 V, 14 V, 15 V, 16 V; Dementsprechend verändert sich das Signal des Pt1000. Es sind die Widerstände der Sensoren “ESL”, D65 bis D67, aufgetragen.

4. Ergebnisse

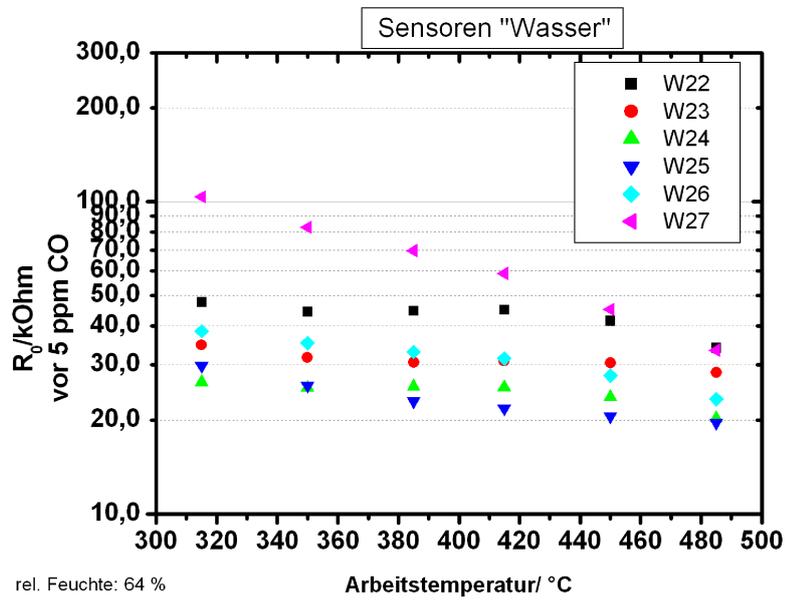


(a)

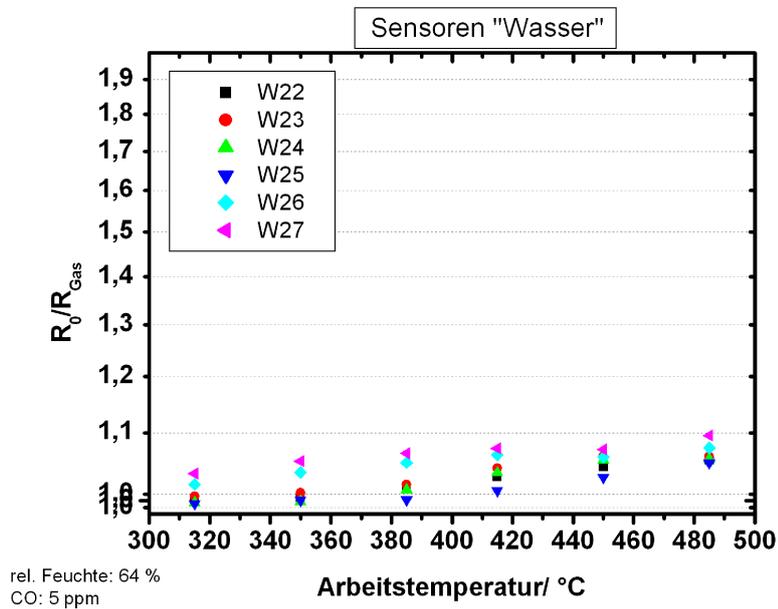


(b)

Abbildung 4.8.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor 5 ppm CO (a) und der Sensitivität auf 5 ppm CO (b) der Sensoren "Wasser" von der Arbeitstemperatur bei 4 % relativer Feuchte.



(a)



(b)

Abbildung 4.9.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor 5 ppm CO (a) und der Sensitivität auf 5 ppm CO (b) der Sensoren "Wasser" von der Arbeitstemperatur bei 64 % relativer Feuchte.

4.2.2.2. Abhängigkeit der Sensitivität von der Pastenzusammensetzung

Die Sensoren mit der Paste "ESL" ohne und mit 5 % Glasfritte bedruckt zeigen ähnliche Werte bei Gasangebot von 5 ppm CO. So liegen die Sensitivitäten (450 °C Betriebstemperatur; 4 % relativer Feuchte; 5 ppm CO) bei der Paste "ESL" mit Glasfritte bei 1,17 bis 1,37. Die Paste "ESL" ohne Glasfritte zeigen dazu ähnliche Streuungen (siehe Druck II und III), ebenso innerhalb der Chargen. Bei Verwendung der gleichen Paste und Druckereinstellungen steht eine Chargennummer für den ersten Druck (Test auf Keramik ohne weitere Strukturierung), zweiten Druck (auf gereinigte Leersubstrate) und den dritten Druck (auf gereinigte Leersubstrate). So liegen die Sensitivitäten (450 °C Betriebstemperatur; 4 % relativer Feuchte; 5 ppm CO) für den Druck II zwischen 1,18 und 1,38 und für den Druck III zwischen 1,15 und 1,49 (Druck II: siehe Kapitel 4.2.1.1, Abb. 4.5).

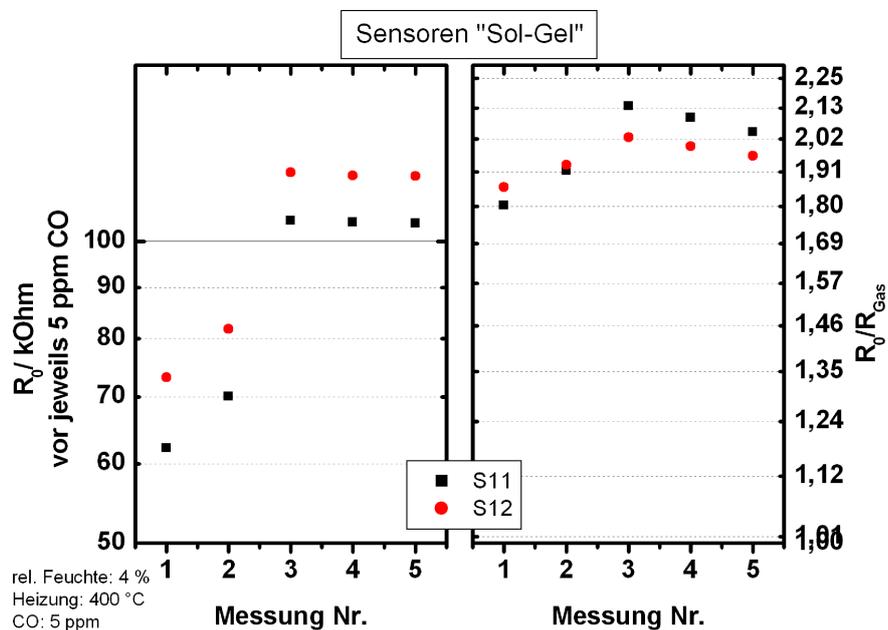
4.2.2.3. Abhängigkeit der Sensitivität von der Korngröße

Die Sensitivität nimmt bei kleineren Korndurchmesser zu, vgl. hierzu Abb. 4.8, 4.9 mit 4.10. Bei den Sensoren "Sol-Gel" (7 nm ± 1 nm Korndurchmesser) ergibt sich im Mittel bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C bei 4 % relativer Feuchte eine Sensitivität von 1,98 und bei 64 % relativer Feuchte eine Sensitivität von 1,53 (Abb. 4.10). Bei den Sensoren "Wasser" (ca. 70 nm mittlerer Korndurchmesser, 150 Minuten gemahlen) werden die Mittelwerte der Arbeitstemperaturen von 385 °C und 415 °C gebildet, hierbei ergibt sich bei 4 % relativer Feuchte eine Sensitivität von 1,30 (Abb. 4.8b) und bei 64 % relativer Feuchte eine Sensitivität von 1,07 (Abb. 4.9b). Die Sensoren W22, W23 sind lediglich dispergiert, die Sensoren W24, W25 30 Minuten und die Sensoren W26, W27 150 Minuten gemahlen. Die Sensoren mit der größten Mahldauer zeigen hierbei die höchste Sensitivität. Die Abhängigkeit der Sensitivität von der Korngröße wird in Kapitel 5.6 diskutiert.

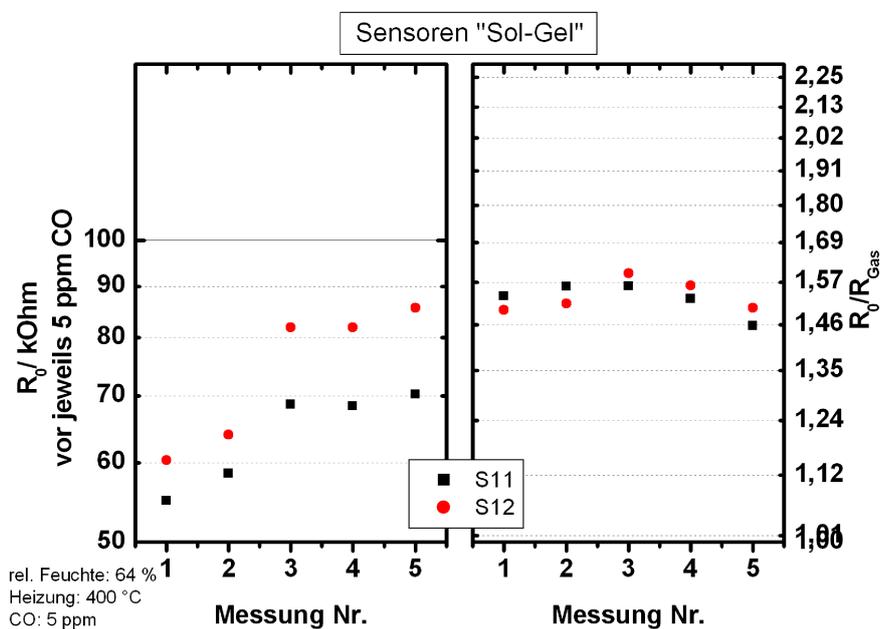
4.2.3. Variation der Konzentration von Kohlenmonoxid (CO) sowie der Feuchte

Kohlenmonoxid wird im Standardprogramm mit einer Konzentration von 5 ppm für 10 min angeboten, bei Messungen mit Variation der Gaskonzentration werden zwischen 0,5 ppm und 500 ppm CO angeboten. Die relative Feuchte beträgt bei den Messung 4 % bzw. 64 %, ausgenommen die Sensoren "T04" und "T44", sie werden bei relativen Feuchten von 5 %, 50 % bzw. 95 % betrieben. Mit Hilfe der Heizungsregelung werden Arbeitstemperaturen von 180 °C bis 520 °C eingestellt. Die Zuordnung von Betriebstemperatur und Konzentration zu den jeweiligen Sensoren ist Abschnitt 5.6 in den Tabellen 5.2 und 5.3 zu finden.

Die Sensoren, die aus Zinndioxid bestehen, zeigen alle ein ähnliches Verhalten auf das Gas Kohlenmonoxid und auf die Feuchte. Die Sensitivität nimmt mit steigender CO-Konzentration zu und der Grundwiderstand (Leitwert) bei steigender Feuchte ab (zu). Bei gleichzeitigem Angebot von Kohlenmonoxid und Feuchte sinkt bzw. steigt die relative Änderung des Leitwerts mit zunehmender Feuchte (Tab. 5.7 in Abschnitt 5.6). Diese Ergebnisse sind in folgenden Abbildungen gezeigt: Sensoren "Wasser" (Abb. 4.8 und 4.9), Sensoren "ESL" (Abb. 4.5), Sensoren



(a) rel. Feuchte: 4 %



(b) rel. Feuchte: 64 %

Abbildung 4.10.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor 5 ppm CO (links) und der Sensitivität auf 5 ppm CO (rechts) der Sensoren "Sol-Gel" bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 4 % relativer Feuchte (a) bzw. 64 % relativer Feuchte (b).

“Sol-Gel” (Abb. 4.10), UST-Sensoren (UST10MU, 1330, 2330, 5330, W330) (Abb. 4.14 und 4.15), Sensoren “T04” und “T44” (Abb. 4.12 und 4.13).

Bei keinem der oben genannten Sensoren ist eine Perkolation zu erkennen, dieses Ergebnis wird in 5.4.2 diskutiert.

4.2.3.1. Eigenpräparation von Sensoren

Die Sensoren “Wasser” werden mit dem Standardprogramm (Abb. 4.7) betrieben. Die mit der Paste “ESL” bedruckten Sensoren, die 5 % Glasfritte enthalten, werden Gaskonzentrationen von 0,5 ppm bis 7,5 ppm angeboten. Des Weiteren werden UST-Substrate mit aufgeträufelter Paste “ESL”, die 5 % Glasfritte enthält, vermessen. Es werden CO-Konzentrationen zwischen 2 ppm und 32 ppm angeboten. Die Sensoren “Sol-Gel” werden bei 0,5 ppm bis 10 ppm CO betrieben (Abb. 4.11). Die Sensoren “T04” und “T44” werden bei CO-Konzentrationen zwischen 0,5 ppm und 500 ppm gemessen (Abb. 4.12 und 4.13). Die Messung in Abbildung 4.12 ist nur einmal durchgeführt. Wie in Kapitel “Grundlagen” in Abschnitt 2.4 beschrieben, zeigt sich bei den TiO₂-Sensoren ein n-leitendes Verhalten, das in dieser Arbeit verwendete Titandioxid besteht aus Anatas:Rutil mit einem Anteil von 80:20.

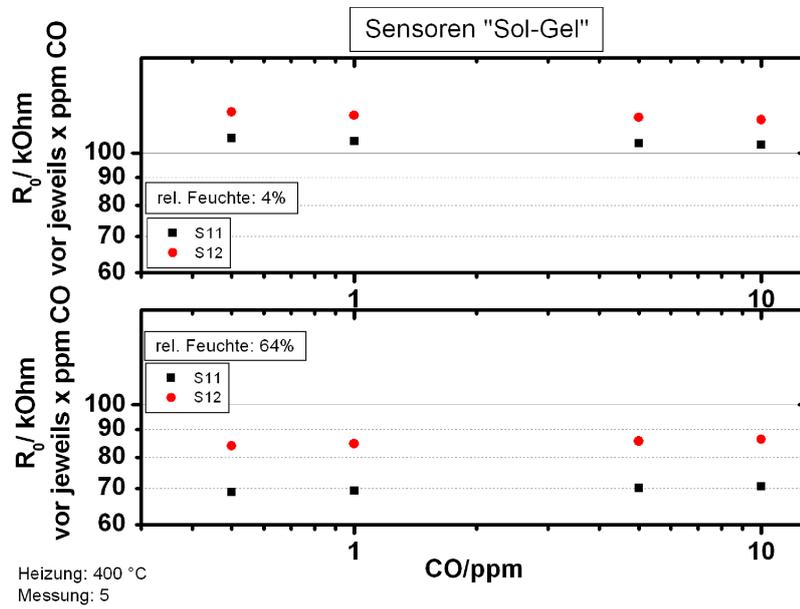
4.2.3.2. Kommerziell erhältliche Sensoren

Es werden Messungen mit verschiedenen kommerziell erhältlichen Sensoren der Firma UST durchgeführt. Die Sensoren UST1330, UST2330 sind auf Basis von SnO₂ hergestellt und die Sensoren UST5300, USTW330 auf Basis von WO₃. Des Weiteren wird der Sensor UST10MU vermessen. Dieser Sensor ist baugleich zu dem Sensor, dessen Aufnahmen mittels REM eine Ummantelung (2D-System) zeigen (Abb. 1.2 und 1.3). Nachfolgende Messungen am REM und EDX-Messungen bestätigen dies (siehe Kapitel 4.3.2.2, 4.3.4.2). Der Sensor UST10MU ist ein Einzelstück und ist kommerziell nicht mehr verfügbar.

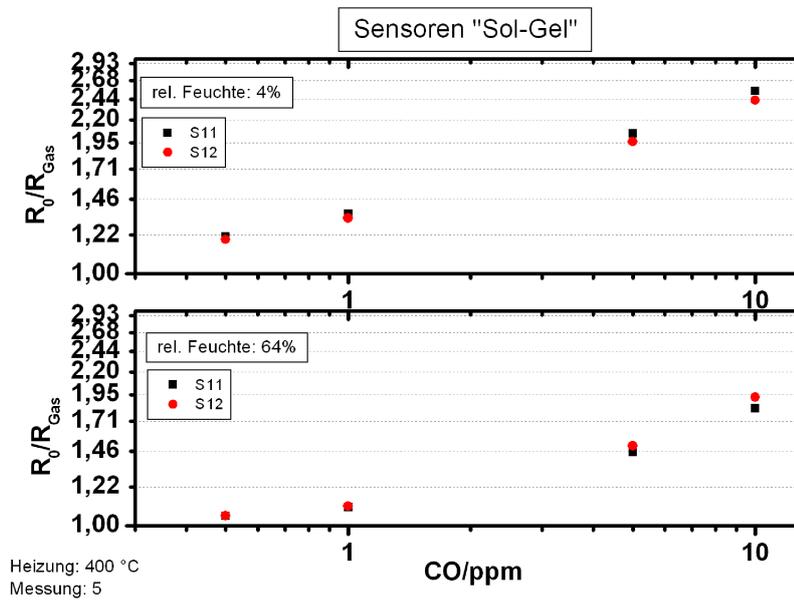
Es werden verschiedene Parameter während der Messungen am Gasmischer variiert, um die optimalen Einstellungen der jeweiligen Sensoren für eine mögliche Perkolation zu erhalten. Die Messungen werden bei Arbeitstemperaturen zwischen 55 °C und 445 °C durchgeführt. Das Gas wird 10 min und 20 min angeboten und die Zeit zwischen den Gasangeboten nach Änderung der Heizspannung und der Feuchte verlängert. Als Gas wird CO angeboten, die Konzentration wird zwischen 0,5 ppm und 20 ppm variiert.

Der Sensor UST2330 zeigt die größte Sensitivität auf CO, im Vergleich dazu sind die Sensoren auf Basis von WO₃ weniger sensitiv auf CO (Abb. 4.14 und 4.15). Deshalb wird sich bei den weiteren Untersuchungen zunächst auf Schichten auf Basis von SnO₂ konzentriert.

Der Sensor UST10MU zeigt auch bei höheren Gaskonzentrationen noch keine gute Empfindlichkeit. Das Sensorsignal bei Gasangebot ist nicht, wie erwartet, eine schnell abfallende Exponentialfunktion, sondern sinkt sehr langsam ab und driftet nach Ausschalten des Gases langsam wieder nach oben. Auch bei Variation der Arbeitstemperatur und der Dauer des Gasangebots bis auf 20 min zeigt der Sensor diesen Effekt. Als Gassensor kann er aufgrund dieses langsamen Driftens nicht eingesetzt werden.

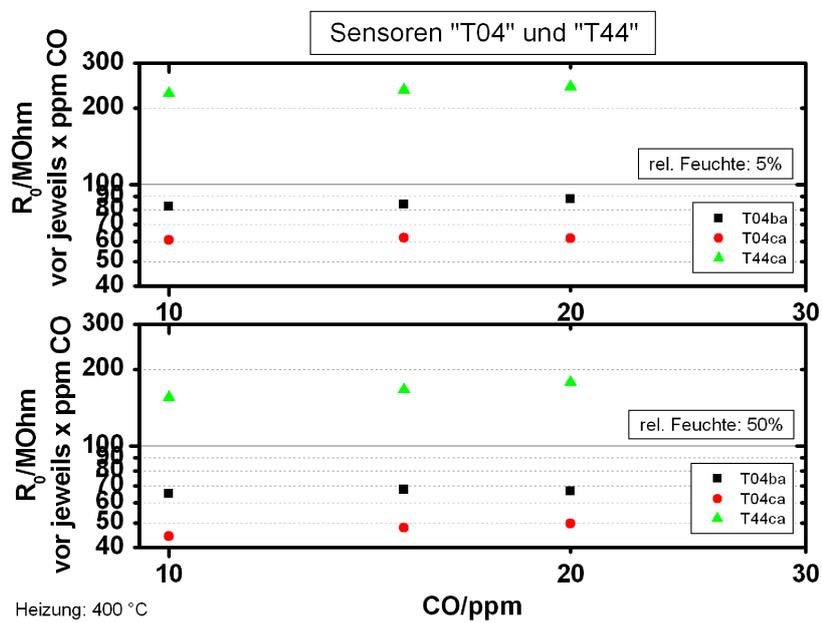


(a)

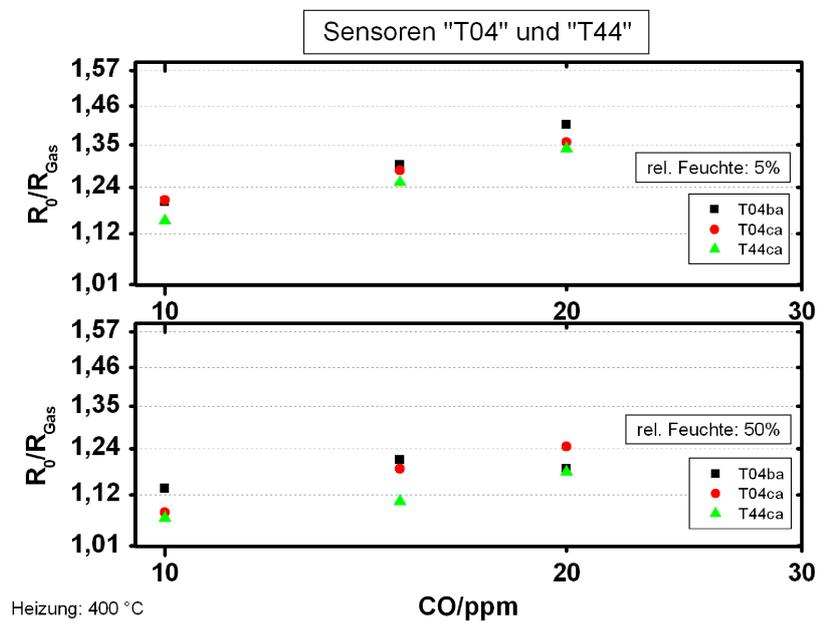


(b)

Abbildung 4.11.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm CO (a) und der Sensitivität auf CO (0, 5 ppm bis 10 ppm) (b) der Sensoren "Sol-Gel" bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 4 % (oben) bzw. bei 64 % (unten) relativer Feuchte.

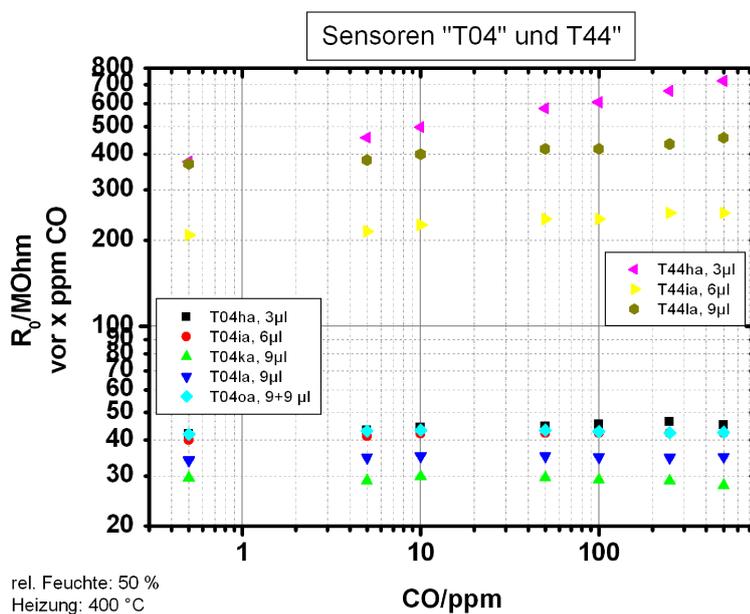


(a)

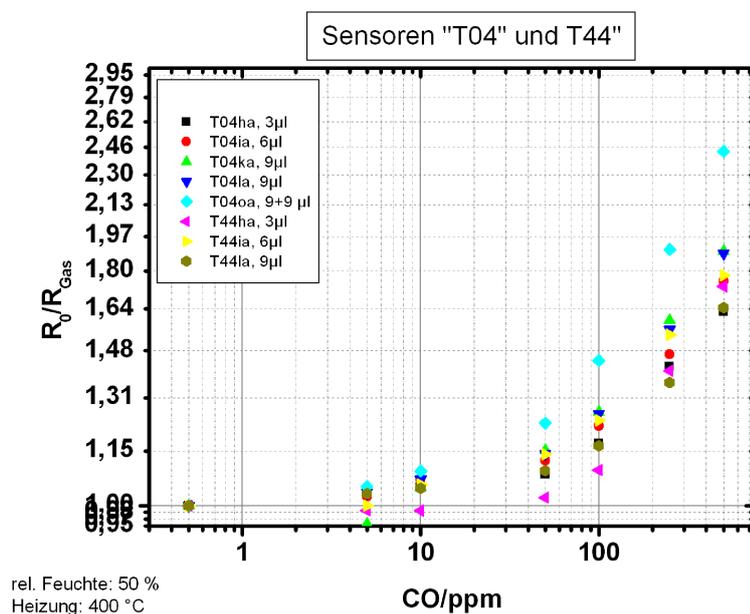


(b)

Abbildung 4.12.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm CO (a) und der Sensitivität auf CO (10 ppm, 15 ppm und 20 ppm) (b) der Sensoren "T04" und "T44" bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 5 % bzw. 50 % relativer Feuchte. Der Sensor "T04ba" ist mit einer Aufträufelmenge von 3 μ l und die Sensoren "T04ca" und "T44ca" mit 6 μ l präpariert worden.



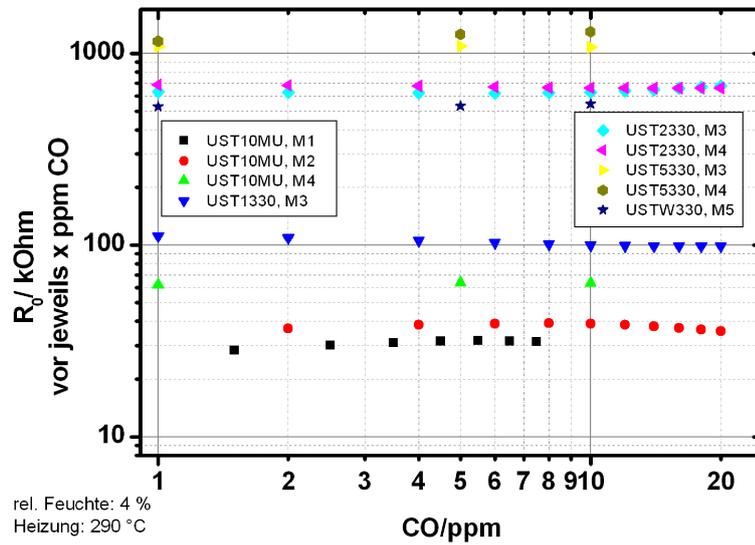
(a)



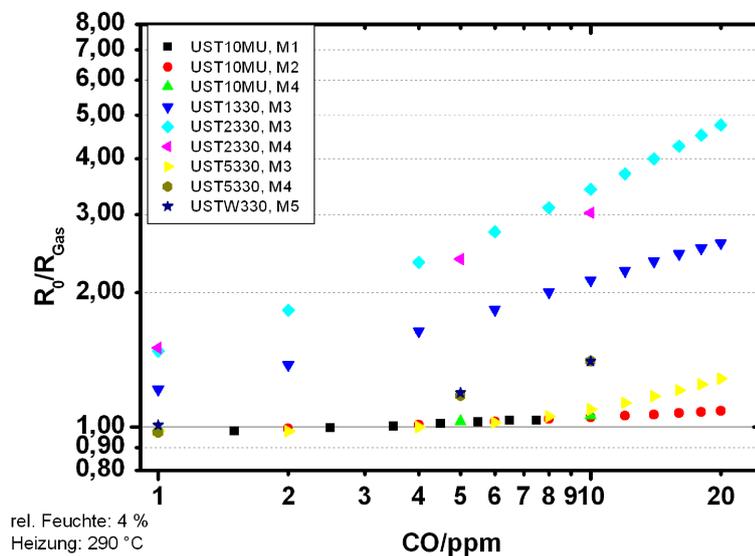
(b)

Abbildung 4.13.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm CO (a) und der Sensitivität auf CO (0, 5 ppm bis 500 ppm) (b) der Sensoren “T04” und “T44” bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 50 % relativer Feuchte. Die Sensoren sind mit einer Auftrüfmenge von 3 µl, 6 µl, 9 µl und zweimal 9 µl präpariert.

4. Ergebnisse

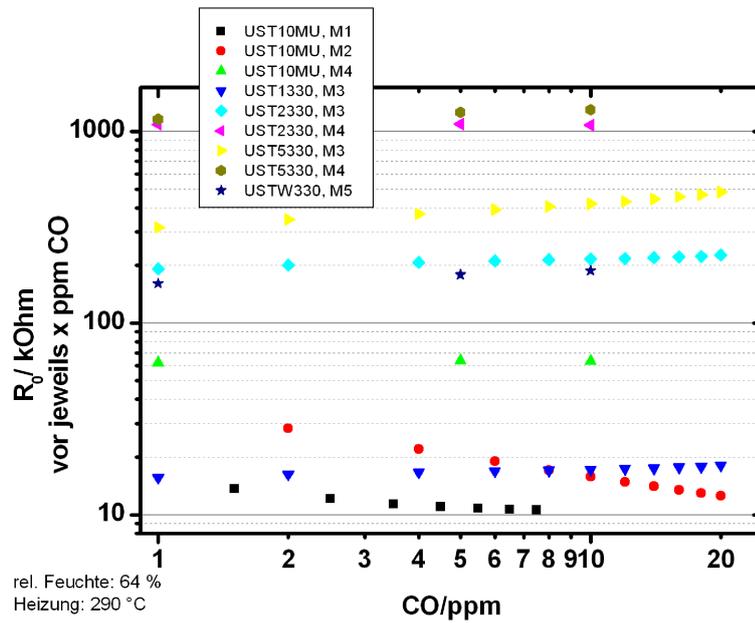


(a)

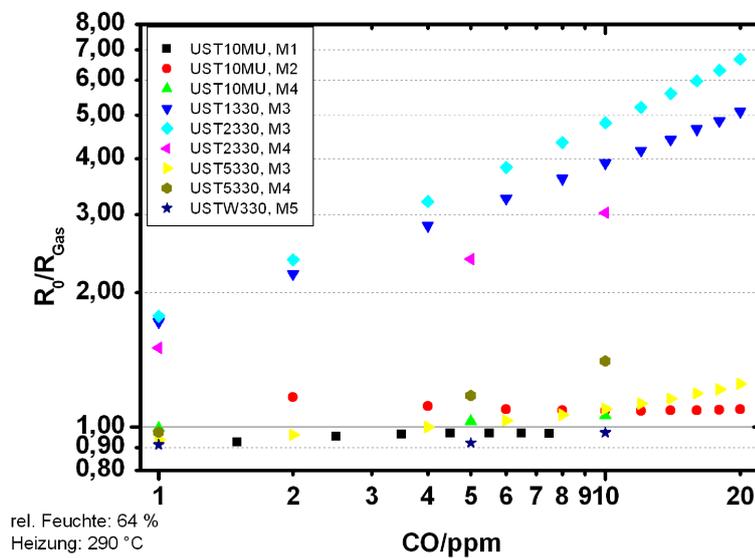


(b)

Abbildung 4.14.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm CO (a) und der Sensitivität auf CO (0, 5 ppm bis 20 ppm) (b) der UST-Sensoren (UST10MU, 1330, 2330, 5330, W330; Messungen M1 bis M5) bei einer Arbeitstemperatur von 290 °C und bei 4 % relativer Feuchte.



(a)



(b)

Abbildung 4.15.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm CO (a) und der Sensitivität auf CO (0, 5 ppm bis 20 ppm) (b) der UST-Sensoren (UST10MU, 1330, 2330, 5330, W330; Messungen M1 bis M5) bei einer Arbeitstemperatur von 290 °C und bei 64 % relativer Feuchte.

4.2.4. Variation der Konzentration von Wasserstoff (H_2) sowie der Feuchte

Die Sensoren "T00", "T04" und "T44" werden bei relativen Feuchten von 5 %, 50 % bzw. 95 % und bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C betrieben. Bei der relativen Feuchte 95 % wird Wasserstoff in einer Konzentration von 1 ppm bis 500 ppm angeboten, bei den relativen Feuchten 5 % und 50 % von 1 ppm bis 1000 ppm (Abb. 4.16). Diese Sensoren zeigen alle ein ähnliches Verhalten auf das Gas Wasserstoff und auf die Feuchte. Die Sensitivität nimmt mit steigender H_2 -Konzentration zu und der Grundwiderstand (Leitwert) bei steigender Feuchte zu (ab). Bei gleichzeitigem Angebot von Wasserstoff und Feuchte steigt die relative Änderung des Leitwerts mit zunehmender Feuchte. Die Sensitivität und der Feuchteinfluss steigen leicht mit zunehmenden SiO_2 -Anteil an, dies ist unabhängig vom Grundwiderstand (Abb. 4.17, 4.18, 4.19, 4.20). Eine Übersicht findet sich in Tabelle 5.5 in Kapitel 5.6. Bei keinem der oben genannten Sensoren ist eine Perkolation zu erkennen, dieses Ergebnis wird in 5.4.2 diskutiert.

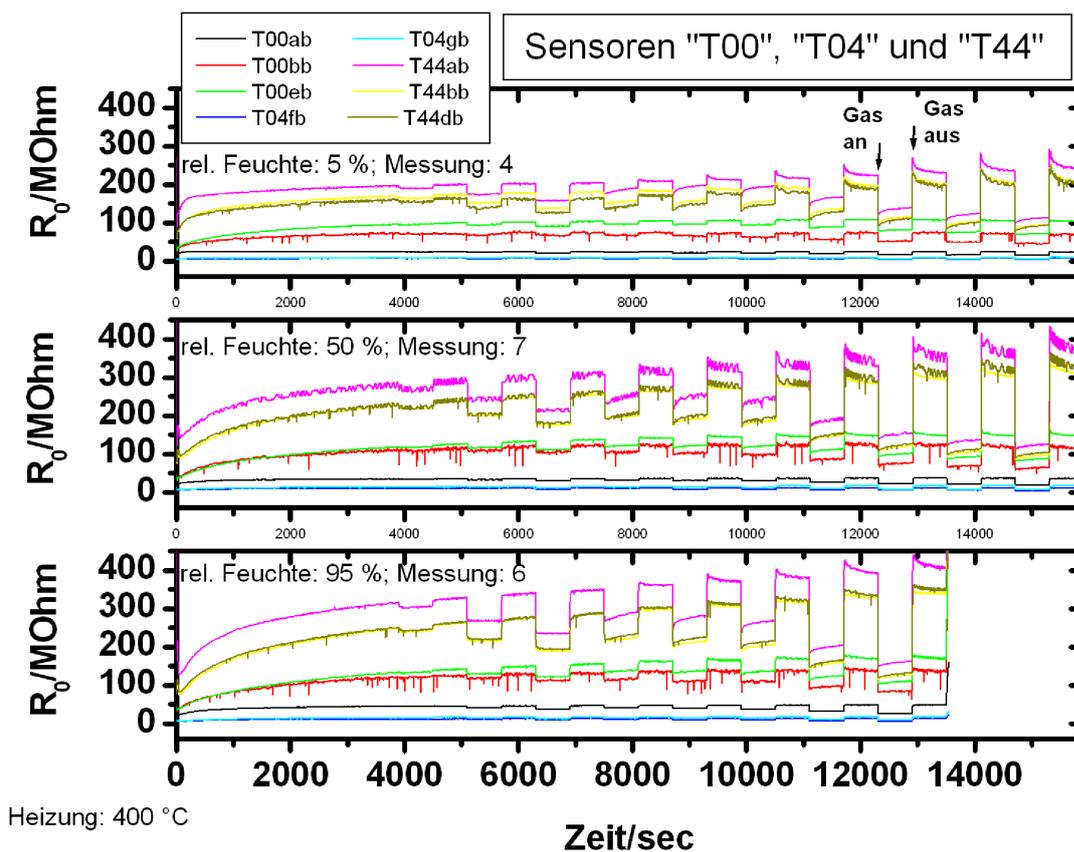


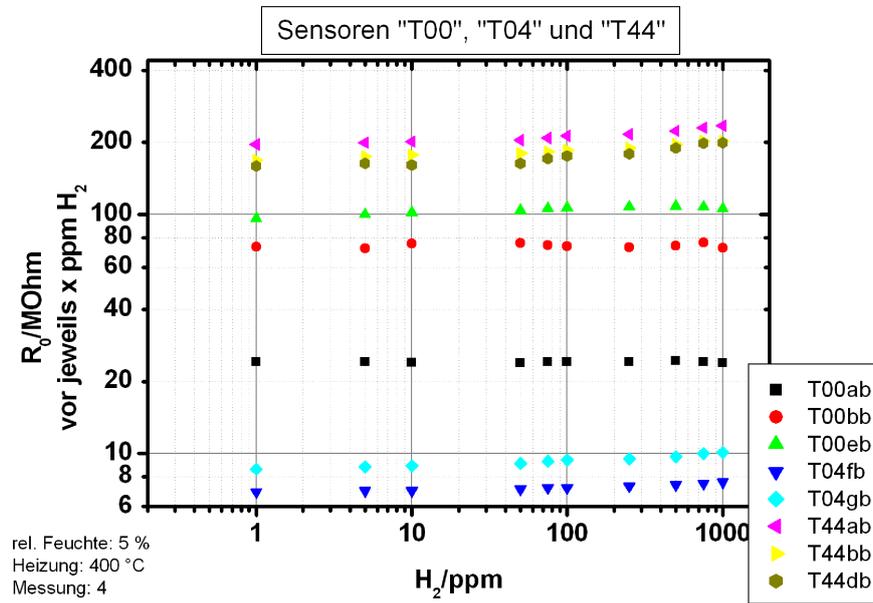
Abbildung 4.16.: Messverlauf der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei Angebot von 1 ppm bis 500 ppm Wasserstoff. Das Gas wird nach einer Einlaufphase von 60 Minuten angeboten. Die Gasangebote sowie die Pausen dazwischen sind jeweils 10 Minuten lang. Die Arbeitstemperatur beträgt 400 °C.

Die Sensoren "T44" besitzen einen viel höheren Grundwiderstand als die Sensoren "T00" und "T04", wobei die Sensoren "T04" den niedrigsten Grundwiderstand besitzen, dies gilt für alle drei gemessenen Feuchten 5 %, 50 % bzw. 95 %. Die Sensoren "T44" driften sehr lange (> 4 Stunden) nach dem Anbieten der Feuchte; die Sensoren "T00" driften innerhalb der ersten Stunde, danach kaum noch; die Sensoren "T04" driften kaum und nach ca. 55 Minuten nicht mehr. Das Driftverhalten hängt bei allen drei gemessenen Feuchten ähnlich mit dem Grundwiderstand der Sensoren zusammen. Es zeigt sich die Tendenz: je niedriger der Grundwiderstand, desto weniger driften die Sensoren nach Angebot der Feuchte (Abb. 4.16). Die T90-Zeit gibt an, nach welcher Zeitspanne das Signal direkt nach Gasangebot (100 %) um 90 % abgefallen ist. Der Fehler der T90-Zeit wird bei 5 % relativer Feuchte auf $\pm 0,3$ Sekunden geschätzt. Je höher die Konzentration, desto schneller reagieren die Sensoren auf das Wasserstoff-Angebot, siehe T90-Zeit. Es ist keine Abhängigkeit der T90-Zeit von der Zusammensetzung der Sensoren und keine lineare Feuchteabhängigkeit festzustellen. Tendenziell ist die T90-Zeit bei 50 % relativer Feuchte am größten und bei 5 % sowie bei 95 % relativer Feuchte ähnlich (Abb. 4.21).

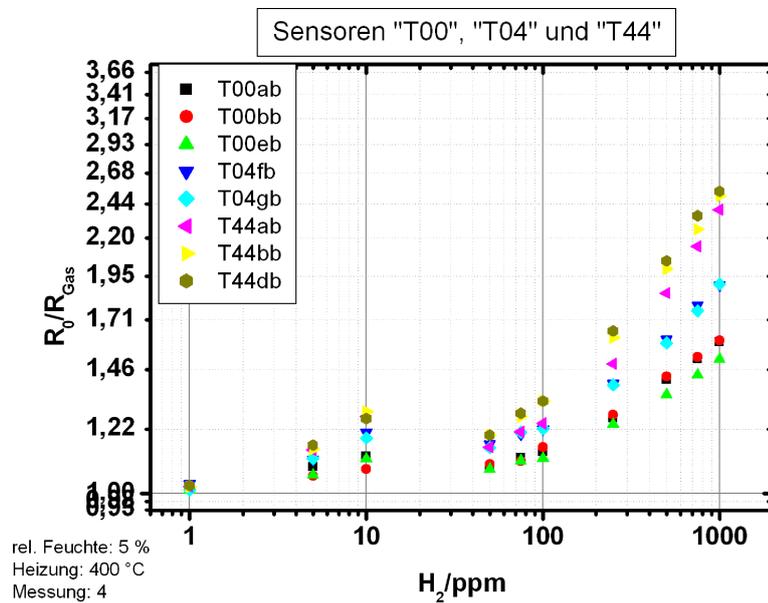
4.2.5. Variation der Konzentration von Ethanol (C_2H_5OH) sowie der Feuchte

Die Sensoren "T00", "T04" und "T44" werden bei relativen Feuchten von 5 %, 50 % bzw. 95 % und bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C betrieben. Bei der relativen Feuchte 95 % wird Ethanol in einer Konzentration von 1 ppm bis 50 ppm angeboten, bei den relativen Feuchten 5 % und 50 % von 1 ppm bis 100 ppm (vergleichbar mit Abbildung 4.16). Diese Sensoren zeigen alle ein ähnliches Verhalten auf das Gas Ethanol und auf die Feuchte. Die Sensitivität nimmt mit steigender C_2H_5OH -Konzentration zu und der Grundwiderstand (Leitwert) bei steigender Feuchte zu (ab). Bei gleichzeitigem Angebot von Wasserstoff und Feuchte ist die relative Änderung des Leitwerts mit zunehmender Feuchte je nach Sensor gering und unterschiedlich. Die Sensitivität und der Feuchteinfluss sind nicht eindeutig mit zunehmenden SiO_2 -Anteil, so sind hier die Sensoren "T04" am sensitivsten auf Ethanol (Abb. 4.22, 4.23, 4.24, 4.25). Eine Übersicht findet sich in Tabelle 5.5 in Kapitel 5.6. Bei keinem der oben genannten Sensoren ist eine Perkolation zu erkennen, dieses Ergebnis wird in 5.4.2 diskutiert.

Der Grundwiderstand der Sensoren und ihr Driftverhalten (vergleichbar mit Abbildung 4.16) sowie die Tendenzen der T90-Zeit der Sensoren (Abb. 4.26) sind ähnlich denen in Abschnitt 4.2.4 beschrieben.

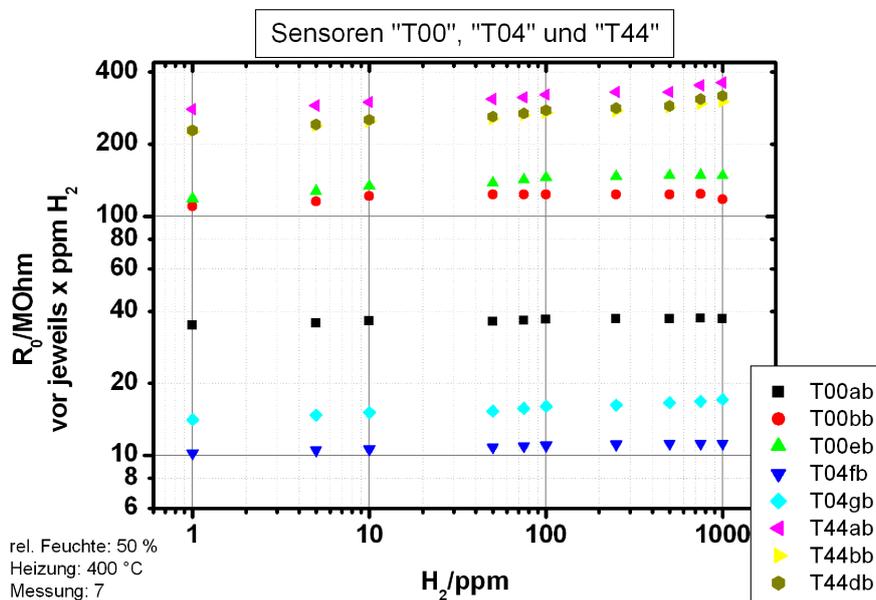


(a)

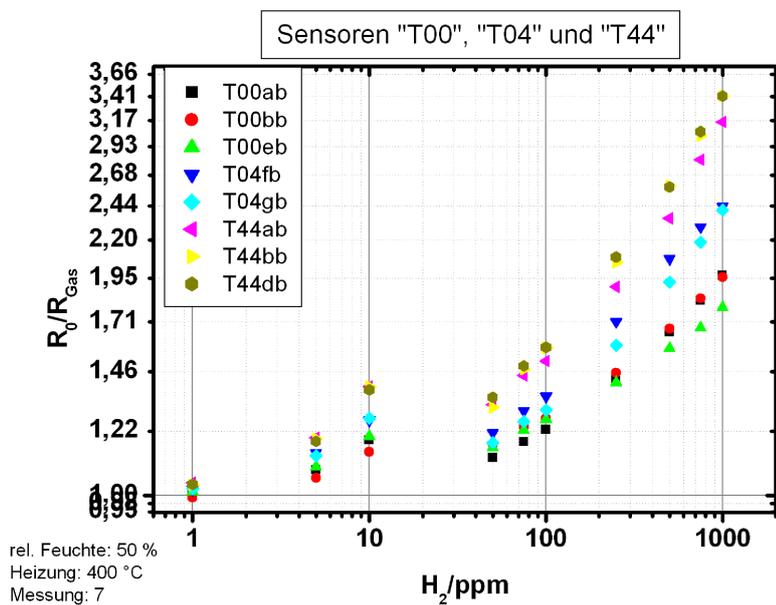


(b)

Abbildung 4.17.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm H_2 (a) und der Sensitivität auf Wasserstoff (1 ppm bis 1000 ppm) (b) der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 5 % rel. Feuchte. Die rel. Überhöhung der Messpunkte bei 10 ppm im Vgl. zu 50 ppm könnte auf einen Gasflaschenwechsel zurückzuführen sein.

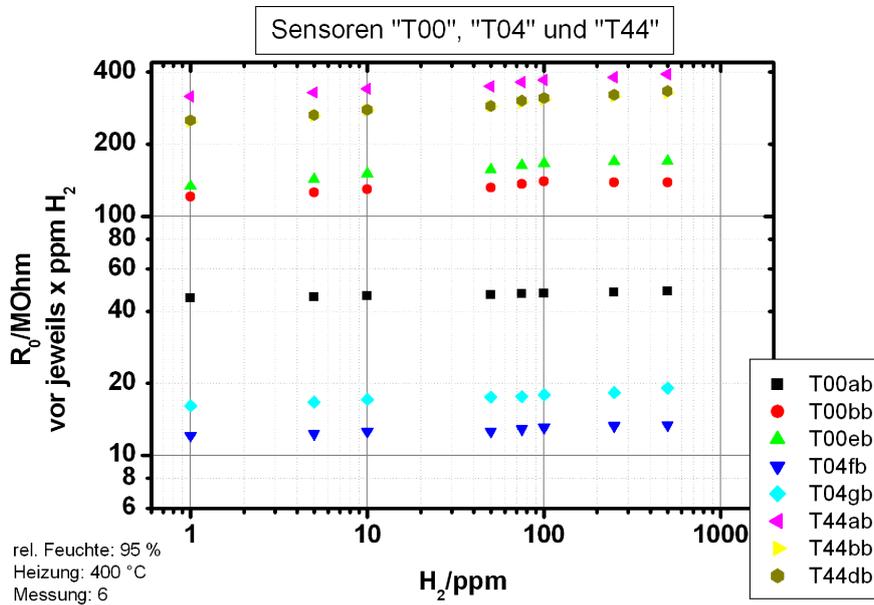


(a)

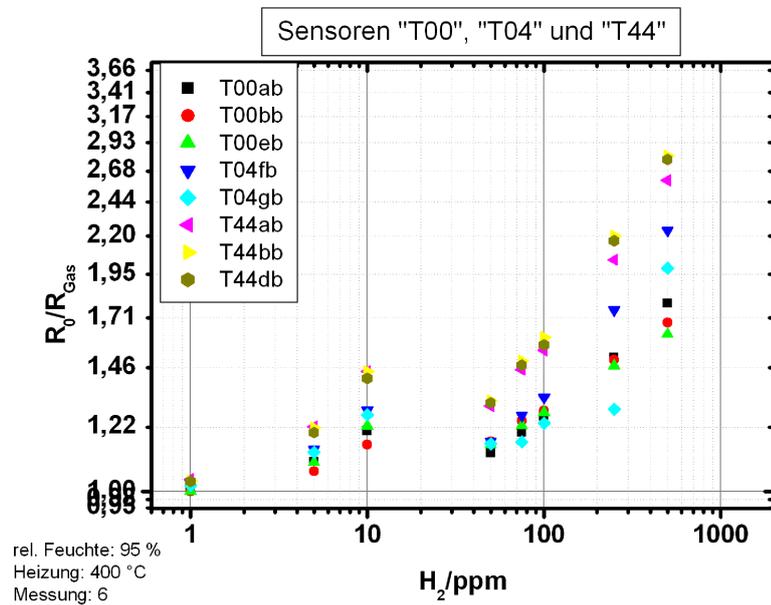


(b)

Abbildung 4.18.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm H_2 (a) und der Sensitivität auf Wasserstoff (1 ppm bis 1000 ppm) (b) der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 50 % rel. Feuchte. Die rel. Überhöhung der Messpunkte bei 10 ppm im Vgl. zu 50 ppm könnte auf einen Gasflaschenwechsel zurückzuführen sein.



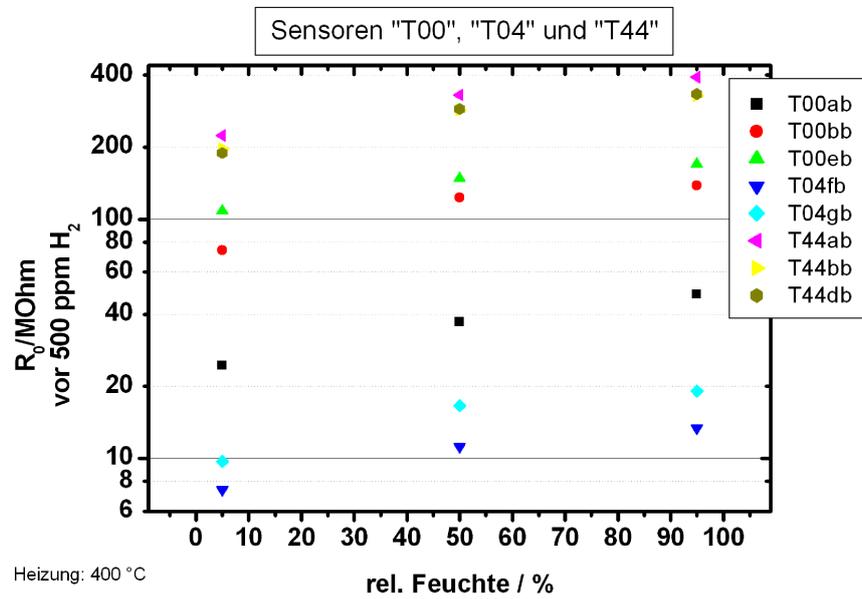
(a)



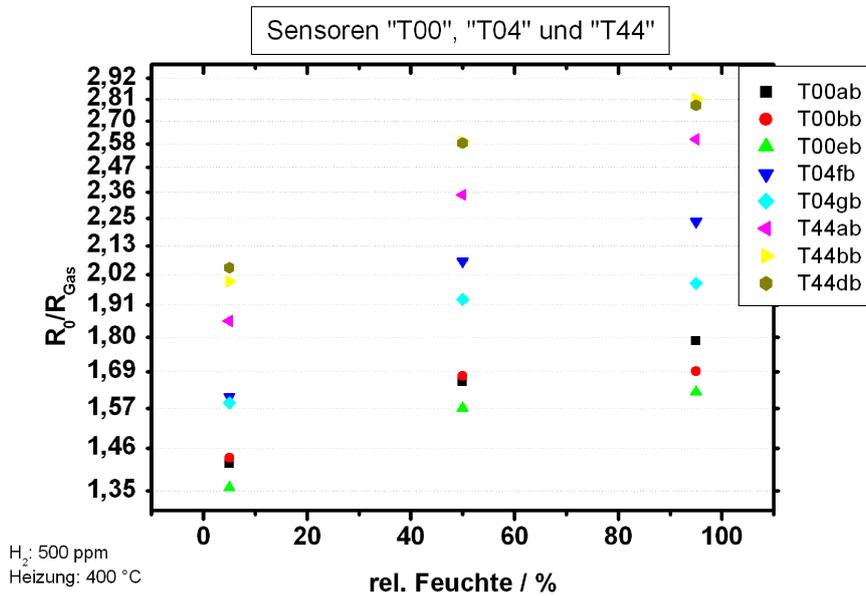
(b)

Abbildung 4.19.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm H_2 (a) und der Sensitivität auf Wasserstoff (1 ppm bis 500 ppm) (b) der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 95 % rel. Feuchte. Die rel. Überhöhung der Messpunkte bei 10 ppm im Vgl. zu 50 ppm könnte auf einen Gasflaschenwechsel zurückzuführen sein.

4.2. Widerstandsänderung der Sensoren im Gasmischer



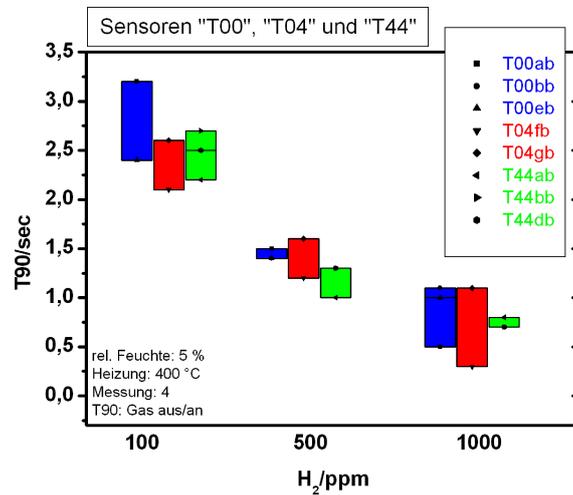
(a)



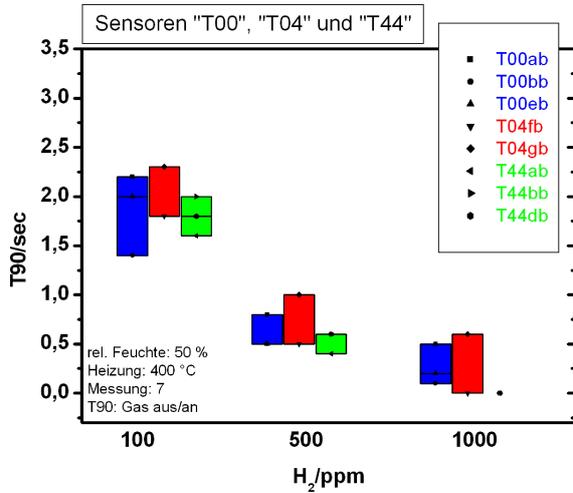
(b)

Abbildung 4.20.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils 500 ppm H₂ (a) und der Sensitivität auf Wasserstoff (500 ppm) (b) der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 5 %, 50 %, 95 % relativer Feuchte.

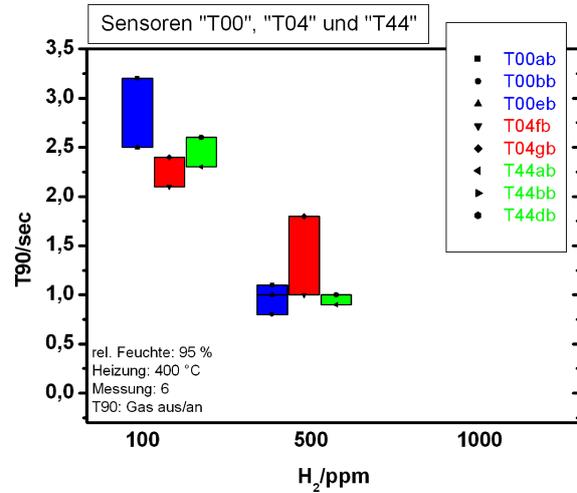
4. Ergebnisse



(a) rel. Feuchte: 5 %

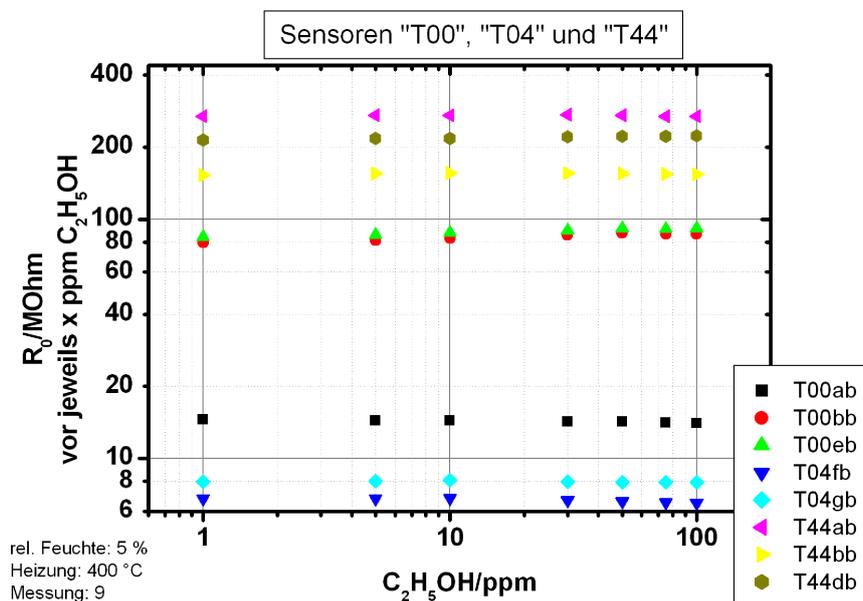


(b) rel. Feuchte: 50 %

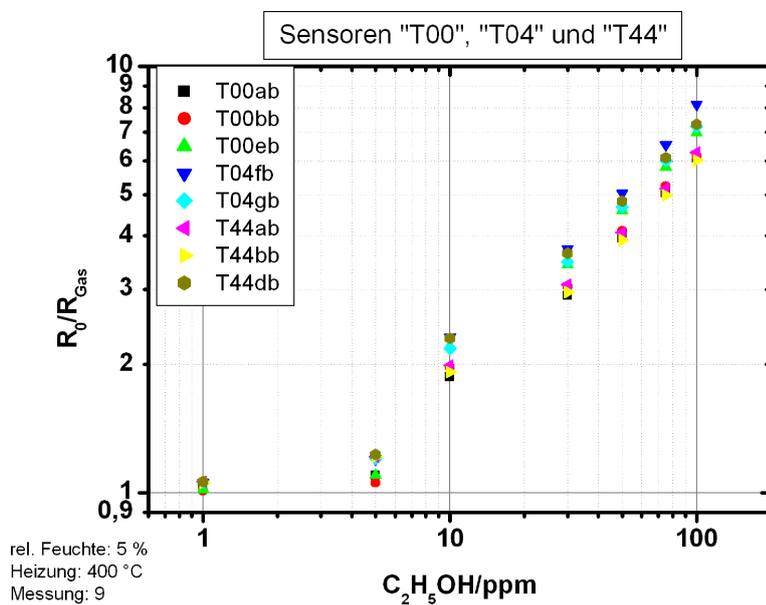


(c) rel. Feuchte: 95 %

Abbildung 4.21.: Abhängigkeit der T90-Zeit der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei Wasserstoff (100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm). Die Arbeitstemperatur beträgt 400 °C und die relative Feuchte 5 % (a), 50 % (b), 95 % (c). Die Balken stehen für den Bereich, in dem die Messwerte liegen.



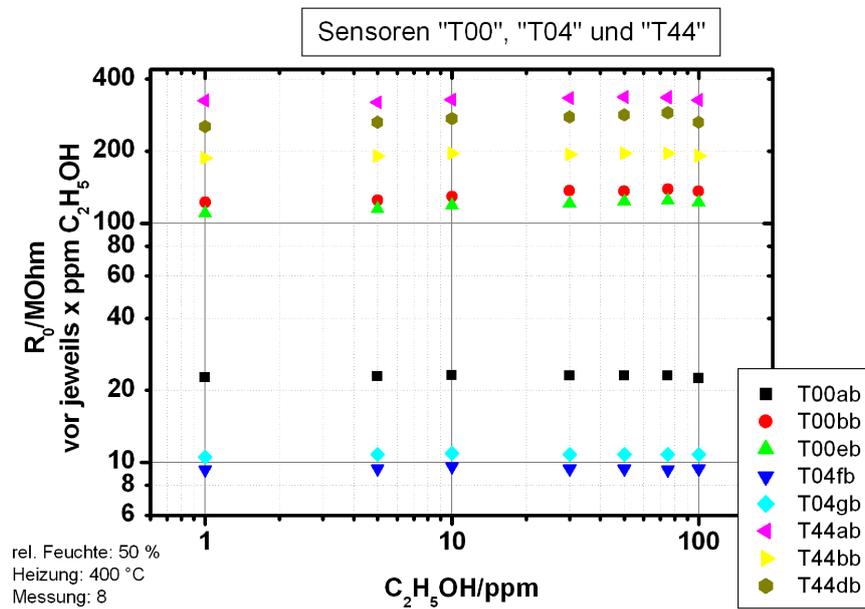
(a)



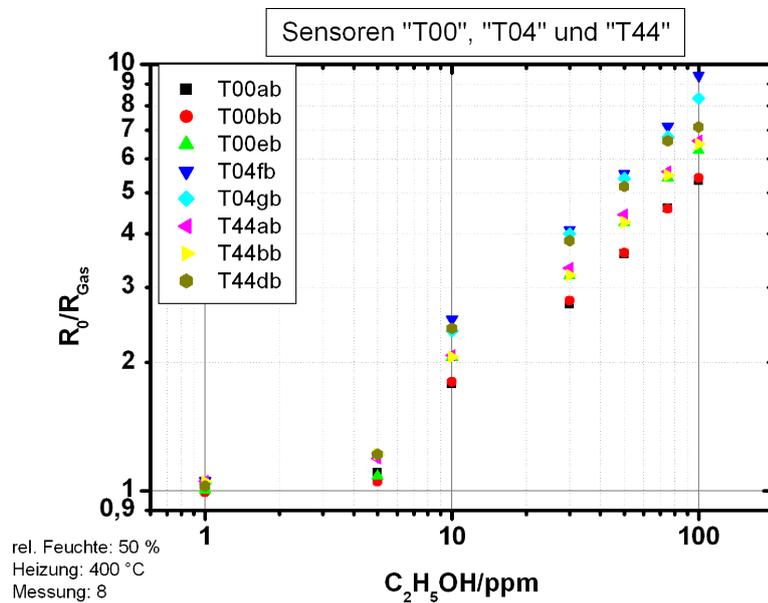
(b)

Abbildung 4.22.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (a) und der Sensitivität auf Ethanol (1 ppm bis 100 ppm) (b) der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 5 % relativer Feuchte.

4. Ergebnisse

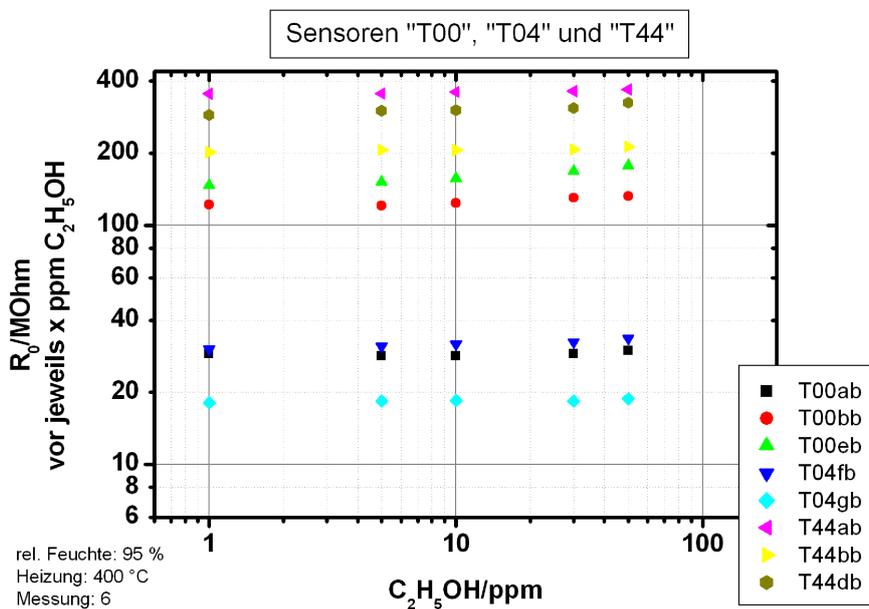


(a)

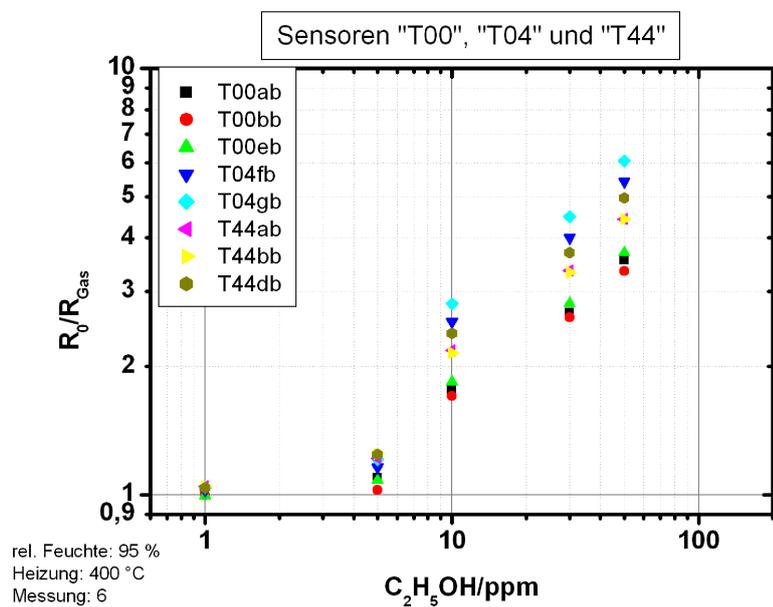


(b)

Abbildung 4.23.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (a) und der Sensitivität auf Ethanol (1 ppm bis 100 ppm) (b) der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 50 % relativer Feuchte.



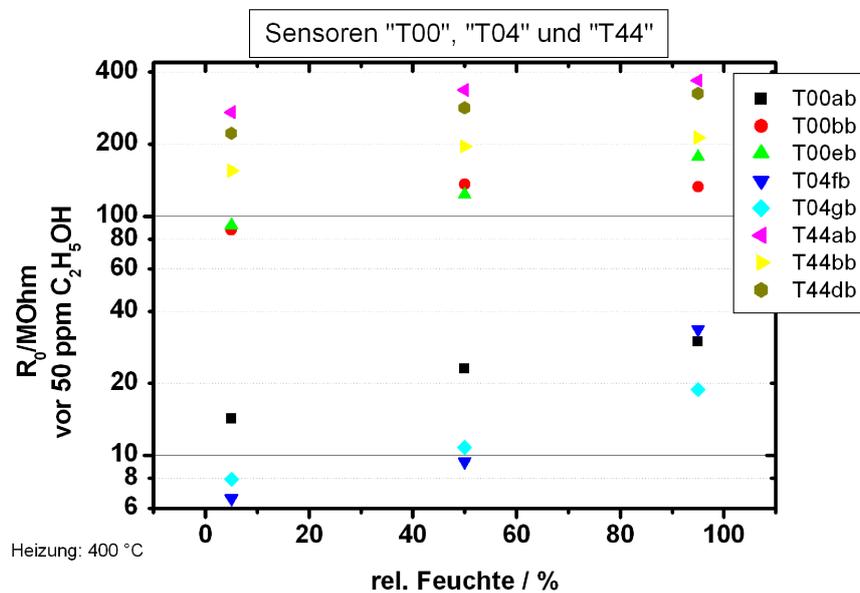
(a)



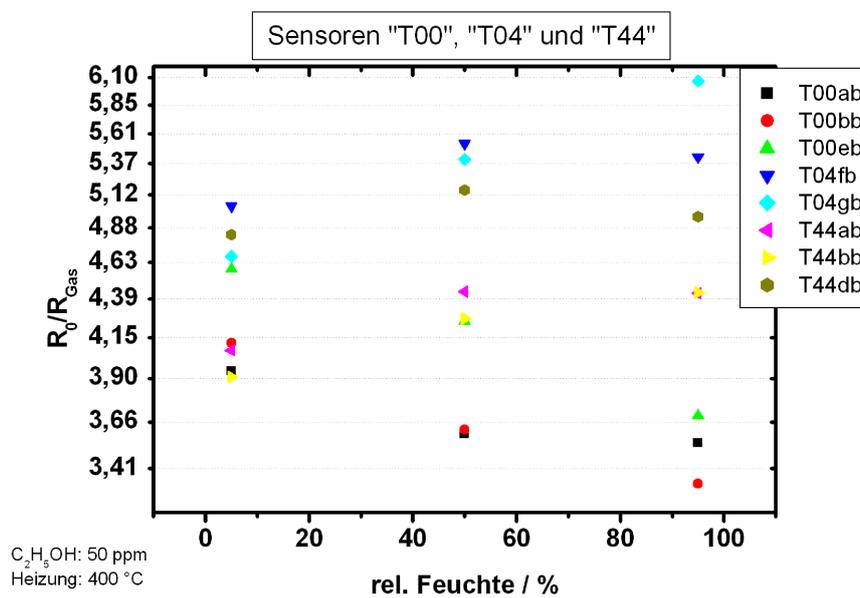
(b)

Abbildung 4.24.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (a) und der Sensitivität auf Ethanol (1 ppm bis 50 ppm) (b) der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 95 % relativer Feuchte.

4. Ergebnisse

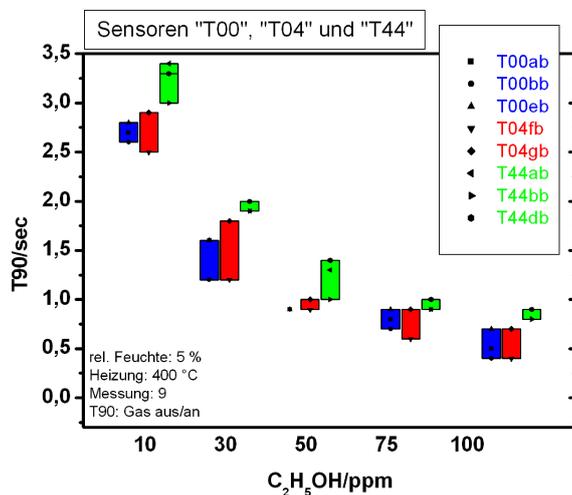


(a)

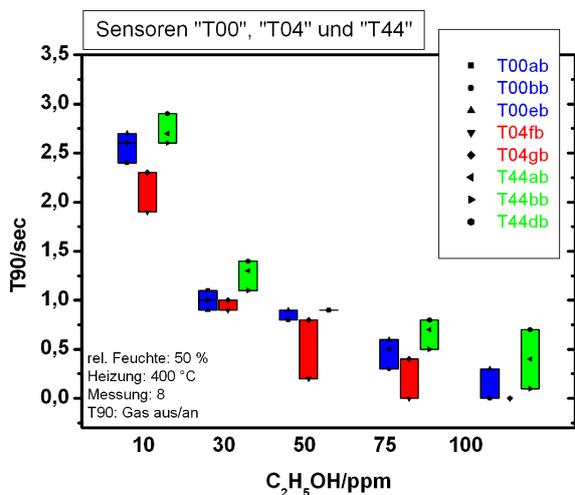


(b)

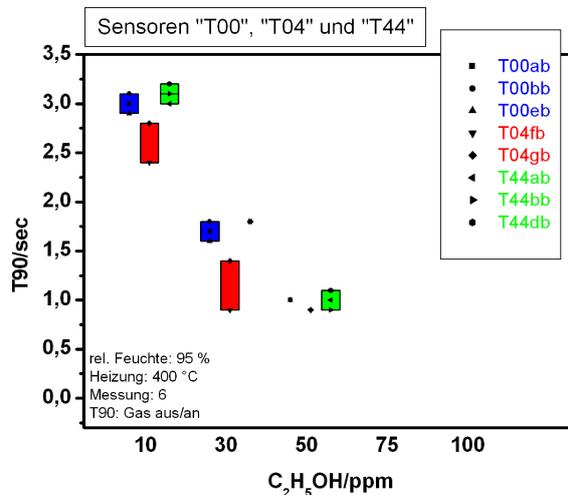
Abbildung 4.25.: Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils 50 ppm C₂H₅OH (a) und der Sensitivität auf Ethanol (50 ppm) (b) der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 5 %, 50 %, 95 % relativer Feuchte.



(a) rel. Feuchte: 5 %



(b) rel. Feuchte: 50 %



(c) rel. Feuchte: 95 %

Abbildung 4.26.: Abhängigkeit der T90-Zeit der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei Ethanol (10ppm, 30ppm, 50ppm, 75ppm, 100ppm). Die Arbeitstemperatur beträgt 400°C und die relative Feuchte 5 % (a), 50 % (b), 95 % (c). Die Balken stehen für den Bereich, in dem die Messwerte liegen.

4.3. Morphologie und chemische Zusammensetzung

Die erste Kontrolle der Schichtpräparationen erfolgt mit einem Lichtmikroskop. Nach den Messungen im Gasmischer werden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) im Physikalisch-Chemischen Institut, Prof. Janek, durchgeführt. Damit erhält man eine Abbildung der Morphologie der Schicht, die Korngrößen lassen sich einzeln bestimmen. Direkt an dieses Gerät ist die Energiedispersive Röntgenanalytik (EDX) gekoppelt, damit kann die chemische Zusammensetzung der Probe ermittelt werden. Parallel dazu werden Proben für die Röntgendiffraktometrie (XRD) hergestellt, um die Kristallausrichtungen in der Schicht zu überprüfen. Rechnerisch lässt sich eine mittlere Korngröße bestimmen, die mit den Ergebnissen aus den REM-Aufnahmen verglichen werden. Die XRD-Messungen erfolgen in Kooperation mit dem I. Physikalischen Institut, Prof. Meyer. Die Proben mit Korndurchmesser im 10 nm-Bereich werden am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Fröba, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, gemessen. Dieses Gerät ist ebenfalls an die Energiedispersive Röntgenanalytik (EDX) gekoppelt. Die Wahrscheinlichkeit einer Kern-Schale-Struktur wird mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) abgeschätzt. Diese Messungen erfolgen an der Technischen Universität in Dänemark (DTU, Technical University of Denmark) in der Arbeitsgruppe von Prof. Chorkendorff am Interdisziplinären Forschungszentrum für Katalyse (ICAT).

Es werden Sensoren mit den Pasten "Wasser", "ESL" und " Al_2O_3 " (Eigenpräparationen) vermessen, um den Einfluss des Mahlens, der Perlengröße, der Mahlbecher, des Temperns und der Zusätze zu untersuchen. Die kommerziell erhältlichen Sensoren werden auf ihre Rauigkeit, die Korngröße und die morphologische Stabilität der Zusätze hin untersucht. Die Materialien aus TiO_2 und $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ werden auf ihre Korngrößenverteilung (TEM) und ihre Kern-Schale-Struktur (TEM und EDX) hin untersucht. Die Proben "Sol-Gel" werden ebenfalls auf ihre Korngrößenverteilung (TEM) hin untersucht. Zusätzlich wird mittels Physisorption die zugängliche Oberfläche des Pulvers und mittels Titration der pH-Bereich einer stabilen Suspension ermittelt. Die Proben "Sol-Gel" werden mit SiO_2 (cab-o-sil) gemischt und die Wahrscheinlichkeit einer Ummantelung mittels AES abgeschätzt. Anschließend an die Messungen im Gasmischer werden die Schichtdicken der bedruckten Sensoren und der Sensoren aus TiO_2 und $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ (aufgeträufelt) untersucht. Die bedruckten Sensoren werden mit einem Profilometer vermessen. Die aufgeträufelten Sensoren werden vorbehandelt (Harz) und der Querbruch am Lichtmikroskop vermessen.

4.3.1. Aufnahme vom bedruckten SP770-Sensor

Nach Optimierung der Substrate und der Einstellungen am Siebdrucker kann der Heraeus-Sensor SP770 reproduzierbar im Bereich der Elektroden bedruckt werden (Abb. 4.27).

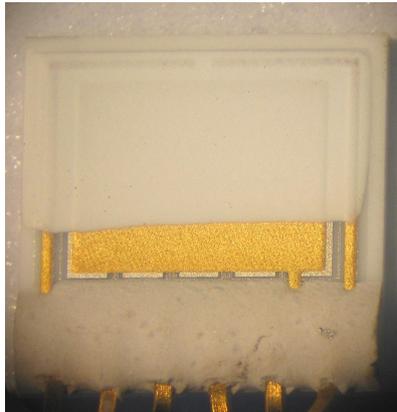


Abbildung 4.27.: Aufnahme mit einer digitalen Kamera eines bedruckten Heraeus-Sensors SP770. Zur Sensormessung werden Pin 1 und Pin 6 verwendet, dies entspricht dem Bereich des Kreises in Abbildung 4.3b und in dieser Abbildung dem Bereich an der oberen Kante, dort ist die gedruckte Schicht reproduzierbar.

4.3.2. REM-Aufnahmen

4.3.2.1. Eigenpräparation von Sensoren

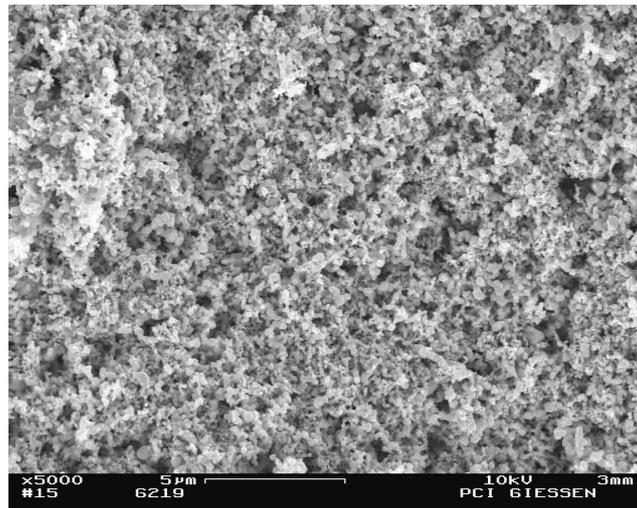
Probe “Wasser” und Probe “ESL” Um den Einfluss des Mahlens auf die Morphologie der Schicht zu charakterisieren, werden Proben der Paste “Wasser” hergestellt. Diese werden auf UST-Substrate geträufelt und bei 60 °C getrocknet. Die Proben werden nicht bei höheren Temperaturen getempert, um nur den Einfluss des Mahlens und nicht einen zusätzlichen Tempereffekt zu sehen. Die oben genannten Proben unterscheiden sich in der Mahldauer des Zinndioxids. Die Probe “Wasser, 0 min gemahlen, getrocknet” wird in der Mühle nur homogenisiert, die Probe “Wasser, 150 min gemahlen, getrocknet” wird 150 Minuten mit kleinen Perlen (Durchmesser 0,4 mm-0,7 mm) in der Mühle gemahlen. REM-Aufnahmen zeigen einen Unterschied bei der Größe der Agglomerate, die gemahlene Probe zeigt weniger große Agglomerate und weniger große Poren. Das Mahlen führt zu einer Homogenisierung der Schicht und einer Zerkleinerung der Agglomerate (Abb. 4.28).

Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop können nicht eindeutig bestätigen, dass auch die einzelnen Kristallite ihre Größe mit der Mahldauer verringern. Auch beim Vergleich der Proben, die mit kleinen und großen Perlen gemahlen werden, zeigt sich keine eindeutige Verringerung des mittleren Korndurchmessers. Die kleinen Körner besitzen einen Durchmesser von 15 nm bis 30 nm, aber es sind auch einige um den Faktor 2 bis 15 größere Körner zu sehen. Die aufgrund der Aufnahmen geschätzte mittlere Korngröße liegt bei 70 nm. Um eine signifikante Aussagen über die gesamte Partikelgrößenverteilung eines Sensors machen zu können, müsste von mehreren Positionen auf dem Substrat Aufnahmen gemacht werden, diese können dann statistisch ausgewertet werden. Dies würde aber den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Deshalb wird zur Kontrolle die mittlere Korngröße mit Hilfe von XRD verglichen.

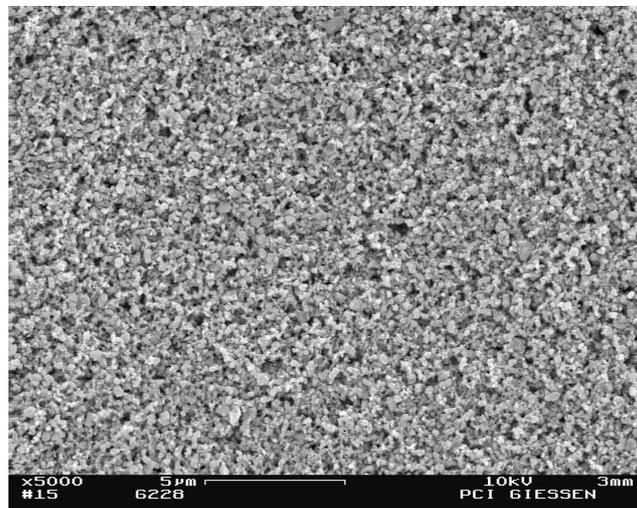
Vergleicht man die Proben “Wasser, getrocknet” mit der Probe “ESL, getrocknet” (beide sind gemahlen), so zeigt sich die Tendenz, dass die Probe “ESL” homogener ist und weniger große Po-

4. Ergebnisse

ren und Agglomerate als die Probe “Wasser, getrocknet” besitzt (Abb. 4.28 und 4.29). Dies lässt sich vermutlich auf unterschiedliche Oberflächenenergien der Stoffe zurückführen. Die Korngrößenverteilungen beider Proben “Wasser, getrocknet” und “ESL, getrocknet” unterscheiden sich nicht stark.



(a) Probe Wasser ungemahlen



(b) Probe Wasser 150 min gemahlen

Abbildung 4.28.: REM-Aufnahmen der getrockneten Proben “Wasser”. Die gemahlene Probe zeigt eine homogenere und glattere Schicht als die ungemahlene Probe. Vergrößerung: (a) $\times 5.000$, (b) $\times 5.000$

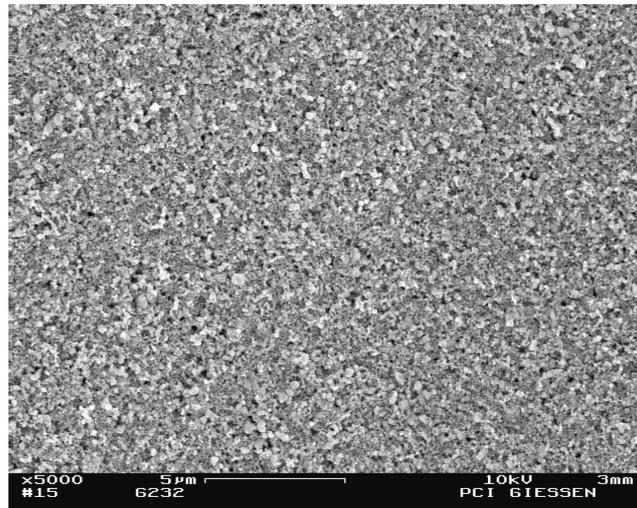


Abbildung 4.29.: REM-Aufnahme der getrockneten und gemahlene Probe "ESL". Die Schicht der gemahlene Probe "ESL" ist homogener, glatter und hat weniger große Poren als die gemahlene Probe "Wasser" in Abbildung 4.28b. Vergrößerung: $\times 5.000$

Probe "Alu" Es werden die Proben "Alu" mit verschiedenen Verhältnis SnO_2 (120 Minuten gemahlen) zu Al_2O_3 mit 1:0,25; 1:0,5 und 1:1 (dies entspricht 20 %, 33 % und 50 % Gewichtsanteil) gemischt und mit dem Temperprogramm TP28 (Abschnitt 3.1.5) getempert. Hierbei zeigt sich, dass unabhängig vom Anteil des Aluminiumoxids im Mittel eine 3D-Mischung zu sehen ist. Die Al_2O_3 -Körner sind zwischen 1 μm und 5 μm groß, die meisten SnO_2 -Körner sind 70 nm groß und liegen im lockeren Verbund mit den Aluminiumoxidkörnern zusammen. Dies ist bei allen Mischungen der Fall (Abb. 4.30). Diese Verteilung wird durch die Messungen mittels EDX bestätigt. Eine Anlagerung von Zinndioxidkörnern auf dem Trägergerüst ist nur bei sehr kleinen Körnern zu erkennen, hierbei sind die SnO_2 -Körner im Mittel ca. 10 nm bis 20 nm groß (Abb. 4.31).

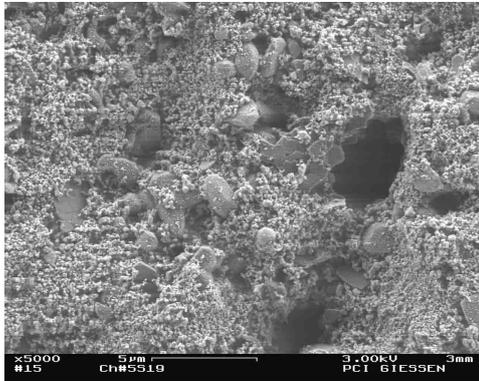
4.3.2.2. Kommerziell erhältliche Sensoren

Es sind die Sensoren UST10MU, UST2330 und UST5330 vermessen worden. Die ersten beiden Sensoren sind auf Basis von SnO_2 hergestellt, der Sensor UST5330 auf Basis von WO_3 . Der Sensor UST10MU ist baugleich zu dem Sensor in den Abbildungen 1.2 und 1.3, dieser zeigt eine Ummantelung (2D-System). Die Messungen vom Sensor UST10MU am REM unterstützen diese Annahme (Abb. 4.32). Der Sensor UST10MU zeigt ca. 3 μm große Ansammlungen, auf deren Oberfläche Körner mit einem mittleren Durchmesser von ca. 50 nm zu sehen sind (Abb. 4.33).

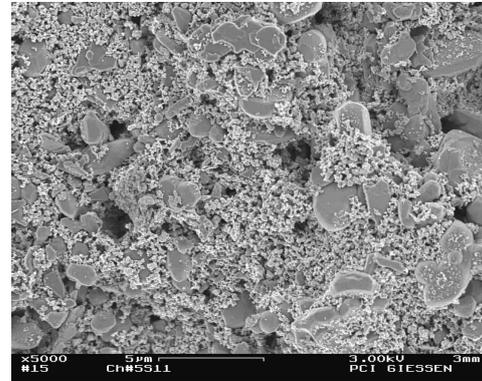
Der Sensor UST2330 zeigt einen ähnlichen morphologischen Aufbau der Schicht. Die Ansammlungen sind hier aber mit ca. 5 μm etwas größer, und die Körner sind um den Faktor 3,5 kleiner als die Körner des Sensors UST10MU, sie liegen bei einem mittleren Korndurchmesser von 15 nm (Abb. 4.34).

Der Sensor UST5330 zeigt keine Ansammlung, sondern eine 3D-Mischung von großen Kör-

4. Ergebnisse



(a) Probe mit Zinndioxid : Aluminiumoxid von 1 : 0,25



(b) Probe mit Zinndioxid : Aluminiumoxid von 1 : 1

Abbildung 4.30.: REM-Aufnahmen der Probe “Alu”. Es sind 3D-Mischungen zu sehen. Vergrößerung: (a) $\times 5.000$, (b) $\times 5.000$.

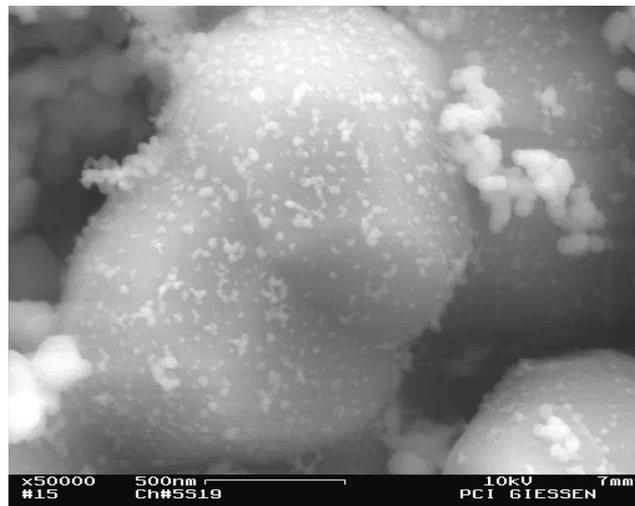


Abbildung 4.31.: REM-Aufnahme der Probe “Alu” mit $\text{SnO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ von 1:0,25. Kleine Körner (10 nm bis 20 nm) haben sich auf dem Trägergerüst angelagert. Vergrößerung: $\times 50.000$

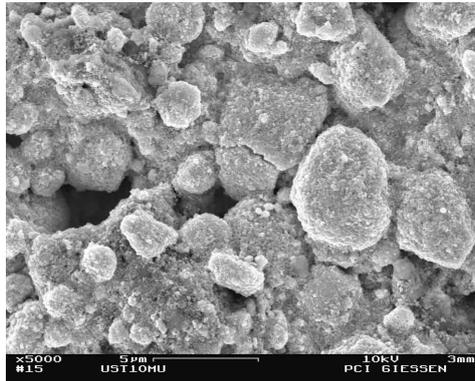


Abbildung 4.32.: REM-Aufnahme des Sensors UST10MU. Die Morphologie ist ähnlich zu der in Abbildung 1.2 gezeigten. Vergrößerung: $\times 5.000$

nern (ca. $3 \mu\text{m}$), mittleren Körnern (200 nm) und kleinen Körnern (10 nm) (Abb. 4.35).

Die Proben werden parallel zu den REM-Aufnahmen mittels EDX vermessen und die stoffliche Zusammensetzung der Körner identifiziert (siehe Kapitel 4.3.4.2).



Abbildung 4.33.: REM-Aufnahme des Sensors UST10MU. Es sind Ansammlungen (ca. $3 \mu\text{m}$ Durchmesser) zu erkennen, deren Oberfläche von 50 nm großen Körnern bedeckt sind. Vergrößerung: $\times 10.000$

4.3.3. TEM-Aufnahmen

4.3.3.1. Eigenpräparation von Sensoren

Die Proben "Sol-Gel" werden auf ihre Partikelgrößenverteilung hin untersucht. Diese Proben werden direkt vor der Auftragung auf die befilmten Netzchen per Hand geschüttelt und im Ultraschallbad behandelt. Als Netzchen werden Kohlefilmmetzchen mit Stegen aus Kupfer verwendet. Die Maschenweite beträgt 300 mesh, der Durchmesser der Netzchen liegt bei $3,05 \text{ mm}$. Die Kohlefilme sind 10 nm dick. Sie dienen nicht nur als Trägergerüst für das zu untersuchende Material,

4. Ergebnisse

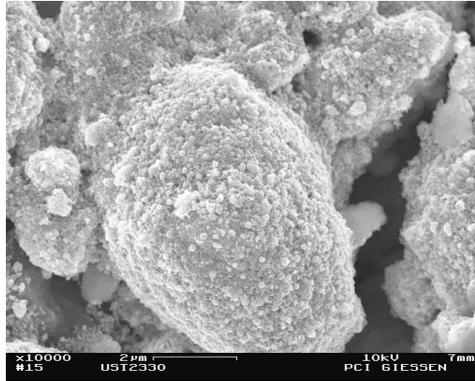
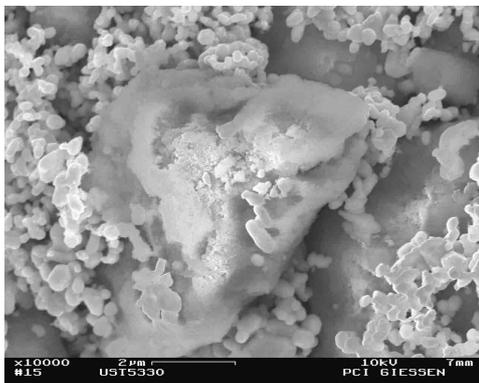
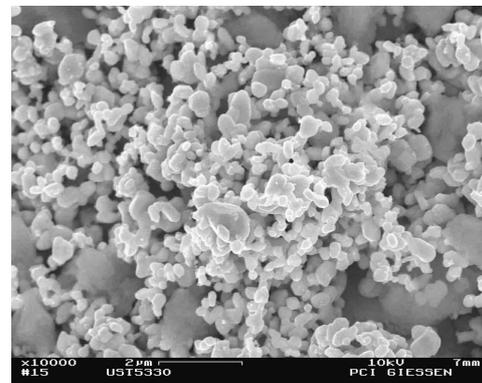


Abbildung 4.34.: REM-Aufnahme des Sensors UST2330. Es sind Ansammlungen (ca. $5\ \mu\text{m}$ Durchmesser) zu erkennen, deren Oberfläche von $15\ \text{nm}$ großen Körnern bedeckt sind. Vergrößerung: $\times 10.000$



(a) großes Korn von ca. $3000\ \text{nm}$ Durchmesser



(b) mittlere Körner von ca. $200\ \text{nm}$ Durchmesser

Abbildung 4.35.: REM-Aufnahmen des Sensors UST5330. Sie zeigen eine 3D-Mischung von Körnern. Vergrößerung: (a) $\times 10.000$, (b) $\times 10.000$

sondern leiten auch die Wärme und die elektrische Aufladung ab. Dabei werden bei 45 °C getrocknetes Sol-Gel-Pulver und bei 450 °C getempertes Sol-Gel-Pulver untersucht. Es zeigt sich, dass die getemperten Proben größere Korndurchmesser ($7\text{ nm} \pm 1\text{ nm}$) mit verschiedenen geformten Körnern besitzen (Abb. 4.36). Die Sol-Gel-Proben, getempert, sind um den Faktor 10 kleiner als die Proben "Wasser", getempert (Abb. 4.37). Der Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Sensitivität wird in 5.4 diskutiert.

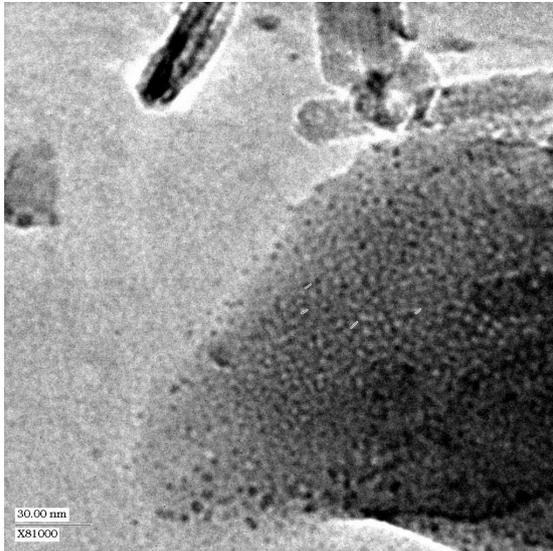
4.3.3.2. Kommerziell erhältliches Material

Die reinen TiO_2 -Proben und die mit SiO_2 ummantelten TiO_2 -Proben (Firma Applied Technology Aerosil, Degussa AG) werden auf ihre Partikelgrößenverteilung und auf Kern-Schale-Strukturen hin untersucht. Diese Proben werden direkt vor der Auftragung auf die befilmten Netzchen per Hand geschüttelt und im Ultraschallbad behandelt. Als Netzchen werden Kohlefilmmetzchen mit Stegen aus Kupfer verwendet. Die Maschenweite beträgt 300 mesh, der Durchmesser der Netzchen liegt bei 3,05 mm. Die Kohlefilme sind 10 nm dick. Sie dienen nicht nur als Trägergerüst für das zu untersuchende Material, sondern leiten auch die Wärme und die elektrische Aufladung ab. Als Netzchen werden bei den Proben "T04" und "T44" zum Teil auch sogenannte Lacey-Kohlefilme verwendet. Bei diesen Netzchen liegt die Folie nicht komplett über der Masche, sondern ist spinnennetzartig gestaltet, um die Folienmorphologie bei Aufnahmen nicht als störenden Hintergrund zu sehen. Die Proben werden nicht thermisch weiter behandelt. Alle drei Proben ("T00", "T04" und "T44") zeigen periodische Linienstrukturen, sie sind polykristallin. Die Form der Partikel aller drei Proben ist ähnlich, es sind runde kleinere und nicht gleichmäßig geformte Partikel auf den TEM-Aufnahmen zu erkennen. Die Aufnahmen der Proben mit SiO_2 -Zusatz ("T04" und "T44") zeigen außerdem kugelförmige große Partikel. Bei den Proben "T44" sind drei Beispiele von Kern-Schale-Strukturen ausgewertet (Tab. 4.1 und Abb. 4.38). Bei allen

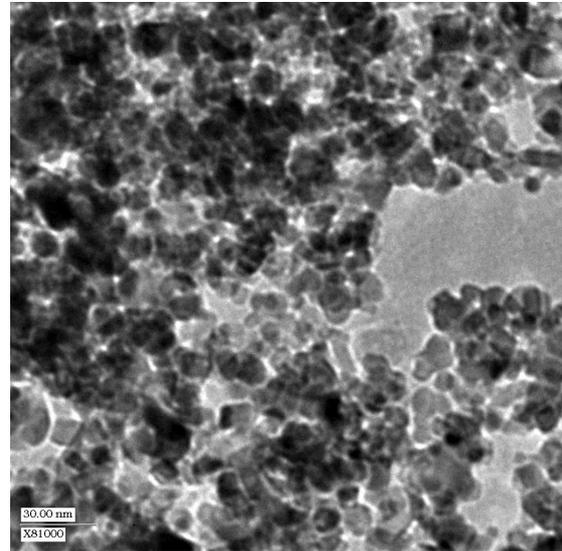
Beispiel	Abbildung	Kerndurchmesser/nm	Schalendicke/nm
1	4.38(a) mittig	37,5	12,5
2	4.38(b) rechts	18,75	3,4 bis 9
3	4.38(b) links	14	2,5 bis 3,75

Tabelle 4.1.: Kern-Schale-Strukturen

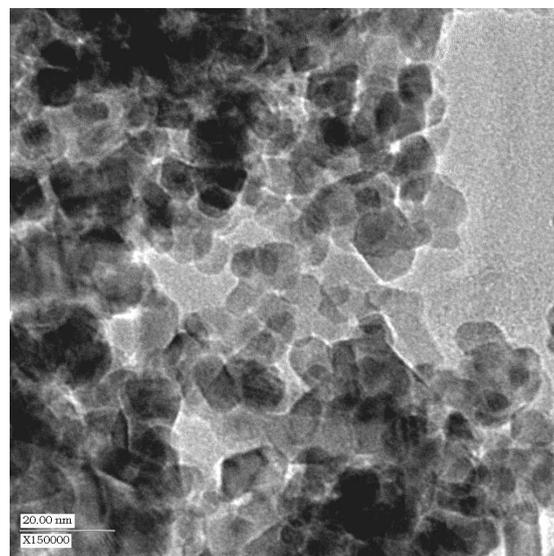
Proben wird eine Partikelgrößenverteilung bei Aufnahmen von 35.000-facher Vergrößerung erstellt (Abb. 4.39). Dazu werden 140 Körner per Hand gezählt und die Durchmesser in Intervalle eingeteilt. Eine automatische Zählung mittels Software wird nicht angewandt, da der Aufwand für die Suche nach geeigneter Software und nach deren optimalen Einstellungen relativ aufwendig ist, bis die Konturen der überlagerten Körner richtig zugeordnet würden. Die Statistik ist bei anderen Methoden wie XRD- oder BET-Analyse sicherlich besser, kann aber bei Proben mit kleinen und großen Körnern oder stark versinterten Körnern zu Fehlern führen. Es zeigt sich die Tendenz, dass die Anteile von großen Körnern bei höherem SiO_2 -Anteil zunimmt (Abb. 4.40).



(a) Sol-Gel-Probe bei 45 °C getrocknet

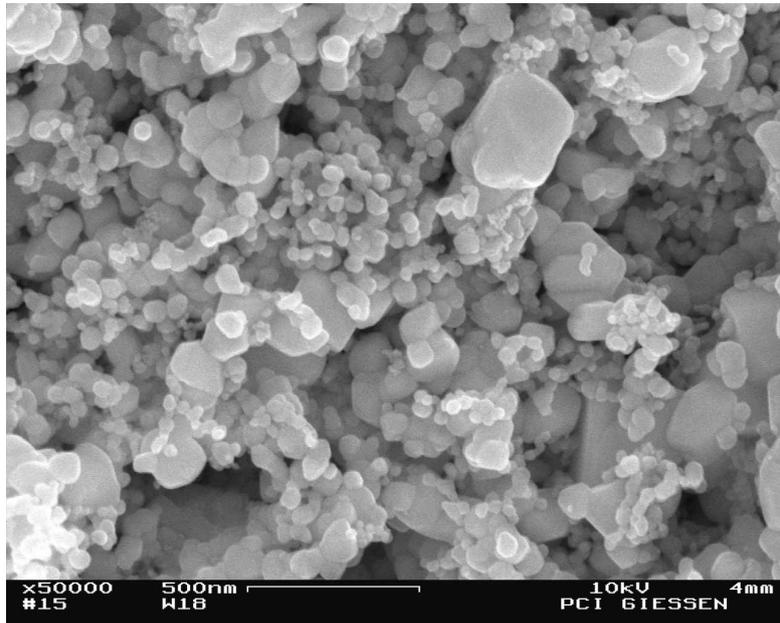


(b) Sol-Gel-Probe bei 450 °C getempert

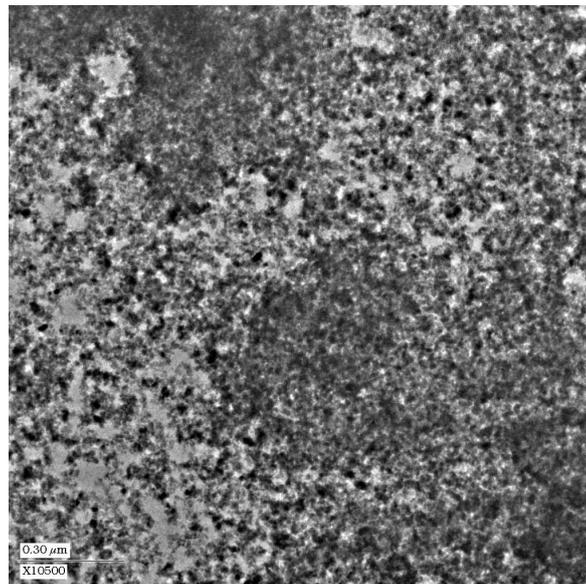


(c) Sol-Gel-Probe bei 450 °C getempert

Abbildung 4.36.: TEM-Aufnahmen. Die bei 45°C getrocknete (a) Sol-Gel-Probe besitzt ca. 2 nm bis 3 nm große Körner und die bei 450°C getemperte (b, c) Sol-Gel-Probe Korndurchmesser von $7 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$. Vergrößerung: (a) $\times 81.000$, (b) $\times 81.000$, (c) $\times 150.000$



(a) Probe Wasser, REM-Aufnahme (PCI der JLU Gießen)



(b) Probe Sol-Gel, TEM-Aufnahme (IAC der JLU Gießen)

Abbildung 4.37.: Vergleich der Korngrößen der Proben “Wasser” (a) und “Sol-Gel” (b), beide sind getempert. Die Maße der Bilder sind so gewählt, dass beide die gleiche Skala besitzen. Die mittlere Korngröße der Probe “Wasser” liegt bei ca. 70 nm und variiert zwischen 15 nm und 360 nm. Die Korngröße der Probe “Sol-Gel” liegt bei (7 ± 1) nm. Vergrößerung: (a) $\times 50.000$, (b) $\times 10.500$



(a) Beispiel 1

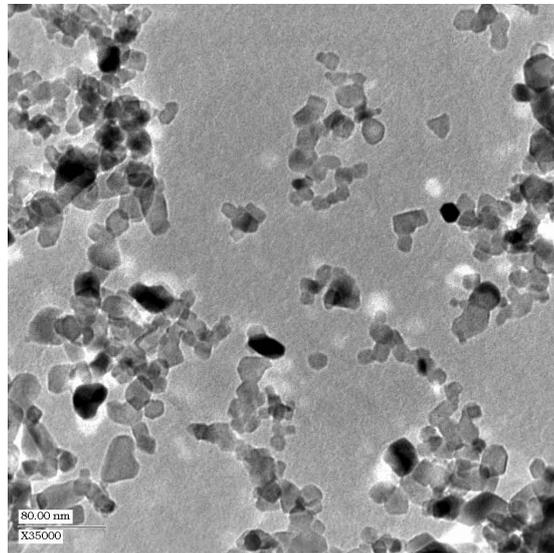
(b) Beispiel 2

Abbildung 4.38.: TEM-Aufnahmen von Kern-Schale-Strukturen, Probe “T44”. Vergrößerung: (a) $\times 210.000$, (b) $\times 210.000$

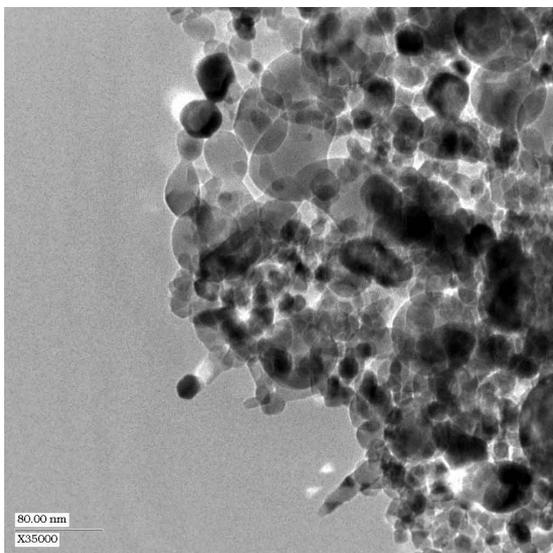
4.3.4. Untersuchungen mittels EDX

4.3.4.1. Eigenpräparation von Sensoren

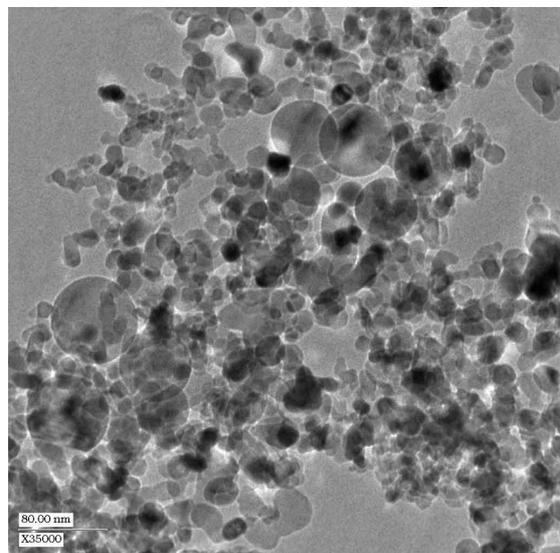
Vergleich der Proben im Stahlbecher- und im Zirkonoxid-Becher gemahlen In Gesprächen mit Arbeitsgruppen aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der JLU Gießen sowie mit Mühlen- und Perlenherstellern ergab sich, dass es notwendig ist, Mahlperlen, Mahlrotor und Mahlbecher aus dem gleichen Material zu verwenden. Zirkonoxid ist dafür besonders geeignet, da es härter als Stahl ist. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wird ein neuer Becher verwendet. Der Becher ist innen mit Zirkonoxid ausgekleidet. Er besteht somit aus dem gleichen Material wie der Mahlrotor und die Perlen, die zusätzlich mit Cer stabilisiert sind. Dadurch wird der Abrieb minimiert, was die Messungen mittels EDX bestätigen. Rückstände vom Stahl wie Eisen (ca. 2,5 Atomprozent), Chrom etc. sind nicht zu finden. Bei Proben, die im Stahlbecher gemahlen wurden, ist Abrieb von der Becherwand (Schleifspuren) in die Paste gelangt. Dies stellt eine nicht kontrollierbare Dotierung dar, so dass diese Paste nicht zur Sensorherstellung verwendet wurde. Der Peak von Stickstoff liegt im niederenergetischen Bereich des Spektrums, so dass dieser Peak aus Streueffekten oder Überlappungen mit anderen Elementen stammen könnte, er taucht nicht bei allen Positionen auf der Probe auf. Der Anteil von Zirkon und Cer ist je nach Stelle auf der Probe 0 oder 0,2 Atomprozent (Abb. 4.41). Diese Ergebnisse sind nur qualitativ und nicht quantitativ zu bewerten, da die Statistik der Messwerte nicht groß genug ist. Bei porösen Strukturen sind die Fehler besonders groß [Bru92].



(a) Probe T00



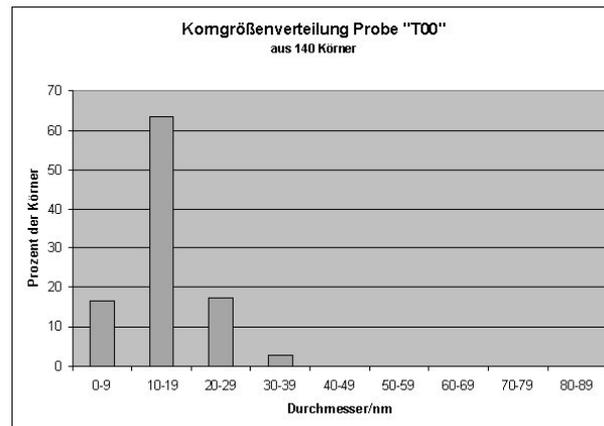
(b) Probe T04



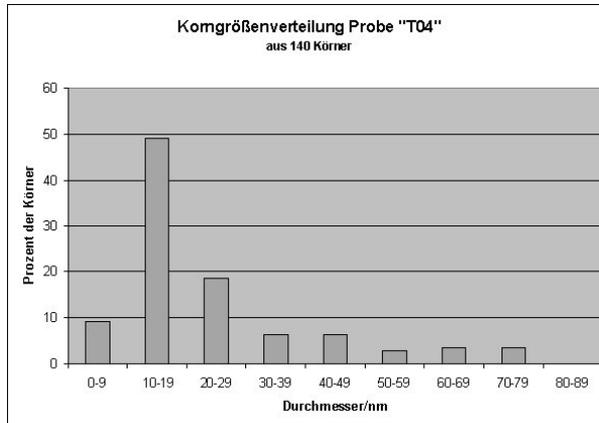
(c) Probe T44

Abbildung 4.39.: TEM-Aufnahmen der Proben "T00", "T04" und "T44". Vergrößerung: (a) $\times 35.000$, (b) $\times 35.000$, (c) $\times 35.000$

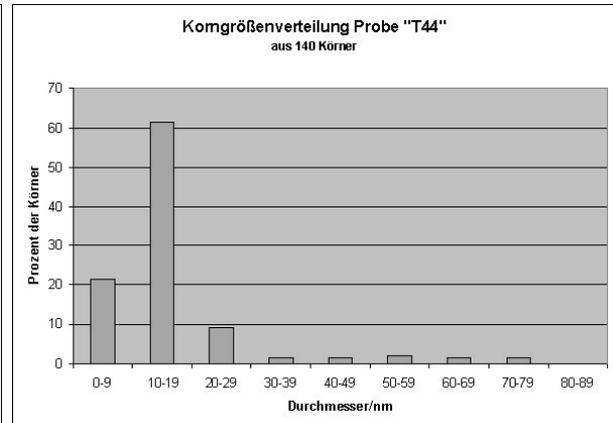
4. Ergebnisse



(a) Probe T00



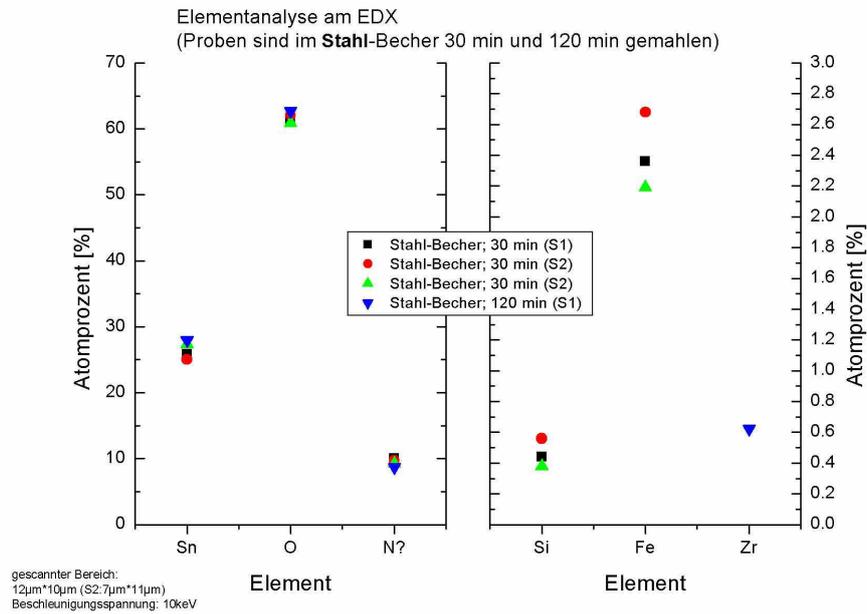
(b) Probe T04



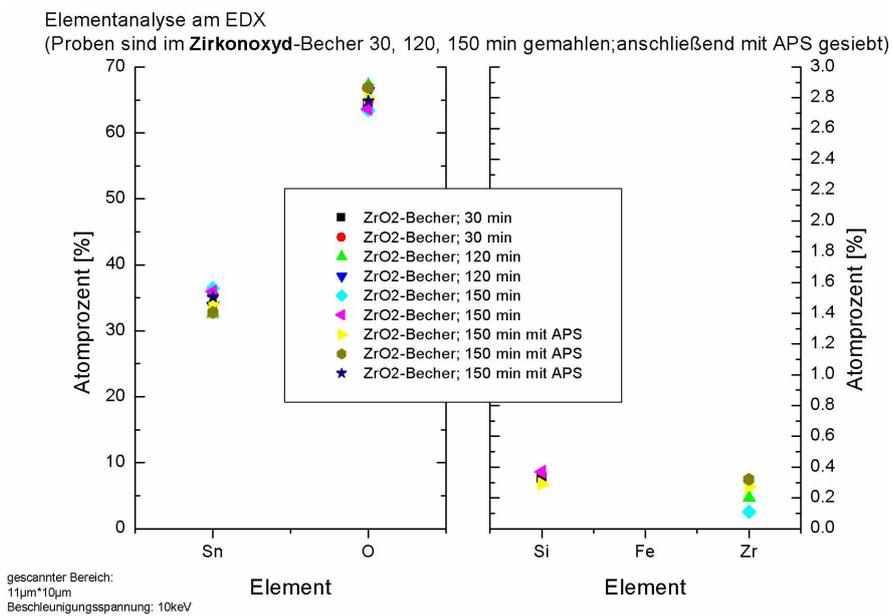
(c) Probe T44

Abbildung 4.40.: Partikelgrößenverteilung der Proben "T00", "T04" und "T44"

4.3. Morphologie und chemische Zusammensetzung



(a) Stahl-Becher



(b) Zirkonoxid-Becher

Abbildung 4.41.: Vergleich der im Stahlbecher-Becher (a) und im Zirkonoxid-Becher (b) gemahlene Proben mittels EDX-Messresultaten. Zum schnelleren Vergleich sind die Skalierungen bei beiden Bechern gleich gewählt.

Probe “Alu” Es werden Messungen der Proben “Alu” mit unterschieden Anteilen von Aluminiumoxid durchgeführt. Im Vergleich zu den Spektren der Proben “Wasser” und “ESL” zeigt sich ein vergleichbares Spektrum bis auf die zusätzlichen Elemente Aluminium und Natrium, Natrium ist bei der Probe von einem Anteil 1:1 an einigen Stellen mit 0,8 Atomprozent zu sehen. Das Natrium ist möglicherweise im Aluminiumoxid-Pulver enthalten. Die großen Körner (1 μm bis 5 μm) können eindeutig als Aluminiumoxid identifiziert werden.

4.3.4.2. Kommerziell erhältliche Sensoren

Es werden die Sensoren UST10MU, UST2330 und UST5330 vermessen. Mittels EDX kann bestätigt werden, dass die Probe UST10MU hauptsächlich SnO_2 enthält, als Zusatz wird Siliziumdioxid (5,8 Atomprozent Si) und etwas Aluminiumoxid (im Mittel ca. 1 Atomprozent Al) hinzugesetzt. Auch bei einem eingesamnten Bereich, wo der Strahl nur über die Ansammlung fährt, zeigt sich neben Zinn und Sauerstoff auch Silizium, dies lässt vermuten, dass ein Siliziumdioxidkorn von Zinndioxidkörnern ummantelt ist. Diese Annahme wird in Kapitel 5.3 diskutiert.

Der Sensor UST2330 enthält als Hauptbestandteil SnO_2 . Als Zusatz wurden im Mittel 1,5 Atomprozent Palladium verwendet, des Weiteren wird im Mittel 2,7 Atomprozent Aluminium (bei gescannten Flächen von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) bzw. nur 0 bis 0,4 Atomprozent (bei Flächen von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) gemessen. An einigen Stellen auf dem Sensor ist 0,5 Atomprozent Silizium detektiert worden, dies kann aber vernachlässigt werden, da dies an der Grenze der Messgenauigkeit der EDX-Aufnahmen für diese Elemente und der stark porösen Struktur liegt. Aluminiumoxid könnte als Trägergerüst dienen, diese Annahme wird in Kapitel 5.3 diskutiert.

Der Sensor UST5330 ist auf Basis von WO_3 hergestellt. Die großen Körner bestehen aus Aluminiumoxid, die kleinen Körner aus Wolframoxid. Da auf den großen Körnern auch Wolframoxid vorhanden ist, taucht Wolfram im Spektrum auf. Bei Aufnahmen des Bereiches mit Wolframoxidkörner ist etwas Aluminium zu sehen, da unter den Wolframoxidkörnern auch wieder große Aluminiumoxidkörner liegen können.

Die folgende Tabelle zeigt eine Auswahl der EDX-Spektren, diese Werte stammen von Ausschnitten des Sensors der in Kapitel 4.3.2.2 gezeigten REM-Aufnahmen.

Tabelle 4.2.: Angabe der Elemente aus dem EDX-Spektrum in Atomprozent (eine Auswahl)

Sensor	Notiz	Bereich $/\mu\text{m}^2$	Sn	W	O	Si	Al	Pd	C
UST10MU	Ansammlung	10×10	22,8		70,1	5,8	1,4		
UST10MU	Ansammlung, mittig	1×1	23,1		71,0	5,9			
UST2330	Ansammlung	10×10	26,6		69,1		3,2	1,1	
UST2330	Ansammlung, mittig	1×1	23,8		73,5	0,6	0,4	1,7	
UST5330	neben Korn	10×10		20,0	72,1		7,9		
UST5330	Korn	5×3		4,7	65,2		25,9		4,3

4.3.4.3. Kommerziell erhältliches Material

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Proben "T00", "T04" und "T44" der Firma Applied Technology Aerosil, Degussa AG, ergeben wie erwartet unterschiedliche Anteile der Elemente Si und Ti. Die Probe "T00" besteht zu 100 Prozent aus TiO_2 . Der Anteil von Si der Probe "T04" liegt unter 1 Atomprozent, dies entspricht dem erwartenden Wertebereich für eine Probe mit 0,4 Gewichtsprozent SiO_2 . Der gemessene Wertebereich liegt aber unter der Nachweisgrenze der Apparatur und deshalb kann der Wert nicht genauer festgelegt werden. Die Probe "T44" wird an acht Stellen vermessen und weist im Mittel $6,0 \pm 0,9$ Atomprozent an Si auf. Dies entspricht dem erwarteten Anteil von 4,4 Gewichtsprozent SiO_2 der Probe "T44".

4.3.5. Untersuchungen mittels XRD

Um die Messungen mittels REM zur Korngrößenverteilung zu untermauern und den Einfluss auf die Kristallinität zu untersuchen, werden Messungen der Röntgendiffraktometrie (XRD) am I. Physikalischen Institut, Prof. Meyer, durchgeführt.

Analog zu den REM-Messungen werden die Proben "Wasser, 0 min gemahlen, getrocknet" und "Wasser, 150 min gemahlen, getrocknet" präpariert. Hierbei werden sie allerdings auf ein Quarzglas aufgeträufelt, da während der Analyse den Untergrund so leichter zu substrahieren ist. Anschließend werden die Proben im Ofen bei 60°C getrocknet.

In allen drei Proben tritt nur SnO_2 (Kassiterit) in der Rutilmodifikation auf, es sind die Peaks mit den Kristallausrichtungen [1,1,0] und [1,0,1] und [2,1,1] zu sehen. Bei der Probe "Wasser, 150 min gemahlen, getrocknet" sind alle Peaks niedriger, insbesondere die Peaks [1,1,0] und [1,0,1]. Die Reduzierung der Intensität der Peaks lässt auf eine weniger stark kristalline Probe schließen, die gemahlene Probe ist amorpher (Abb. 4.42 und 4.43).

Aus den mittleren Linienbreiten und durch Anwendung der Scherrer-Formel [Why73] mit quadratischer Korrektur lässt sich die mittlere Korngröße errechnen, sie liegt bei den Proben bei ca. 80 nm. Die Probe "Wasser, 0 min gemahlen, getrocknet" hat eine errechnete mittlere Korngröße von 76 nm und die Proben "Wasser, 150 min gemahlen, getrocknet" von 79 nm. Die Genauigkeit der Teilchengröße beträgt aber höchstens 25 % bis 50 % [Why73]. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 5.1 diskutiert.

4.3.6. Untersuchungen mittels AES

Sol-Gel-Pulver wird mit 5 Gewichtsprozent (wt%) SiO_2 (cab-o-sil) gemischt. Um mehr über die Verteilung von SnO_2 und SiO_2 zu erfahren, werden die Proben an einer XPS/Auger-Anlage an der Technischen Universität Dänemark¹ in der Arbeitsgruppe von Prof. Chorkendorff am Interdisziplinären Forschungszentrum für Katalyse² vermessen. Es wird vor allem die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) verwendet. Mittels der Software der Auger-Anlage werden Übersichtsbilder von der Emission des Strahls erstellt. Es zeigen sich helle und dunklere Bereiche. Bei einer Punktfokussierung des Strahls auf den jeweiligen Bereich zeigt sich jedoch kein

¹DTU, Danmarks Tekniske Universitet, Technische Universität Dänemark

²ICAT, Interdisciplinary Research Center for Catalysis

4. Ergebnisse

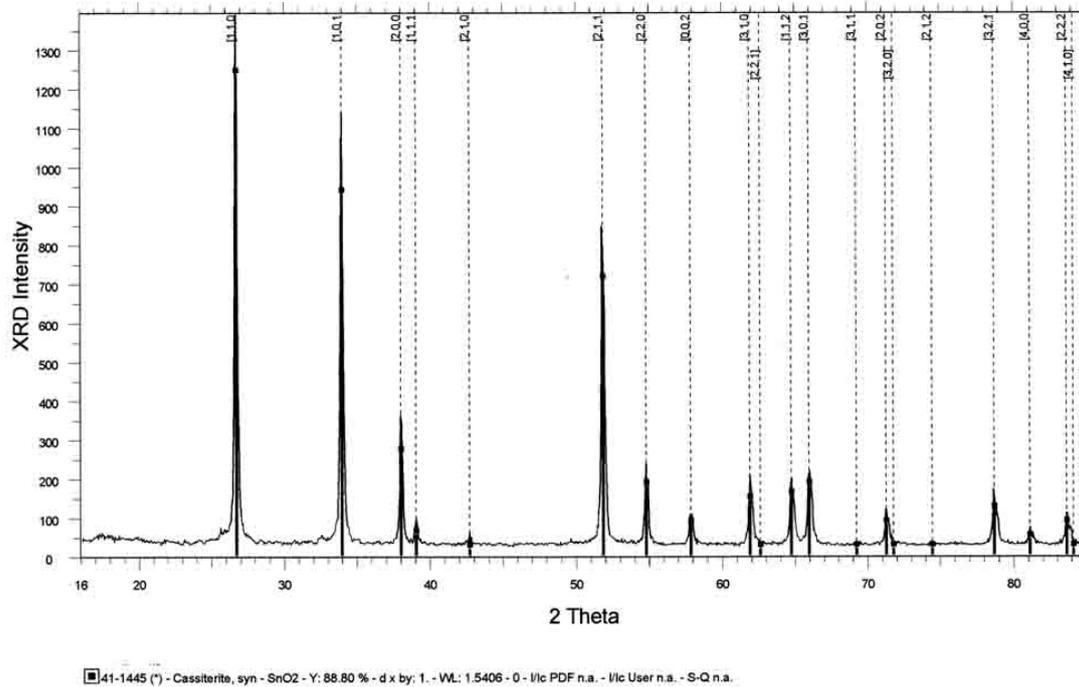


Abbildung 4.42.: XRD-Spektrum der Probe “Wasser, 0 min gemahlen, getrocknet”

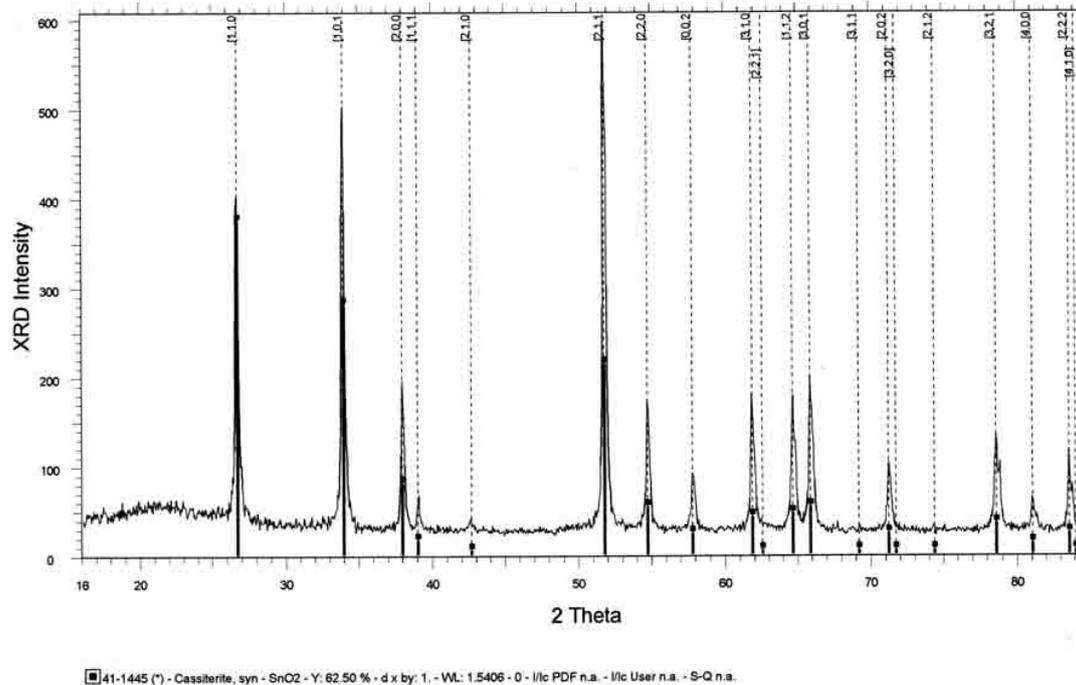


Abbildung 4.43.: XRD-Spektrum der Probe “Wasser, 150 min gemahlen, getrocknet”

Unterschied im Spektrum, so dass die oben genannten Unterschiede auf die raue Oberflächenstruktur der Probe zurückzuführen sind. Die Spektren bei Punktmessungen zeigen die Elemente Sn, O, SiO₂ und SnO₂. Der Anteil von SiO₂ schwankt zwischen 13,5 wt% und 0 wt% (siehe zum Beispiel Abbildung 4.44).

Bei einer Stelle mit SiO₂ werden in mehreren Schritten die Oberfläche des Materials mittels Argonstrahl schätzungsweise bis maximal ca. 500 nm abgetragen. Im Spektrum (fokussiert auf $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) sinkt der Anteil von SiO₂ von ca. 10 wt% auf 3 wt% und steigt dann wieder auf 5 wt%. Der Anteil von SiO₂ in der Schicht ist schwer abzuschätzen, wahrscheinlich werden einige SiO₂-Cluster zuerst abgetragen und neue SiO₂-Cluster darunter sind in tieferen Schichten wieder aufgetaucht. Eine völlige Ummantelung des SiO₂ mit SnO₂ kann anhand der Auger-Spektren ausgeschlossen werden. Je länger der Strahl auf eine Stelle gerichtet ist, besonders während des Sputterns, desto größer ist der Si- Anteil im Vergleich zum SiO₂-Anteil und der Sn-Anteil zum O-Anteil. So sind zum Beispiel nach dem Sputtern ca. 54 Atomprozent O, ca. 41 Atomprozent Sn und ca. 5 Atomprozent SiO₂ im Spektrum zu sehen. Durch die Wechselwirkung des Strahls verändert sich das Material vom Oxid zum Metall, nach den Aufnahmen zeigen sich dort braune bis schwarze Stellen auf der Oberfläche.

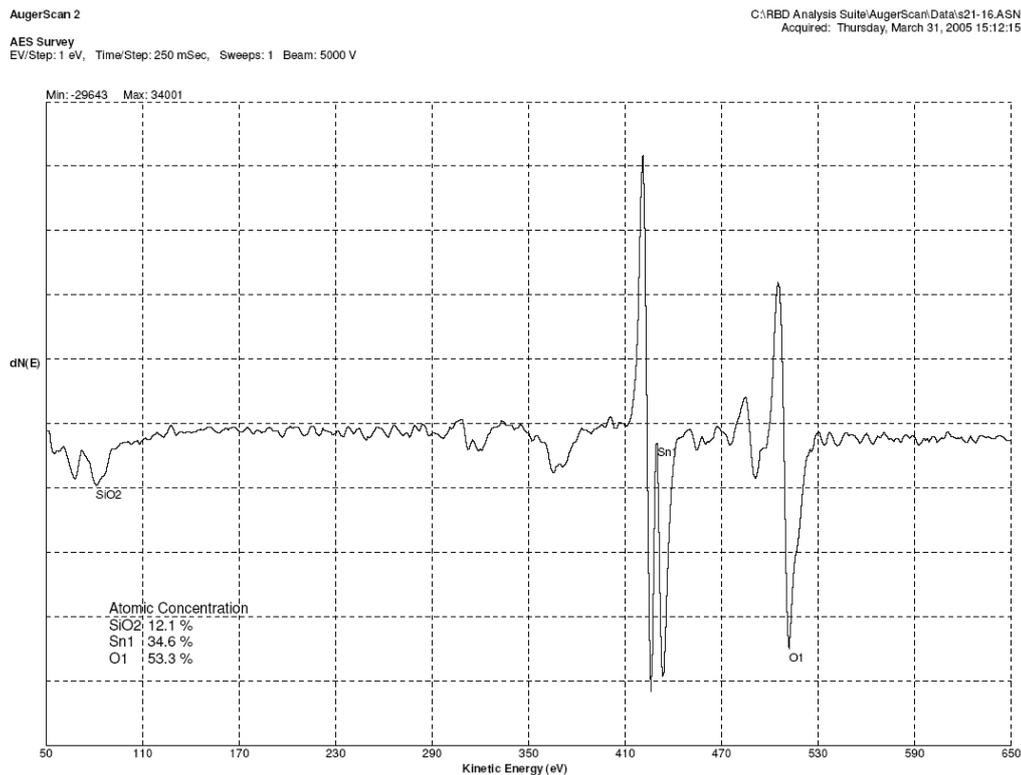


Abbildung 4.44.: Auger-Elektronen-Spektrum der getemperten Proben aus Sol-Gel-Pulver und 5 wt% SiO₂ (cab-o-sil)

4.3.7. Stickstoff-Physisorption

Es werden bei 45 °C getrocknetes und bei 450 °C getempertes Sol-Gel-Pulver untersucht. Dazu werden vor der Stickstoff-Physisorptionsmessung ca. 50 bis 60 g Pulver abgewogen und ca. 24 Stunden im Vakuum bei 120 °C an einer Degasser-Station ausgeheizt. Die Analysetemperatur bei der Stickstoff-Physisorptionsmessung beträgt ca. 77,4 K. Das getrocknete Sol-Gel-Pulver weist keine Porösität auf, es kann daher mit diesem Verfahren keine Oberfläche ermittelt werden. Da dieses Pulver lediglich das Vorprodukt für das Sensormaterial darstellt, wird es nicht weiter, mit zum Beispiel XRD, untersucht. Das getemperte Sol-Gel-Pulver, das zur Sensorherstellung verwendet wird, zeigt Porösität. Die Hysterese entsteht dadurch, dass Adsorption und Desorption (Abb. 4.45a) nach einem unterschiedlichen Mechanismus ablaufen. Die Porendurchmesser liegen zwischen 9 nm und 19 nm (Abb. 4.45b). Diese Verteilung ist nach der BJH-Methode (siehe Kapitel "Experimentelles", 3.3.2) berechnet worden. Die Oberfläche berechnet sich zu $(56,2 \pm 2,5) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

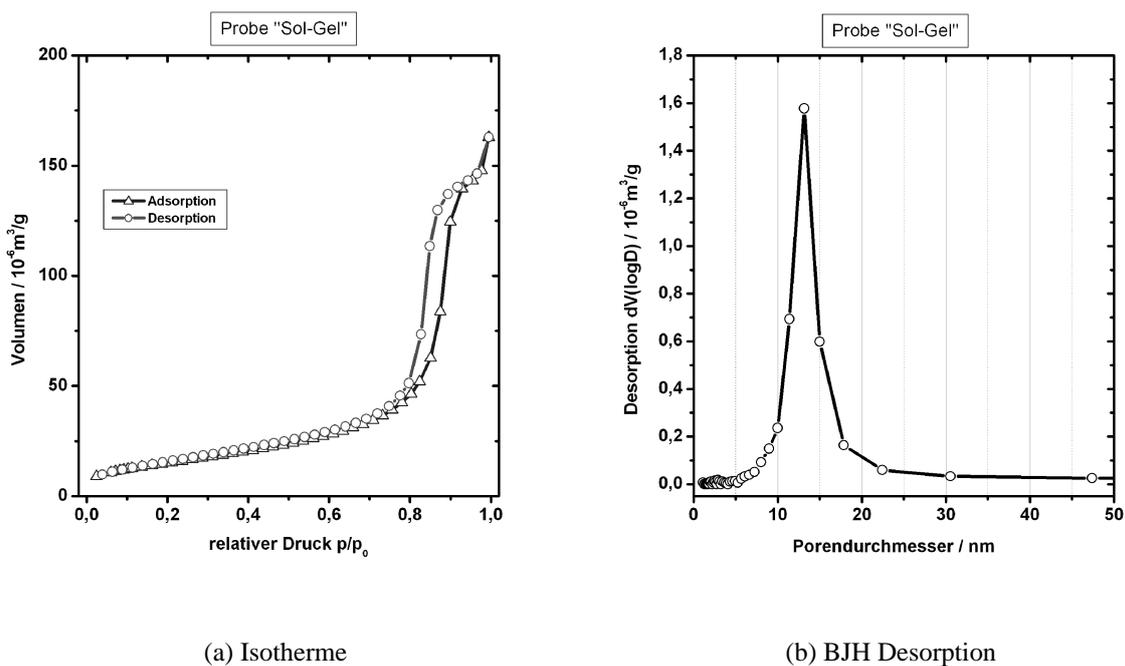


Abbildung 4.45.: Aus der Stickstoff-Physisorption wird die Isotherme (a) bestimmt, sie zeigt eine Porösität des getemperten Sol-Gel-Pulvers. Die Porendurchmesser lassen sich nach der BJH-Methode berechnen, die Verteilung der Durchmesser ist für das getemperte Sol-Gel-Pulver in (b) gezeigt.

4.3.8. Titrationsuntersuchung

Es wird analog der Sol-Gel-Herstellung für die “Sol-Gel”-Sensoren aus Zinnchlorid und destilliertem Wasser eine Lösung mit einem pH-Wert 1 als Ausgangslösung für die Titrationsuntersuchungen hergestellt. Hierfür wird das “Zinn(IV)-chlorid-Pentahydrat (98+%)” der Firma Arkus verwendet. Zusätzliche Geräte wie ein Magnetprüher für eine schnelle Homogenisierung der Dispersion, ein pH-Meter (ExStik pH-Meter 100 der Firma Extech Instruments Corporation) und eine Bürette zum langsamen Titrieren der basischen und sauren Lösungen werden eingesetzt. Als basische Lösung wird eine Ammoniumhydroxid-Lösung (NH_4OH , 25 %) und als saure Lösung Salzsäure (HCl , 25 %) verwendet, beide Lösung werden vor der Titration 1:1 mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Lösung wird tropfenweise (2 Tropfen ca. 0,15 ml) mit einer Bürette in die Zinnchlorid-Lösung gegeben und nach dem Zutropfen gewartet, bis sich ein stabiler pH-Wert eingestellt hat. Der Fehler des pH-Meters beträgt $\pm 0,1$, die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur. Zuerst wird ausgehend vom pH-Wert 1 die Ammoniumhydroxid-Lösung hinzugegeben und der pH-Wert erhöht, bis das Plateau erreicht ist. Als nächstes wird Salzsäure hinzugegeben, um den pH-Wert zu erniedrigen, bis der pH 1 erreicht ist. Danach wird der Versuch wiederholt und der pH-Wert mittels Ammoniumhydroxid-Lösung wieder erhöht. Typische Titrationskurven sind in Abbildung 4.46 zu finden. Es zeigt sich, dass sich bei $\text{pH} \approx 1$ und $\text{pH} \approx 9$ ein Plateau bildet, hier ändert sich der pH-Wert bei Zugabe von Säure bzw. Base kaum. Dort ist auch das Sol-Gel stabil (vergleiche hierzu Kapitel “Experimentelles”, Abschnitt 3.3.3). Am Wendepunkt ($\text{pH}_{\text{WP}} = 5,0 \pm 0,1$) ändert sich der pH-Wert bereits bei geringer Zugabe von Säure bzw. Base sehr stark, hier ist das Sol-Gel nicht stabil. Dieser Punkt liegt im Bereich des in [Per02] bzw. [Sun03] angegebenen Isoelektrischen Punkts (IEP) für Zinndioxid ($\text{pH}_{\text{IEP}} = 3,8$ und $\text{pH}_{\text{IEP}} = 6,6$). Je weiter der pH-Wert von diesem Punkt entfernt ist, desto stabiler ist das Sol-Gel. Somit kann durch Einstellen des pH-Werts eine Destabilisierung oder Stabilisierung des kolloidalen Systems erreicht werden. Daher ist für die Sensorherstellung ein Sol-Gel bei dem pH-Wert 9, d.h. im Bereich des Plateaus, präpariert worden. Dieser Effekt der Stabilität bzw. der Agglomeration wird ausführlich in Kapitel “Grundlagen” im Abschnitt 2.5.2 “Elektrisch neutraler Fall” erläutert.

4.3.9. Schichtdickenmessung

4.3.9.1. Bedruckte Sensoren

Die gedruckten Sensorschichten werden mit einem Profilometer bzw. Perthometer (Alpha-Stepper, Tencor Instruments) vermessen. Die gedruckten und getemperten Sensorschichten besitzen eine Schichtdicke von ca. $10 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ (trocken). Dies stimmt mit der Abschätzung nach dem theoretischen Farbvolumen überein. Das sogenannte theoretische Farbvolumen beim Siebdruck berechnet sich aus der Maschenweite w , dem Fadendurchmesser d und der Gewebedicke D zu einer Nass-Schichtdicke $d_{\text{nass}} = \frac{w}{w+d} \cdot D + 10 \%$ [Koe04]. Bei dem verwendeten Sieb ($w = 51 \mu\text{m}$, $d = 31 \mu\text{m}$, $D = 48 \mu\text{m}$) ergibt sich damit eine Nass-Schichtdicke von ca. $20 \mu\text{m}$. Da die Paste im Verhältnis von 1:1 Metalloxid:Zusätze gemischt ist, ist eine getemperte Schicht von ca. $10 \mu\text{m}$ zu erwarten.

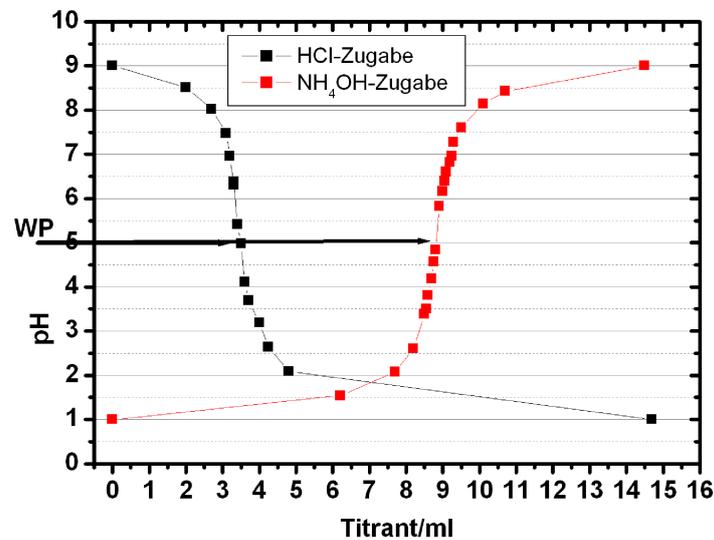


Abbildung 4.46.: Titration der Sol-Gel-Probe. Ein Sol-Gel aus Zinndioxid wird analog der Ausgangslösung für die “Sol-Gel”-Sensoren hergestellt. Für die Titration wird Ammoniumhydroxid-Lösung (NH₄OH) und Salzsäure (HCl) langsam hinzuge tropft und der pH-Wert gemessen. Am Wendepunkt ($\text{pH}_{\text{WP}} = 5,0 \pm 0,1$) ist das Sol-Gel am wenigsten stabil.

4.3.9.2. Aufgeträufelte Suspensionen

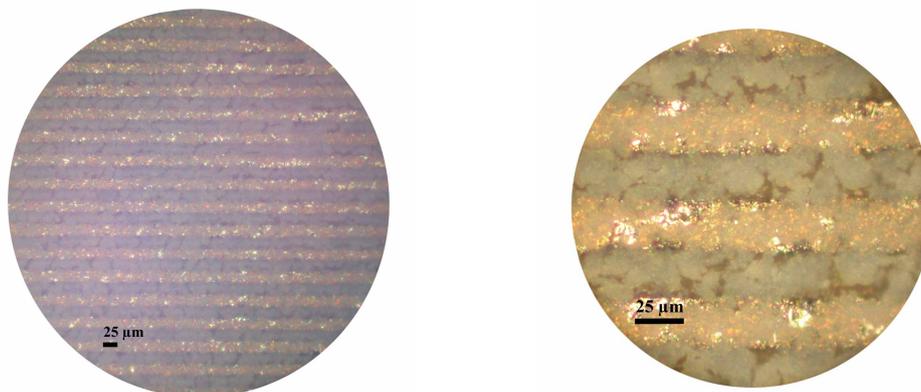
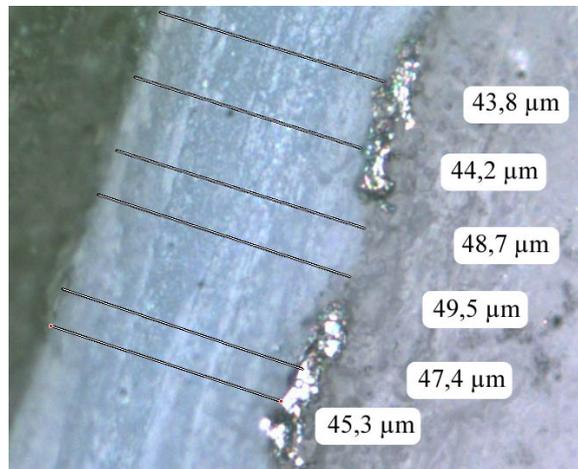
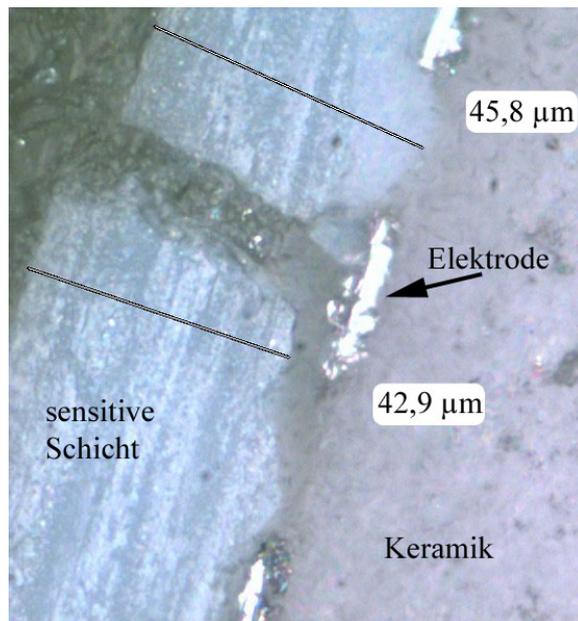


Abbildung 4.47.: Lichtmikroskop-Aufnahme des Sensors “T00ab”, Draufsicht; der schwarze Balken entspricht jeweils 25 μm . Die Interdigital-Struktur (IDS) ist als jeweils breiter, heller Querstreifen zu erkennen. Die sensitive Schicht ist als dünne hellgraue poröse Bedeckung auf der IDS zu sehen.

Die Sensoren aus TiO₂ und aus dem Mischoxid TiO₂ – SiO₂ (“T00”, “T04” und “T44”) sind in Hinblick auf die jeweiligen Schichtdicken nach dem Tempern untersucht worden. Bei den



(a) Mitte der Sensoroberfläche



(b) Mitte der Sensoroberfläche, Riss

Abbildung 4.48.: Lichtmikroskop-Aufnahme des Sensors "T44ab", Querschnitt; Angaben der verschiedenen Dicken der sensitiven Schicht. Vergrößerung: $\times 50$

4. Ergebnisse

Sensor	T00ab	T00bb	T00eb	T04fb	T04gb	T44ab	T44bb	T44db
$d_{oE}/\mu\text{m}$	0	0	0	22, 2	25, 3	45, 3	43, 9	42, 7
$d_{zE}/\mu\text{m}$	7, 2	7, 8	5, 0	29, 0	30, 5	49, 1	47, 2	47, 8
$d_{oE}/\mu\text{m}$ am Rand	8, 8	35, 5	11, 8	-	-	-	-	-
$d_{zE}/\mu\text{m}$ am Rand	12, 4	26, 8	21, 6	-	-	-	-	-
$d_{oE}/\mu\text{m}$ am Riss	-	-	-	-	-	42, 9	-	43, 2
$d_{zE}/\mu\text{m}$ am Riss	-	-	-	-	-	45, 8	-	48, 1

Tabelle 4.3.: Schichtdicken der Sensoren aus TiO_2 und $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. Es werden die gemittelten Schichtdicken zwischen den Elektroden d_{zE} und oberhalb der Elektroden d_{oE} angegeben. Falls nicht anders angegeben, beziehen sich die Schichtdicken auf die Mitte der Sensoroberfläche.

untersuchten Sensoren beträgt die Menge der Dispersion jeweils $9 \mu\text{l}$ und die Substrate sowie die Parameter während des Temperns sind gleich. Die untersuchten Sensoren sind bei den Gas-mischermessungen mit Wasserstoff und Ethanol eingesetzt worden und anschließend sind die identischen Sensoren für die Schichtdickenmessungen präpariert worden. Diese Schichtdicken-untersuchungen sind mit Unterstützung des Physikalisch-Chemischen Instituts der JLU Gießen, Prof. Janek, durchgeführt worden. Die Sensoren werden mit Harz (M-Bond 610 der Vishay Electronic GmbH) beträufelt und im Ofen bei 160°C gehärtet. Anschließend werden die Substrate mit einer Diamant-besetzten Drahtsäge in der Mitte durchgesägt. Die so hergestellten Querschnitte werden am Lichtmikroskop (Leica HT) mit angeschlossener Kamera und Software (Motic Image Plus 2.0 ML) vermessen. Die Schicht ist zwischen den Elektroden dicker, daher werden in der Tabelle 4.3 die gemittelten Schichtdicken zwischen den Elektroden und oberhalb der Elektroden angegeben. Die Schichten der Suspension "T00" sind sehr dünn, im Querschnitt ist oberhalb der Elektroden keine Schicht zu erkennen. Jedoch ist bei der Draufsicht eine Schicht mit feinen Rissen zu erkennen (Abb. 4.47). Die größten Schichtdicken der untersuchten Dispersionen sind bei "T44" zu finden. Sie weisen einige Risse auf, an diesen Stelle hat sich die Schicht von den Elektroden abgelöst (Abb. 4.48b). Die Schichtdicken streuen und sind in Richtung Substrat dicker.

4.4. Literaturverzeichnis Ergebnisse

- [Bru92] *Encyclopedia of Materials Characterization*. 1992.
- [Car99] M. C. Carotta *et al.* Preparation and Characterization of Nanostructured Titania Thick Films. *Advanced Materials* 11 (1999) 943.
- [Epi01] M. Epifani. Sol-Gel Processing and Characterization of Pure and Metal-Doped SnO₂ Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 48.
- [Fleb] M. Fleischer, H. Knözinger und K. Sandor. Gassensorik und Katalyse. In *Teilprojekt C5*.
- [Gui02] V. Guidi *et al.* Gas sensing through thick film technology. *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 72.
- [Jin98] Z. Jin *et al.* Application of nano-crystalline porous tin oxide thin film for CO sensing. *Sensors and Actuators B* 52 (1998) 188.
- [Koe04] Koenen GmbH. Theoretisches Farbvolumen. URL:<http://www.koenen.de/>, Stand: 17.12.2004.
- [Li99] G.-J. Li, X.-H. Zhang und S. Kawi. Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators B* 60 (1999) 64.
- [Per02] G. J. Pereira *et al.* Surface segregation of additives on SnO₂ based powders and their relationship with macroscopic properties. *Applied Surface Science* 195 (2002) 277.
- [Sun03] C. Sun und J. C. Berg. A review of the different techniques for solid surface acid-base characterization. *Advances in Colloid and Interface Science* 105 (2003) 151.
- [Tra01] E. Traversa *et al.* Sol-gel Processed TiO₂-Based Nano-Sized Powders for Use in Thick-Film Gas Sensors for Atmospheric Pollutant Monitoring. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 22 (2001) 167.
- [Why73] T. J. Whyte. Metal particle size determination of supported metal catalysts. *Catalysis Review* 8 (1973) 117.

5. Diskussion

Contents

5.1. Einfluss der Mahlung auf Morphologie und Korngröße	134
5.2. Kern-Schale-Strukturen	134
5.3. Morphologie der Schichten abgeschätzt mit EDX- und AES-Messresultaten	139
5.3.1. Abschätzung mittels EDX-Messresultaten	139
5.3.2. Abschätzung mittels AES-Messresultaten	141
5.4. Einfluss der Korngröße auf die Sensitivität	142
5.4.1. Grenzfall kleiner Korndurchmesser und Perkolation	143
5.4.2. Perkolation bei Gassensoren	144
5.5. Aggregation kleiner Körner	147
5.6. Übersicht von möglichen Reaktionen an Sensorschichten	148
5.6.1. Vergleich von TiO_2 und SnO_2 und SiO_2	163
5.6.2. Tunnelwahrscheinlichkeiten bei TiO_2 - SiO_2	164
5.7. Literaturverzeichnis Diskussion	166

Dieses Kapitel befasst sich mit der Morphologie der sensitiven Schichten, insbesondere mit der Korngröße. Hierbei wird auch auf die Struktur der einzelnen Partikel (Metalloxid oder Mischoxid) sowie der Anordnung der Partikel in der Schicht (2D- oder 3D-System) näher eingegangen. Die Korngröße und die Struktur ist bei vielen Anwendungen entscheidend für die Eigenschaften des Systems wie zum Beispiel Sensitivität und Perkolation sowie Aggregation.

Am Ende dieses Kapitel wird in 5.6 eine Übersicht über die möglichen Reaktionen mit speziellen Sensorschichten gegeben.

5.1. Einfluss der Mahlung auf Morphologie und Korngröße

Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigen, dass durch das Mahlen der Körner in der Perlmühle die Schicht homogener wird und eine geringere Rauigkeit aufweist (siehe Kapitel "Ergebnisse", 4.3.2.1). Bei Untersuchungen von Diéguez et al. [Dié99] zeigte sich ebenfalls der Effekt, dass bei länger gemahlten Sensoren eine höhere Stabilität festzustellen ist.

Dabei ist die Ausgangsgröße der Körner wichtig für den weiteren Mahleffekt. In dieser Arbeit wird ein Ausgangspulver mit einer Korngröße von 99 % unter $5 \mu\text{m}$ verwendet (SnO_2 von der Firma Merck). Diese Ausgangsgröße der Körner ist vermutlich zu groß, um einen hinreichenden Mahleffekt mit kleinen Perlen zu erreichen. Die Breite der Korndurchmesser-Verteilung ändert sich kaum und liegt im Mittel bei schätzungsweise 70 nm (siehe Kapitel "Ergebnisse", 4.3.2.1). Ein besseres Mahlergebnis lässt sich erzielen, indem man die Mahldauer, die Drehzahl, den Leistungseintrag, die Kühlung, den Perfüllgrad erhöht oder andere Perlen (Material, Partikelgröße) verwendet oder zu guter Letzt die Pastenzusammensetzung (Variation des pH-Werts, oberflächenaktive Stoffe) verändert [VMA, Men06, Pil06].

Die Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestätigen die mittlere Korngröße aus den REM-Untersuchungen. Die mit XRD errechnete Korngröße (siehe 4.3.5) liegt bei 80 nm. Bei der Untersuchung mit XRD werden in der Berechnung jedoch Körner mit einem Durchmesser unter 20 nm nicht berücksichtigt. Ebenso zeigen amorphe Körner oder amorphe Hüllen keine Beugungsreflexe und gehen daher in die Berechnung nicht ein. Es ist zu erwarten, dass der mittlere Korndurchmesser bei XRD etwas größer im Vergleich zu dem aus den REM-Aufnahmen ermittelten ist. Die mittlere Korngröße der Proben "Wasser" und "ESL" lässt sich insgesamt auf 60 nm bis 80 nm festlegen.

Das XRD-Spektrum zeigt, dass die Probe durch das Mahlen weniger kristalline Reflexe zeigt, also amorpher wird. Wie auch Diéguez et al. [Dié99] feststellen, wird durch das Mahlen ein größerer Anteil an Körnern kugelförmig. Auch Proben, die nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt sind, sollten anschließend gemahlen werden [Lai03]. Je nach Stoffmenge und verfügbaren Geräte kann die Mahlung im Mörser per Hand oder in einer Mühle erfolgen.

5.2. Kern-Schale-Strukturen

Gemische aus Oxidpartikeln können verschiedene Morphologien besitzen. Die Oxide liegen in kristalliner oder in amorpher Form vor, siehe hierzu Abschnitt 2.4. Abhängig von der Herstellungsmethode und deren Parametern wie Temperatur, pH-Wert, Oxidanteile, Partikelgrößen entstehen verschiedene Strukturen [Pab04, Gao99, Dut95, Hun92].

In Abbildung 5.1 von Hung et al. [Hun92] sind in Abhängigkeit der Einwirkzeit und der Temperatur die unterschiedlichen Anordnungen von TiO_2 , SiO_2 und TiO_2 - SiO_2 -Strukturen dargestellt. Im Gegensatz zu Siliziumdioxid, flockt¹ Titandioxid (TiO_2) bereits bei niedrigen Tempe-

¹Flockung: Aggregation von Partikeln in eine Flocke [Gro05]; Flocke: <in Flüssigkeit> Sammlung von Partikeln, die anfangs dispergiert sind und dann locker zusammenhängen [BSI93].

raturen weit unterhalb der Schmelztemperatur (Schritt I und II) kettenartig aus, die so genannte Koagulation². Wird die Temperatur erhöht, so entstehen aus den Flocken kompakte kleine Partikel (Schritt III), es hat Koaleszens stattgefunden³. Oberflächenwachstum und Aggregation verursachen ein kontinuierliches Anwachsen der Partikel (Schritt IV), bis die Titandioxidpartikel bei hoher Temperatur schmelzen (Schritt V). Betrachtet man Siliziumdioxid (SiO_2), so zeigen sich in der Nähe der Erweichungstemperatur kurze kettenartige Aggregate (Schritt III). Insbesondere direkt am Erweichungspunkt findet eine Umorientierung der Partikel statt. Ebenso wie bei Titandioxid wachsen die Partikel aufgrund von Oberflächenwachstum und Aggregation an (Schritt IV). Bei Erreichen der Schmelztemperatur schmelzen die Partikel (Schritt V). Die Formation von TiO_2 - SiO_2 ist ebenfalls temperaturabhängig. Bei mittleren Temperaturen (Schritt III) beginnt das Titandioxid sowie das Siliziumdioxid in kompakte Partikel überzugehen. Einige der SiO_2 -Partikel lagern sich auf den TiO_2 -Partikeln an (Schritt III). Ist die Anzahl von angelagerten Siliziumdioxidpartikeln hoch genug, so kann eine geschlossene Ummantelung der Titandioxidpartikeln (Kern, Oxid1) mit dem Material Siliziumdioxid (Schale oder auch Hülle genannt, Oxid2) entstehen (Abb. 5.2). In der folgenden Betrachtung ist Oxid1 dem Kern⁴ und Oxid2 der Schale zugeordnet. Dies ist ein Beispiel für ein Netzwerk mit hoher Oxid1-O-Oxid2 Verbindung (Si-O-Ti Bindung). Hierbei ist die Oberfläche groß und abhängig vom Anteil des Titandioxids [Pab04]. Ist die Anzahl von SiO_2 -Partikel gering, so resultiert nur eine teilweise bedeckende Struktur.

Es gibt drei verschiedene Mechanismen der Formation der Ummantelung:

1. Das Oxid2 kondensiert heterogen auf der Oberfläche von Oxid1.
2. Partikel des Oxids 2 lagern sich heterogen auf dem Kernpartikel (Oxid1) an und schmelzen. Anschließend fließt das Oxid2 entlang der Oberfläche (Oxid1), so dass eine Ummantelung des gesamten Kerns entsteht.
3. Partikel des Oxids 2 lagern sich bereits homogen an der Oberfläche von Oxid1 an und verschmelzen anschließend in einer homogene Hülle. Je höher der Anteil von Oxid2, desto wahrscheinlicher ist eine komplette Umhüllung des Kerns, eine Kern-Schale-Struktur entsteht. Damit ist das Oxid2 auf der Oberfläche von Oxid1 angereichert.

Gleichzeit können aber auch separat liegende Aggregate von Siliziumdioxid vorliegen, deren Wechselwirkung mit entfernt liegenden Aggregaten vernachlässigt werden kann [Pab04, Gao99, Dut95, Hun92, Pri04].

Eine Kern-Schale-Struktur kann nur dann entstehen, wenn ausreichend Oxid2 während des Herstellungsverfahrens vorhanden ist, um das Oxid1 zu umhüllen. Eine einfache Rechnung kann dazu dienen, die minimale Menge von Oxid2 abzuschätzen, die für eine Ummantelung mit einer

²Koagulation: <von Suspensionen> spezifischer Typ der Agglomeration (Abschnitt 2.5), in der die Formation der Aggregate vom Zusatz eines Elektrolyts zu der Suspension verursacht wird [McN97].

³Koaleszens: Formation von homogenen Partikeln durch Kollision und anschließender Fusionierung oder Mischung der Komponenten des Materials [Jil01].

⁴Nanokern: zentraler Teil eines Nanopartikels, der mit davon verschiedenem Nanomaterial gekapselt oder ummantelt ist [Gro05].

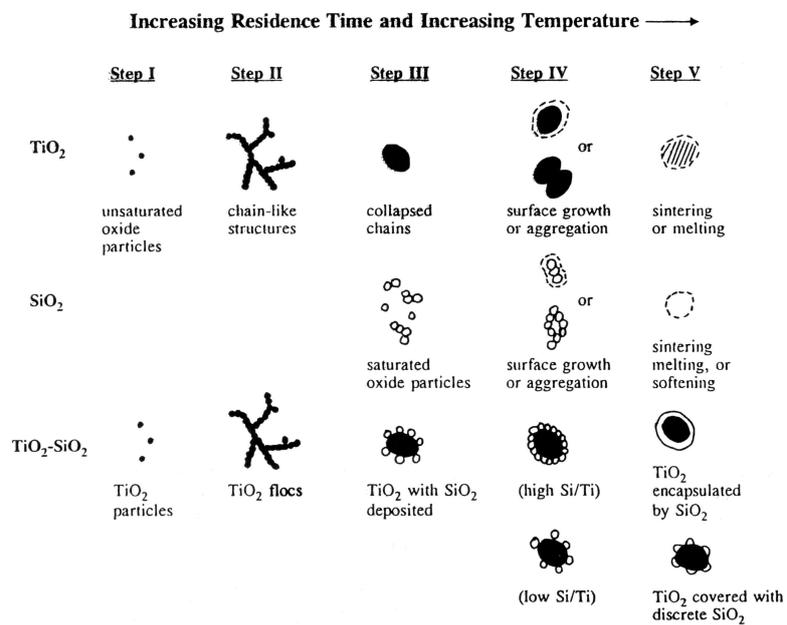


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung (aus: [Hun92]) zum Partikelwachstum von TiO_2 , SiO_2 und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Strukturen

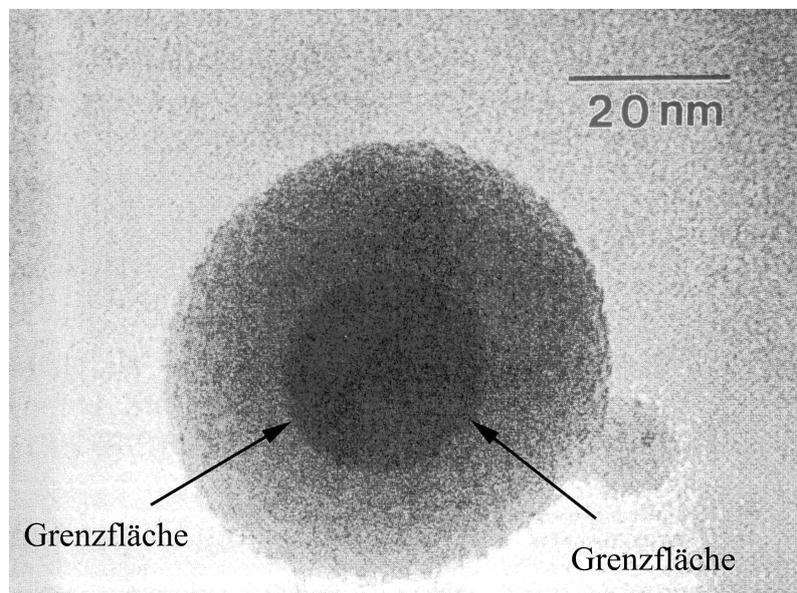


Abbildung 5.2.: TEM-Aufnahme (aus: [Hun92]) von TiO_2 ummantelt mit SiO_2 mit einem Konzentrationsverhältnis Si zu Ti von 1, 0.

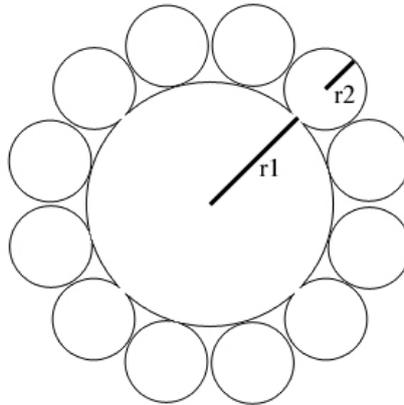


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der Radien r_i des Kerns (Oxid1) und der Hülle (Oxid2).

Monolage notwendig ist. Ausgangspunkt ist eine Mischung von zwei monodispersen Oxiden, Oxid1 und Oxid2, deren Partikel die Durchmesser d_1 und d_2 besitzen (Abb. 5.3). N_n beschreibt die Anzahl von Oxid2-Partikel, die für eine zusammenhängende Monolage (Oxid2) auf dem Kernmaterial (Oxid1) benötigt werden. N_n kann durch das Verhältnis von Kugeloberfläche A_O zu Querschnittsfläche A_2 angenähert werden. A_O beschreibt die Kugeloberfläche des bereits mit einer Monolage umhüllten Partikels mit dem Radius r_O . Der Radius r_O ergibt sich aus der Summe der Radien des Kerns r_1 und der Hülle (Oxid2) r_2 . Es wird r_2 addiert, da in diesem Abstand die Querschnittsfläche von Oxid2 (A_2) maximal ist. Damit berechnet sich A_O aus: $A_O = 4\pi(r_1 + r_2)^2 = \pi(d_1 + d_2)^2$. Die Querschnittsfläche A_2 ergibt sich zu $A_2 = \pi(\frac{d_2}{2})^2$. Die Anzahl N_n berechnet sich aus:

$$N_n = \frac{A_O}{A_2} = 4 \frac{(d_1 + d_2)^2}{d_2^2} = 4 \left(1 + \frac{d_1}{d_2}\right)^2 \quad (5.1)$$

Eine Schale mit einer Dicke von mindestens einer Monolage ist möglich, falls genügend Partikel des Oxids 2 (N_2) vorhanden sind, d.h. falls

$$\frac{N_2}{N_1} \geq N_n \quad (5.2)$$

gilt. Andernfalls ergibt sich eine nicht komplette Umhüllung des Kerns. Die Anzahl der jeweiligen Partikel N_2 bei gegebenem Mischungsverhältnis lässt sich mit folgenden Parametern beschreiben: Dichte des Oxids ρ_2 , Molmasse M_2 , Stoffmenge n_2 und Durchmesser d_2 . Daraus folgt $\frac{N_2}{N_1} = \frac{n_2 M_2 \rho_1}{n_1 M_1 \rho_2} \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^3$. Bei Angabe von Gewichtsprozent $w_x = m_x / m_{\text{gesamt}}$, mit m_x Masse des Stoffes x und m_{gesamt} Masse des gesamten Gemischs, errechnet sich n_2 / n_1 mit $\frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{M_1}{m_1} = \frac{w_2 \cdot M_1}{w_1 \cdot M_2}$. Die Gleichung 5.2 ist wahr, falls

$$\frac{n_2}{n_1} \geq \frac{4\rho_2 M_1}{\rho_1 M_2} \left(1 + \frac{d_2}{d_1}\right)^2 \cdot \frac{d_2}{d_1} \quad (5.3)$$

erfüllt ist. Dabei verwendet wird $(1 + \frac{d_1}{d_2})^2 (\frac{d_2}{d_1})^3 = (1 + \frac{d_2}{d_1})^2 \frac{d_2}{d_1}$.

Der Vorfaktor $K = 4\rho_2 M_1 / \rho_1 M_2$ bleibt bei zwei gegebenen Oxiden konstant. Für ein Gemisch aus TiO_2 als Kern (Oxid1) und aus SiO_2 als Hülle (Oxid2) bestimmt sich der Vorfaktor K je nach Angabe der Dichte zu 2,72 [Hun92] bzw. zu 2,76 [wTi06, für Rutil]. C.-H. Hung et al. [Hun92] berechnen bei einem gegebenen Si zu Ti Verhältnis von 1,5 ein kritisches Durchmesser Verhältnis d_2/d_1 von 0,32, d.h. für $d_2/d_1 \leq 0,32$ entsteht eine komplette Umhüllung des Kerns. Dies entspricht zum Beispiel einem Durchmesser der TiO_2 -Partikel von $d_1 = 38$ nm und einem Durchmesser der SiO_2 -Partikel von $d_2 = 12$ nm. C.-H. Hung et al. [Hun92] erhalten bei der Herstellung von Materialien mit Si/Ti = 1,5 Durchmesser Verhältnisse d_2/d_1 von 0,4 bis 0,8, dort wurde keine komplette Umhüllung festgestellt. Bei Durchmesser Verhältnissen d_2/d_1 von 0,26 bis 0,4 konnten in TEM-Aufnahmen durchgängige Hüllen von 10 nm bis 30 nm festgestellt werden. Die Partikeldurchmesser lagen bei d_1 von 10 nm bis 40 nm und d_2 von 10 nm bis 25 nm. Das berechnete kritische Durchmesser Verhältnis d_2/d_1 von 0,32 aus dem Modell stimmt mit den Beobachtungen demnach gut überein.

Im Patent EP 1321432 A2 [Degc], angemeldet von der Degussa AG in Düsseldorf, wird ein flammenhydrolytisch hergestelltes Silizium-Titan-Mischoxid beschrieben, das an der Oberfläche mit Siliziumdioxid angereichert ist. Wie in der TEM-Aufnahme 5.4 zu sehen, tritt eine komplette Umhüllung des Kerns auf. Der Kerndurchmesser ist im Mittel ca. 15 nm und die Hülle ca. 3,5 nm dick. Das hierbei verwendete Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ beträgt $m_2/m_1 = 0,28$. Die Dichten der beiden Oxide sind leider nicht bekannt und werden mit den Werten von C. H. Hung et al. [Hun92] angenähert. Mit angenommenen $d_1 = 15$ nm und $n_2/n_1 = 0,37$ ergibt sich, dass der Partikeldurchmesser von SiO_2 kleiner als 1,65 nm für eine komplette Umhüllung sein sollte, $d_2 \leq 1,65$ nm. Bei festgelegten $d_2 = 1,65$ nm folgt, dass die TiO_2 -Durchmesser für eine komplette Umhüllung über dem Wert von 15 nm liegen sollte.

Bei der Untersuchung der Materialien "T04" und "T44" der Firma Degussa AG in Hanau ergeben sich folgende Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen (siehe 4.3.3.2). Beim Material "T44" mit $n_2/n_1 = 0,061$ zeigen sich drei Beispiele von Kern-Schale-Strukturen in TEM-Aufnahmen. Beispiel 1: Kerndurchmesser: 37,5 nm und Schalendicke von 12,5 nm; Beispiel 2: Kerndurchmesser: 18,75 nm und Schalendicke von 3,4 nm bis 9 nm; Beispiel 3: Kerndurchmesser: 14 nm und Schalendicke von 2,5 nm bis 3,75 nm. Beide Oxide sind als Mischoxid kommerziell bezogen worden, die Dichten der beiden Oxide sind leider nicht bekannt. Die Dichten werden mit den Werten von C. H. Hung et al. [Hun92] angenähert. Bei festgelegtem Kerndurchmesser ergeben sich aus der Formel 5.3 folgende Bedingungen für eine komplette Umhüllung: Beispiel 1: $d_2 \leq 0,8$ nm, Beispiel 2: $d_2 \leq 0,4$ nm und Beispiel 3: $d_2 \leq 0,3$ nm. Beim Material "T04" mit $n_2/n_1 = 0,005$ zeigen sich keine Kern-Schale-Strukturen. Bei Beispielen mit Kombinationen d_1 von 10 nm bis 40 nm und d_2 von 0,3 nm bis 2 nm wird die Formel 5.3 bei keiner Kombination erfüllt. Lediglich die Kombination von $d_1 = 155$ nm mit $d_2 = 0,3$ nm und $d_1 = 1030$ nm mit $d_2 = 2$ nm erfüllt die Bedingung 5.3. Dies sind jedoch unrealistische Werte für den Kerndurchmesser bei dem Material "T04". In Aufnahmen mittels Transmissionselektronenmikroskop sind keine bzw. keine eindeutigen Kern-Schale-Strukturen festgestellt worden. Demnach ist ein Kern-Schale-Struktur für das Material "T04" unwahrscheinlich.

Das beschriebene Modell lässt sich auf das Material der Degussa AG anwenden. Es kann aber nur eine Tendenz für eine Ummantelung aufzeigen, da sich die Parameter stark von denen

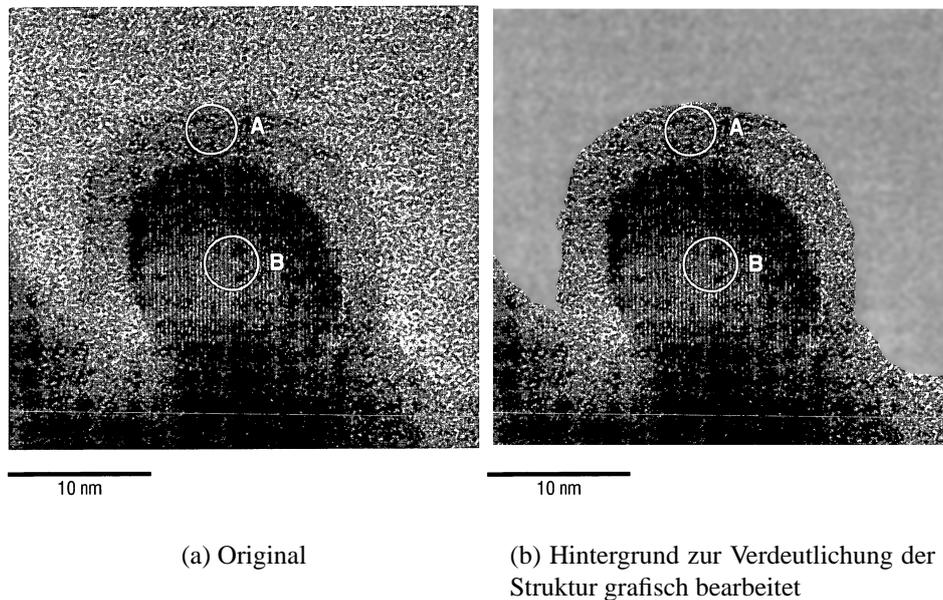


Abbildung 5.4.: TEM-Aufnahme des Beispiels 1, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mit $m_2/m_1 = 0,28$ (aus: EP 1321432 A2 [Degc])

aus C. H. Hung et al. [Hun92] unterscheiden. Die Dichten von Oxiden können unterschiedlich sein, insbesondere von TiO_2 kann sie mit der Kristallzusammensetzung variieren und ist für die kommerziellen Mischoxide nicht bestimmt. Die Partikeldurchmesser von SiO_2 sind ungefähr um den Faktor 7,3 – 40 kleiner als bei C. H. Hung et al. [Hun92]. Die Anteile der Stoffmengen n_2/n_1 unterscheiden sich beim untersuchten Material “T04” und “T44” um den Faktor 281 und beim Material aus dem Patent EP 1321432 A2 um den Faktor 4 im Vergleich zu den Werten aus C. H. Hung et al. [Hun92]. Insbesondere ist zu berücksichtigen, dass die Hülle oftmals keine einheitliche Dicke aufweist und nicht proportional zu der Menge an SiO_2 ist [Hun92, Degc]. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sich SiO_2 auf den TiO_2 Partikeln anlagert, sich aber aufgrund der hohen Viskosität nicht weiter verteilt und keine homogene Hülle bildet [Hun92].

5.3. Morphologie der Schichten abgeschätzt mit EDX- und AES-Messresultaten

5.3.1. Abschätzung mittels EDX-Messresultaten

Bei Untersuchungen der Proben “Alu” mittels REM zeigt sich, dass auch bei höheren Anteilen von Aluminiumoxid in der Probe eher eine 3D-Mischung hergestellt wird, d.h. beide Materialien sind stochastisch im dreidimensionalen Raum angeordnet. Lediglich sehr kleine SnO_2 -Körner lagern sich auf dem Trägergerüst Al_2O_3 an (siehe Kapitel 4.3.4.1). Die Körner können mittels Röntgendiffraktometrie (EDX) eindeutig identifiziert werden. Dazu muss abgeschätzt werden,

wie tief der EDX-Strahl in die Probe eindringt, um die gemessenen Gewichtsanteile besser einordnen zu können. Dies führt zu der Annahme, dass eine Ummantelung leichter mit sehr kleinen Körnern in der Größenordnung 10 nm realisiert werden kann.

Die Untersuchungen der Proben **UST10MU**, **UST2300** und **UST5330** zeigen unterschiedliche Morphologie und Zusammensetzung der Schichten (siehe Kapitel 4.3.2.2 und 4.3.4.2). Die Probe **UST5330** ist eindeutig als 3D-Mischung von großen Al_2O_3 -Körnern und kleineren WO_3 -Körner zu identifizieren, eine Ummantelung ist hierbei nicht zu erkennen. Bei den anderen beiden Sensoren könnte eine Ummantelung eines Trägergerüsts mit Zinndioxidkörnern vorliegen. Um dies besser abschätzen zu können, muss die Eindringtiefe des EDX-Strahls berechnet werden. Sie ist abhängig von der Dichte des Materials $\rho/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, der Energie, mit der eingestrahlt wird (Primärenergie E_0/keV), und der Energie der angeregten Elektronenschale E_C/keV [Egg04]. Die Eindringtiefe $d/\mu\text{m}$ berechnet sich nach folgender Formel

$$d = (0,033 \cdot \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{\mu\text{m}}{\text{keV}^2}) \cdot \frac{E_0^2 - E_C^2}{\rho}$$

Die errechnete Eindringtiefe kann aber nur eine grobe Abschätzung sein, da gerade bei porösen Materialien der Literaturwert für die Dichte der Materialien mit einem Korrekturfaktor angepasst werden muss. Da die Schicht stark porös ist, sollte der Wert für die Dichte des Materials in der Rechnung stark reduziert werden. Außerdem wird der EDX-Strahl über einen Bereich gefahren, der aus verschiedenen Materialien besteht. Bei gleichbleibender Primärenergie dringt der Strahl um so tiefer ein, je geringer die Dichte des Materials bzw. je poröser das Material ist. So wird aufgrund der Porosität der Schicht für den Peak bei Zinn eine Dichte von $3,5 \text{ g/cm}^3$ angenommen, der Wert aus der Literatur für Zinndioxid liegt bei $6,95 \text{ g/cm}^3$ [Che04]. Für Silizium wird eine Dichte von $2,3 \text{ g/cm}^3$ verwendet und für Aluminiumoxid eine Dichte von $3,94 \text{ g/cm}^3$ [Che04, Mer06]. Da der Strahl bei einer Ummantelung zuerst durch das Material der Schale strahlt, sollte die Eindringtiefe bei den Trägergerüstmaterialien Silizium und Aluminium tendenziell niedriger als die berechnete Tiefe sein. Der verwendete Primärstrahl hat bei den EDX-Messungen eine Energie von $E_0 = 10 \text{ keV}$. Damit ergibt sich beim Element Zinn (Sn) eine Eindringtiefe des Strahls (d_{Sn}) zwischen 400 nm und 800 nm (je nach Dichte). Für das Element Silizium (Si) ergibt sich eine Eindringtiefe d_{Si} von ca. $1,4 \mu\text{m}$ und beim Element Aluminium (Al) d_{Si} von ca. 800 nm. Die Eindringtiefen des EDX-Strahls bei den jeweiligen Sensoren sind vereinfacht in Abbildung 5.5 dargestellt.

Nimmt man an, dass beim Sensor **UST10MU** die Ansammlung (3000 nm) nur aus Zinndioxidkörnern mit 50 nm Durchmesser besteht, entspricht das 60 Zinndioxidkörner auf den Durchmesser der Ansammlung gerechnet. Der Strahl "sieht" für das Element Sn 8 bis 16 Körner, berechnet aus d_{Sn} dividiert durch den Korndurchmesser. Der Strahl kann für das Element Silizium $d_{\text{Si}} \approx 1,4 \mu\text{m}$ bis ungefähr zur Mitte der Ansammlung gelangen (in z-Richtung), siehe Abb. 5.5. Es wird ein Bereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ in der xy-Ebene gescannt. Bei den EDX-Spektren werden in der Mitte der Ansammlung ca. 5,6 Atomprozent Silizium (entspricht 4,1 Gewichtsprozent Silizium) detektiert. Damit kann ausgeschlossen werden, dass die Ansammlung ausschließlich aus Zinndioxid besteht. Der Sensor **UST10MU** enthält demnach eine Ummantelung des Siliziumoxids mit Zinndioxid-Körnern. Dies bestätigt die Vermutung bzgl. der Aufnahmen 1.2 und 1.3, dass hier eine 2D-Struktur vorliegt.

Bei dem Sensor **UST2330** wird die Annahme gemacht, dass die Ansammlung (5000 nm) nur aus Zinndioxidkörnern mit 15 nm Durchmesser besteht, das entspricht 300 Körner auf den Durchmesser der Ansammlung. Der Strahl "sieht" für das Element Zinn (Sn) nun 27 bis 53 Körner, berechnet aus d_{Sn} dividiert durch den Korndurchmesser. Die Eindringtiefe für das Element Aluminium (Al) beträgt 800 nm, ist also vergleichbar mit der Eindringtiefe für das Element Sn. Bei der Ansammlung mit einem Durchmesser von 5000 nm dringt der Strahl nicht bis zum Zentrum der Ansammlung vor. Messungen mittels EDX zeigen auf der Mitte der Ansammlung nur 0 bis 0,4 Atomprozent Aluminium. Demnach kann nur über eine Randschicht von ca. 800 nm Dicke die Aussage gemacht werden, dass diese nur aus SnO_2 -Körnern besteht, siehe Abb. 5.5. Um tiefer in die Ansammlung zu strahlen, müsste eine höhere Primärenergie verwendet werden. Zum Beispiel erhöht sich die Eindringtiefe d_{Al} bei einer Primärenergie von 20 keV statt 10 keV von 800 nm auf 3000 nm. Jedoch kann die starke Erhöhung der Primärenergie eventuell zu chemischen Veränderungen der Probe führen.

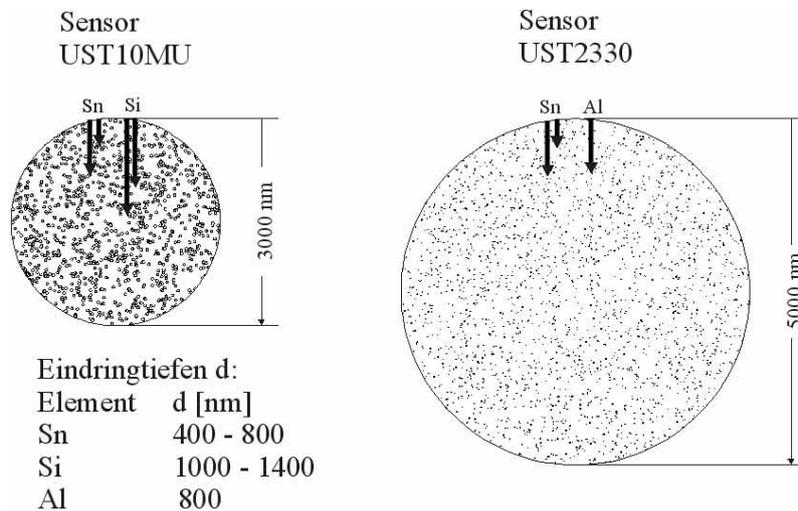


Abbildung 5.5.: Vereinfachte Darstellung der Eindringtiefe des Strahls bei EDX-Messungen. Der Strahl ist durch Pfeile dargestellt. Dessen Eindringtiefe in das Korn ist proportional zur Pfeillänge, die wiederum maßstabsgerecht zur Korngröße gezeichnet ist. Die Eindringtiefe d des Strahls berechnet für die Elemente Sn und Si variiert je nach Dichte des Materials.

5.3.2. Abschätzung mittels AES-Messresultaten

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) wird hier eingesetzt, um abzuschätzen, ob eine Ummantelung vorliegt. Die hergestellten Sol-Gel-Proben besitzen nach dem Tempern nur eine Korngröße von $7 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ (siehe Kapitel "Ergebnisse, 4.3.3.1). Diese Korngröße liegt im Bereich der Debyschen Abschirmlänge (siehe 5.4.1), des Weiteren sind die Sol-Gel-Proben sensitiver als die Proben mit größeren Körnern (Probe "Wasser") (siehe Kapitel "Ergebnisse, 4.2.2.3). Daher ist das Sol-Gel-Pulver (SnO_2) als Schale bei einer Kern-Schale-Struktur prinzipiell geeignet. Es ist nach einem SiO_2 -Pulver recherchiert worden, dass sehr rein ist und eine bestimmte Partikelgröße besitzt. Die SiO_2 -Körner sollten größer als die SnO_2 -Körner, aber kleiner als $1 \mu\text{m}$

sein, damit eine Ummantelung entstehen kann, vgl. hierzu die Probe "Alu" in Abschnitt 4.3.4.1. Das cab-o-sil der Firma Riedel-de Haën GmbH besitzt diese Eigenschaften. Diese cab-o-sil besteht aus kettenartigen Aggregaten von wenigen μm . Die Pulver werden als Aufschlammung (SnO_2 mit 5 Gewichtsprozent (wt%, engl. weight percent) SiO_2) aufgebracht und getempert. Dabei wird der Gewichtsanteil des isolierenden Materials möglichst hoch gewählt, aber nicht über einen Schwellwert hinaus, da sonst das Material einen zu hohen Grundwiderstand für weitere Messungen besitzt. Vergleiche hierzu die Probe "Alu" in 4.2.1.2.

Diese Probe wird an einer XPS/Auger-Anlage vermessen, um mehr über die Verteilung von SnO_2 und SiO_2 aus dem Unterschied der Elementverteilung in den Spektren zu erfahren. Diese Untersuchungen wurden an der Technischen Universität Dänemark⁵ in der Arbeitsgruppe von Prof. Chorkendorff am Interdisziplinären Forschungszentrum für Katalyse⁶ durchgeführt. Bei einer 3D-Struktur zeigt sich SnO_2 und SiO_2 im Spektrum. Bei einer 2D-Struktur, also einer Art Ummantelung von SiO_2 mit Zinndioxid, sollte sich fast ausschließlich Zinndioxid zeigen, da der Strahl nur ca. drei bis vier Monolagen (je nach Energie des Strahls und je nach Material) in die Oberfläche eindringt. Bei den XPS-Untersuchungen stellt sich heraus, dass zusätzliche Peaks im Spektrum auftreten, die jedoch eindeutig auf die Substrathalterung zurückzuführen sind. Da der Strahl nicht stärker fokussiert werden kann, werden die weiteren Untersuchungen mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) durchgeführt, hier ist eine stärkere Fokussierung möglich. Im Auger-Spektrum (fokussiert auf $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) wird maximal ein Anteil von SiO_2 von ca. 10 wt% gemessen. Nähere Details siehe Kapitel "Ergebnisse", 4.3.6. Eine komplette Ummantelung des SiO_2 mit SnO_2 kann anhand der Auger-Spektren ausgeschlossen werden.

5.4. Einfluss der Korngröße auf die Sensitivität

Bei Sensoren mit polykristallinen Halbleiterschichten sind bei Temperaturen unter 500°C vor allem die Schottky-Verarmungsrandschichten bei der Leitwertänderung, d.h. Sensitivität des Sensors, dominierend. Für eine hohe Gasempfindlichkeit sind geringe Korndurchmesser vorteilhaft. Dieser Effekt wurde eingehend experimentell (Yamazoe et al. [Xu91] und Jiménez et al. [Jim01]) und theoretisch (Lee, Wang und Carey [Wan95]) untersucht.

Bei großem Korndurchmesser im μm -Bereich wird der Ladungstransport über Schottky-Barrieren mittels thermoionischer Emission erklärt. Die Strompfade führen bei diesen größeren Korndurchmessern hauptsächlich durch das Volumenmaterial (engl. bulk), in dem die Ladungsträgerdichte höher als in der Verarmungsrandschicht ist. Das Volumenmaterial bleibt aber von der Gaskonzentration unbeeinflusst, daher ist vor und hinter der Schottky-Barriere der Widerstand als konstant anzusehen, somit hat der Schottky-Übergang einen geringeren Einfluss auf die Sensitivität. Je größer das Korn, desto länger wird auch der Strompfad mit konstanter Leitfähigkeit und desto weniger beeinflusst die Gaskonzentration die Leitfähigkeit.

Für kleine Korndurchmesser im Bereich der doppelten Debyeschen Abschirmlänge ist die größte Empfindlichkeit zu erwarten, da hierbei der Widerstand durch die Dicke der Verarmungsrandschicht bestimmt wird, die Strompfade führen häufiger über Korngrenzen. Weitere Details

⁵DTU, Danmarks Tekniske Universitet, Technische Universität Dänemark

⁶Interdisciplinary Research Center for Catalysis (ICAT)

hierzu siehe Abschnitt 5.4.1.

Die Steigerung der Sensitivität bei Abnahme des Korndurchmessers wird durch mehrere experimentelle Untersuchungen bestätigt [Xu91, Yam90, Ulr99, Jim01]. Yamazoe et al. [Xu91] schätzen die Debyesche Abschirmlänge bei SnO_2 auf 3 nm. Bei Körnern zwischen 5 nm und 10 nm (700 °C gesintert) werden Widerstandsminima, d.h. Leitwertmaxima, festgestellt. Bei eigenen Präparation von kleinen Körnern aus SnO_2 kann ebenfalls eine Steigerung der Sensitivität festgestellt werden (siehe Kapitel “Ergebnisse”, 4.2.2.3). Sensoren mit Korndurchmesser von $7 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ (Sol-Gel-Herstellung, 450 °C gesintert) besitzen eine höhere Sensitivität auf das Gas Kohlenmonoxid als Sensoren mit Körnern von ca. 70 nm (Merck-Pulver 150 Minuten gemahlen, 520 °C gesintert). Auch bei dem Material TiO_2 kann eine Zunahme der Sensitivität bei kleineren Korndurchmessern festgestellt werden. Ferroni et al. [Fer01] zeigen eine Zunahme der Sensitivität auf Kohlenmonoxid bei Abnahme der Korngrößen insbesondere bei Titandioxid-Körnern mit Durchmessern von (16 bis 50) nm. Demetry et al. [Dem99] stellen ebenso eine höhere Leitfähigkeit und einen geringen spezifischen Korngrenz Widerstand bei kleineren Körnern (50 nm) fest. Bei eigenen Untersuchungen von TiO_2 mit kleinen Korndurchmessern (ca. 20 nm) kann in gleicher Weise eine hohe Sensitivität auf Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Ethanol festgestellt werden (Kapitel “Ergebnisse”, Abschnitte 4.2.3.1, 4.2.4 und 4.2.5).

5.4.1. Grenzfall kleiner Korndurchmesser und Perkolation

Liegen die Korndurchmesser im Bereich der doppelten Debyeschen Abschirmlänge, so kann sich unter Umständen kein offener Kanal bzw. Hals mehr ausbilden (Abb. 2.4a im Kapitel “Grundlagen”). Hierbei wird der Sensorwiderstand durch die Dicke der Verarmungsrandschicht senkrecht zur Verbindungsachse der beiden Kornmittelpunkte bestimmt (vgl. Abb. 2.4b im Kapitel “Grundlagen”). Sinkt der Korndurchmesser unter eine kritische Größe d_{crit} , der doppelten Debyeschen Abschirmlänge, so können keine Bandverbiegungseffekte mehr auftreten. Die Energiebänder verlaufen dann auch über den Partikelradius (Flachbandfall). Beim Flachbandfall liegt im gesamten Partikelvolumen die gleiche Elektronendichte n_d vor. Hierbei kann das komplette Korn völlig geleert von freien Ladungsträgern sein und einen elektrisch isolierenden Zustand einnehmen [Ulr01]. Der elektrische Zustand des Kornes ist nun von der Dichte der freien Ladungsträger N_{free} abhängig, diese wiederum wird stark von der lokalen Morphologie der Schicht, der Korngröße und der Dichte der Ladungsträger (abhängig von Gasangebot) beeinflusst [Koh01]. Im Fall von n-leitenden Halbleitern wie SnO_2 ändert sich die Ladungsträgerdichte wie folgt beschrieben. Bei der Adsorption von oxidierenden Gasen wie Sauerstoff werden Elektronen lokal gefangen (engl. trapped electrons), daraufhin sinkt die Dichte der freien Ladungsträger. Wird reduzierendes Gas wie Wasserstoff angeboten, so reagiert der Gittersauerstoff mit dem Wasserstoff, und die Dichte der freien Ladungsträger im Korn steigt an. Dieser Effekt ist ausführlich in Kapitel “Grundlagen”, Abschnitt 2.2.3, beschrieben. Das Gas verursacht im Flachbandfall eine homogene Verschiebung des Energiebands bzw. eine homogene Variation der Elektronendichte n_d [Ulr03].

Allgemein lässt sich die Dichte der freien Ladungsträger in drei verschiedene Bereiche einteilen. Ist N_{free} kleiner oder gleich Null, liegt der elektrisch isolierende Zustand des Kornes vor. Steigt die Dichte über Eins an $N_{\text{free}} > 1$, so enthält das Korn freie Ladungsträger und leitet so-

mit. Bei $0 < N_{\text{free}} < 1$ ist das Korn mit einer Wahrscheinlichkeit von $P = N_{\text{free}}$ leitend [Koh01]. D.h. bei einer stabilen Morphologie kann durch Angebot von reduzierenden Gasen die Dichte N_{eff} erhöht werden und somit kann ein Wechsel von einem isolierenden Zustand 0 in einen leitenden Zustand 1 erreicht werden. Das Korn "schaltet" von Zustand 0 in den Zustand 1, dieser Phasenübergang wird als **Perkolation** bezeichnet.

Die Leitfähigkeit eines Gassensors wird in vielen Veröffentlichungen [Sch91, Göp96, Göp95] als ein Zustandekommen mehrerer paralleler leitfähiger Pfade im Material (ideale Pfade) beschrieben und letztlich als ein Perkolationsproblem aufgefasst. Bei einem Gassensor sind mehrere Körner stochastisch zwischen zwei Elektroden angeordnet. Zunächst seien alle Körner im Zustand 0, nun wird ein reduzierendes Gas angeboten und immer mehr Körner gehen in den Zustand 1 über. Nach der Perkolationstheorie [Bun96] muss die Konzentration von leitenden Körnern (1) eine **Konzentrationschwelle** p_c überschreiten, damit sich ein durchgehender Pfad leitfähiger Körner (Leitungspfad bzw. Strompfad) von der einen Elektrode über die Körner hinweg zur anderen Elektrode bildet (Abb. 5.6a). Bei einem die beiden Elektroden verbindenden Strompfad ist eine sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit zu messen. Dies hat eine große Änderung des Sensorsignals zur Folge (Abb. 5.6b) und vereinfacht die Signalaufnahme erheblich. Die Perkolationsschwelle ist u.a. stark von der Koordinationszahl, der Anzahl der nächsten Nachbarn, abhängig [Bun96]. Des Weiteren wird sie von der Struktur des Materials, d.h. Versinterungsgrad, Partikelgröße und Porosität beeinflusst [Wil00]. Sind nicht genügend leitfähige Körner vorhanden, so verhält sich das gesamte System bei kleinen Gaskonzentrationen wie ein Isolator, was zu einem Detektionslimit führt [Jin98, Li02]. Bei hohen Gaskonzentrationen geht die Sensitivität des Sensors in den Sättigungsbereich über, da bei bereits hohen Ladungsträgerdichten in der Verarmungszone sich die Dichte N_{free} , relativ gesehen, nicht mehr so stark ändert.

Systeme mit großen Partikeln $d > d_{\text{crit}}$ zeigen keine Perkolationseffekte, hier tritt der Flachbandfall und damit auch der sprunghafte Phasenübergang nicht auf. Ihre Sensitivität auf Gase ist nur gering und wird hauptsächlich von der lokalen Leitfähigkeit beeinflusst. Dieses kann durch Ausnutzen von "finite size"-Effekten unter Verwendung von interdigital strukturierten Elektroden vermieden werden, wodurch allerdings alle Perkolationseffekte verloren gehen [Bun96, Blä99].

5.4.2. Perkolation bei Gassensoren

Das Institut für Angewandte Physik, Prof. Kohl, arbeitet seit einigen Jahren gemeinsam mit dem Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, Prof. Bunde, am Thema "Perkolation und Gassensoren". Es stellt sich die Frage: "Wie wahrscheinlich ist die Messung der Perkolation bei Gassensoren?".

Die Interpretation von Messergebnissen auf der Basis von Perkolationseffekten ist von C. Pijolat et al. und D. E. Williams [Pij93, Wil99] untersucht worden. Bei diesen Betrachtungen wurde bisher jedoch angenommen, dass sich das System prinzipiell oberhalb der Perkolationsschwelle befindet. Quantitative numerische Berechnungen zur gasmodulierten Leitfähigkeit beschränken sich auf die Betrachtung eines einzelnen Partikelkontakts, der stellvertretend für das gesamte Material die gasmodulierte Leitfähigkeitsvariation beschreiben soll [Wan95, Lan94]. Dies setzt allerdings voraus, dass jeder Partikelkontakt leitfähig ist. Wie in Abschnitt 5.4.1 beschrieben,

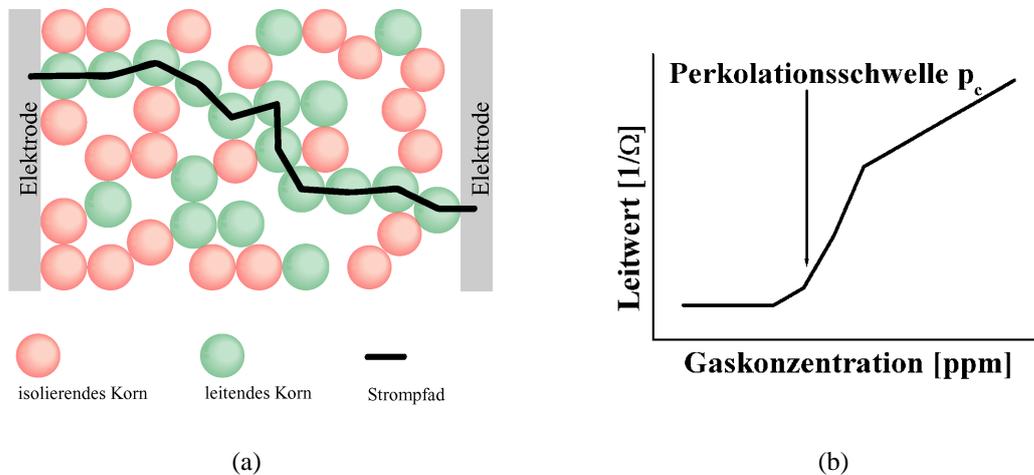


Abbildung 5.6.: a) Modellhafte Darstellung eines Strompfades, der sich innerhalb der Schicht bildet, er führt über die leitenden Körner; b) Perkolationschwelle in Abhängigkeit der Konzentration des Gasangebots.

hängt die Wahrscheinlichkeit eines leitenden Partikels jedoch von der Morphologie des Materials ab. In gelegentlichen Fällen wird von Sensoren berichtet, die ab einer bestimmten Konzentration (Perkolationschwelle) eine signifikante Leitfähigkeit zeigen [Blä99, Sat94]. Solche Ergebnisse werden in der Fachliteratur nur selten berichtet [Ulr03]. Perkolationseffekte können nur bei Partikeln mit sehr kleinen Durchmessern und hoher strukturellen Unordnung, d.h. in der Regel nur bei wenigen Materialien, beobachtet werden. Des Weiteren ist die Elektronendichte entscheidend. Häufig bestehen Sensor-Materialien aus Körnern im Bereich von 20 nm bis 70 nm, die in dreidimensionalen Netzwerk-Strukturen stark versintert sind. Hierbei ist die Wahrscheinlichkeit für einen Perkolationseffekt sehr gering, da die Partikel überwiegend leitfähig sind und eine relativ hohe Koordinationszahl besitzen. Außerdem werden häufig Substrate mit interdigital strukturierten Elektroden (IDS: Interdigitalstruktur) eingesetzt, so dass die Perkolationschwelle stark abgesenkt wird. Bei der IDS sind lange Elektroden bei gleichzeitig sehr kleinem Elektrodenabstand in Fingerform verwendet worden (siehe Kapitel "Experimentelles", 3.1.4). Deshalb existieren viele kurze parallele Strompfade von der einen Elektrode über die Körner zur anderen Elektrode, die Gesamtleitfähigkeit der Schicht ist hoch. Dies kann dazu führen, dass sich das System trotz kleiner Partikel, bei denen eine überwiegende Anzahl komplett an Ladungsträgern verarmt sind, oberhalb dieser effektiven Perkolationschwelle befindet. Damit ist bei diesem System keine Perkolationsmessung möglich.

Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, wurde bei Sensor **UST10MU** eindeutig eine Ummantelung (Kern-Schale-Struktur, Halbleitermaterial als Schale) innerhalb der Sensorschicht festgestellt. Bei dieser zweidimensionalen Struktur (2D-Struktur) der Schale ist die Koordinationszahl niedrig und damit die Perkolationschwelle hoch. In der 2D-Struktur müssen ca. 50 % der Körner leiten, bis die Leitfähigkeit sprunghaft ansteigt [Iva97].

Dieser Sensor **UST10MU** ist im Gasmischer bei verschiedenen Gaskonzentrationen vermes-

sen worden (siehe Kapitel 4.2.3.2). Es konnte jedoch trotz großer Variation der Gas- und Temperatur-Parameter kein starker Anstieg des Leitwerts festgestellt werden. Obwohl eine 2D-Struktur in der Schicht vorliegt, ist eine Perkolation nicht zu erkennen. Es wird nun vermutet, dass die Körner, die sich auf dem Trägergerüst angelagert haben, noch viel zu groß sind (ca. 50 nm). Es ist noch nicht das optimale Mischungsverhältnis von Halbleitermaterial und isolierendem Material realisiert. Die Proben **“T04”** und **“T44”** stellen ein Kern-Schale-System mit kleinen Korndurchmesser dar. Allerdings besteht hier bei der Kern-Schale-Struktur die Schale nicht aus einem Halbleitermaterial, sondern aus einem isolierenden Material. D.h. sie ist für eine Perkolation innerhalb einer dünnen leitfähigen 2D-Struktur nicht geeignet. Auch bei diesen Proben ist keine Perkolation bei Variation von Gasangeboten gemessen worden.

Bei Messungen der Probe **“Alu”** zeigt sich, dass sich vor allem kleine Körner auf dem Trägergerüst ablageren (siehe Kapitel 4.3.2.1). Daher sind nun kleinere Körner in der Größenordnung von 10 nm (SnO_2 -Korndurchmesser nach dem Tempern: $7 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$) mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt worden (siehe Probe **“Sol-Gel”** in Kapitel **“Experimentelles”**, Abschnitt 3.1.2.1). Die Größe dieser Körner liegt im Bereich der doppelten Debyeschen Abschirmlänge von SnO_2 (Debyesche Abschirmlänge 3 nm, siehe 5.4), dort ist der Flachbandfall (siehe Abschnitt 5.4.1) zu erwarten. Bei geringen Gaskonzentrationen kann solch ein kleines Korn den isolierenden Zustand einnehmen und bei steigendem Gasangebot leiten. Es konnte trotz geeigneter Korndurchmesser und eingehender Untersuchungen bei geringen Konzentrationen eines reduzierenden Gases (0,5 ppm bis 10 ppm CO) keine Perkolation festgestellt werden. Die Schicht ist relativ stark in einer dreidimensionalen Struktur (3D-Struktur) versintert, dh. es liegt eine hohe Koordinationszahl (Anzahl nächster Nachbarn) vor. Dies führt zu einer Absenkung der Perkolationsschwelle (hier genügen 10 % leitender Körner, weil es im Dreidimensionalen mehr Wege gibt) [Iva97]. Des Weiteren wird vermutet, dass die hier verwendete Interdigitalstruktur der Elektroden (IDS) den Perkolationseffekt stark unterdrückt. Dies kann dazu führen, dass sich ein Sensorsystem trotz kleiner Körner, bei denen die überwiegende Anzahl von Körnern isolierend sind, oberhalb der niedrigen Perkolationsschwelle befindet, so dass hierbei kein Perkulationsübergang beobachtbar ist. Da bei der Sol-Gel-Herstellung im Labormaßstab nur geringe Mengen an Material gleichzeitig hergestellt werden können (0,2 g nach dem Tempern), musste auf die Verwendung von Substraten ohne IDS verzichtet werden. Diese Substrate sind aber um einiges größer als die mit IDS (siehe Kapitel **“Experimentelles”**, Abschnitt 3.1.4). Bei zu geringer Stoffmenge ($< 30 \text{ g}$) auf dem Substrat ergibt sich ein sehr dünner Film, der Lücken aufweist und keine reproduzierbaren Sensoren ergibt. Bei den Proben **“Wasser”** (siehe Kapitel **“Experimentelles”**, Abschnitt 3.1.2.1) kann durch Mischung von Pulver und Wasser eine größere Menge von Material hergestellt werden, so dass auch Substrate ohne IDS vermessen werden können. Es konnte jedoch trotz großer Variation der Gas- und Temperatur-Parameter kein Perkulationsübergang festgestellt werden. Es wird vermutet, dass hierbei die Körner zu groß sind (ca. 70 nm) und zu stark im Durchmesser streuen. Des Weiteren führt die dreidimensionale Anordnung der Körner innerhalb der Schicht zu einer Absenkung der Perkolationsschwelle. Die Probe **“T00”** (siehe Kapitel **“Experimentelles”**, Abschnitt 3.1.2.1) enthält Körner mit dem Durchmesser von ca. 20 nm, sie wurde auf Substrate mit IDS aufgebracht. Es ist keine Perkolation bei verschiedenen Gasangeboten gemessen worden. Es wird vermutet, dass durch (i) die Interdigitalstruktur (IDS) der Elektroden und (ii) die dreidimensionale Anordnung der Körner in der Schicht die Perkolationsschwelle zu nied-

rig ist und/oder (iii) die Korndurchmesser oberhalb der kritischen Korngröße d_{crit} liegen (siehe Abschnitt 5.4.1).

5.5. Aggregation kleiner Körner

Der Effekt der Aggregation von Partikeln in einer Flüssigkeit unterliegt vielen verschiedenen Wechselwirkungen, diese sind im Kapitel “Grundlagen”, 2.5, näher beschrieben. Die Partikelgröße spielt hierbei eine große Rolle [Kal02, Sef06], bei kleinen Partikelgrößen können andere Wechselwirkungen dominieren. Eine stabile Suspension von Nanopartikeln ohne Additive herzustellen ist schwieriger als bei größeren Kolloiden. Der Bedarf an umfangreichen Untersuchungen hierzu ist weiterhin groß. Die Vermutungen von Kallay et al. [Kal02] und Sefcik et al. [Sef06] zu den Wechselwirkungen bei kleinen Partikeln werden im Folgenden dargestellt.

Bei der Aggregation von sehr kleinen Partikeln (Nanometerbereich) überlappen die diffusen Schichten praktisch komplett, so dass die klassische DLVO-Theorie nicht mehr angewendet werden kann [Kal02]. Sind die Nanopartikel klein im Vergleich zur Breite der diffusen Schicht, so können die Partikel als zwei wechselwirkende Ionen betrachtet werden. Kallay et al. [Kal02] wenden das Brønsted-Konzept basierend auf der Theorie des Übergangszustands sowie die Oberflächenkomplexierungs-Theorie (SCM) an und berücksichtigt die geringere effektive Ladung bei solch kleinen Partikeln. Die Autoren stellen in ihren Simulationen fest, dass neben der Oberflächenladung und der Elektrolytkonzentration die Partikelgröße den Haupteffekt für die Stabilisation des Kolloidsystems darstellt. Kallay et al. zeigen, dass extrem kleine Partikel nicht durch eine elektrostatisch abstoßende Barriere stabilisiert werden können. Außerdem aggregieren Nanopartikel viel schneller als größere Kolloidpartikel bei jeweils der gleichen Massenkonzentration. Dies führen Kallay et al. auf die höhere Partikelkonzentration bei Nanopartikeln zurück. Vergleicht man Partikel mit einem Größenunterschied von einem Faktor 10 (Nanopartikel mit 3 nm und größere Kolloidpartikel mit 30 nm im Durchmesser), so erhält man eine um den Faktor 1000 höhere Partikelkonzentration bei Nanopartikeln [Kal02]. Damit ist die Aggregationsrate bei Nanopartikeln viel höher (Faktor 10^6). Man kann daraus schließen, dass Nanopartikel meistens keine stabile Suspension ohne Additive (z. B. oberflächenaktive Stoffe) bilden können.

Auch Sefcik et al. [Sef06] stellen eine größere Aggregation bei sehr kleinen Partikeln (Submikronbereich) und die Brownsche Aggregation als dominierenden Mechanismus bei kleinen Partikeln fest. Sind die repulsiven Wechselwirkungen zwischen Partikeln ausreichend schwach, so werden die im Netzwerk zwischen den Partikeln wirkenden Wechselwirkungen (vergleiche hierzu Abschnitt 2.5) durch die Energie ihrer relativen Bewegung zueinander überwunden. Die Partikel kollidieren dann aufgrund ihrer Brownschen Bewegung. Die Brownsche Aggregation ist abhängig vom Diffusionskoeffizient, Kollisionsradius der Cluster mit einer bestimmten Masse und von der Kollisionshäufigkeit [Sef06].

5.6. Übersicht von möglichen Reaktionen an Sensorschichten

Im folgenden Abschnitt wird eine Übersicht über verschiedene Reaktionen an Sensorschichten gegeben. Dabei wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Sensoren mit Metalloxiden aus TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, SnO_2 , WO_3 sowie die von Markus Lämmer, Doktorand am Institut für Angewandte Physik der JLU Gießen, verwendeten SnO_2 - und GaO_2 -Sensoren eingegangen. Die Sensoren unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und Herstellung (Tab. 5.1). Die Messverläufe im Gasmischer mit unterschiedlichen Betriebstemperaturen, Feuchten und Gasen sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 zusammengefasst, darauf beziehen sich die in den Tabellen 5.5, 5.6, 5.7 auszugsweise dargestellten Messergebnisse. Die Erklärung zu den Einträgen a.) bis c.) ist in der Legende (Tab. 5.4) zu finden. In den Tabellen 5.8 und 5.9 sind die Messdaten zu den Sensoren, die von Markus Lämmer gemessen wurden, dargestellt. Alle anderen Messdaten von Sensoren sind in dieser Arbeit im Kapitel "Ergebnisse", Abschnitt 4.2, aufgeführt. Die Effekte der Leitwertänderung insbesondere in Abhängigkeit der Feuchte werden in den Tabellen 5.10 und 5.11 stichwortartig einzelnen Modellen zugeordnet. Die den jeweiligen Materialien und Gase im Speziellen zugrunde liegenden Effekte sind im Anschluss an die Tabelle 5.11 ausführlicher erläutert. Des Weiteren werden die für die Leitfähigkeit wichtigen Eigenschaften der einzelnen Metalloxide miteinander verglichen.

Beispiel: Sensor TiO_2 "T00"

Herstellung: Tab. 5.1

Messverlauf im Gasmischer, Teil I; Arbeitstemperatur und rel. Feuchte: Tab. 5.2

Messverlauf im Gasmischer, Teil II; verschiedene Gase: Tab. 5.3

Legende; zu den Tabellen Messwerte: Tab. 5.4

Messwerte, Teil I; verschiedene Gase und rel. Feuchte: Tab. 5.5

Modelle, Teil I; Stichworte: Tab. 5.10

Im Anschluss daran sind die Modelle ausführlicher erläutert und die einzelnen Metalloxide miteinander verglichen. So findet man in der Spalte A die Beschreibung der Reaktionen auf das Zielgas CO und in Zeile 1 den Sensor "T00". Demnach wird in A1 die Reaktion von CO mit "T00" näher erläutert.

5.6. Übersicht von möglichen Reaktionen an Sensorschichten

Tabelle 5.1.: Herstellung der Sensoren

Sensoren	Notiz	Grundmaterial	Aufbringung	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$ Sintern	Substrat	IDS
TiO ₂ "T00"	[1]	Flammenhydrolyse kommerziell bezogen	Aufschlammung in H ₂ O aufgeträufelt	500	UST	ja
TiO ₂ -SiO ₂ "T04" mit 0,4 wt% SiO ₂	[1]	Flammenhydrolyse kommerziell bezogen	Aufschlammung in H ₂ O aufgeträufelt	500	UST	ja
TiO ₂ -SiO ₂ "T44" mit 4,4 wt% SiO ₂	[1]	Flammenhydrolyse kommerziell bezogen	Aufschlammung in H ₂ O aufgeträufelt	500	UST	ja
Ga ₂ O ₃ -Dünnschicht	[2]	k. D.	Sputtern	k. D.	IST	ja
Ga ₂ O ₃ -Dünnschicht + Ga ₂ O ₃ -Dickschicht	[2]	k. D.	Sputtern + Siebdrucktechnik	k. D.	IST	ja
SnO ₂ -Dickschicht 0,5% Pd, ohne IDS	[2]	k. D.	k. D.	k. D.	UST	nein
SnO ₂ -Dickschicht 0,5% Pd, mit IDS	[2]	k. D.	k. D.	k. D.	UST	ja
SnO ₂ -Dickschicht 5% Pd	[2]	k. D.	k. D.	k. D.	UST	ja
SnO ₂ "Wasser"	[1]	Pulver gemahlen	Aufschlammung in H ₂ O aufgeträufelt	520	UST	ja
SnO ₂ "ESL" mit und ohne Glas	[1]	Pulver gemahlen + Verdünner, Vehikel von ESL; z. T. Glasfritte	Paste Siebdrucktechnik	520	Heraeus SP770	nein
SnO ₂ "Sol-Gel"	[1]	Sol-Gel gemörsert	Aufschlammung in H ₂ O aufgeträufelt	450	UST	ja
SnO ₂ -Dickschicht UST 1330, UST 2330	[1]	k. D.	k. D.	k. D.	UST	ja
WO ₃ -Dickschicht UST 5300, UST W330	[1]	k. D.	k. D.	k. D.	UST	ja

Basierend auf Daten von Markus Lämmer und Cathrin Mucha. [1]: siehe Abschnitt 3.1 in dieser Arbeit; [2]: persönliche Mitteilung von M. Lämmer. Von kommerziellen Sensoren sind zum Teil die Informationen nicht zugänglich, "k. D.": keine Daten.

Tabelle 5.2.: Messverlauf im Gasmischer, Teil I

Sensoren	Notiz	Arbeitstemperatur /°C	rel. Feuchte H ₂ O/%
TiO ₂ "T00"	[1]	400	5; 50; 95 95 nicht bei CO; Feuchtemessung aber nacheinander
TiO ₂ -SiO ₂ "T04" mit 0,4 wt% SiO ₂	[1]	400	5; 50; 95 95 nicht bei CO; Feuchtemessung aber nacheinander
TiO ₂ -SiO ₂ "T44" mit 4,4 wt% SiO ₂	[1]	400	5; 50; 95 95 nicht bei CO; Feuchtemessung aber nacheinander
Ga ₂ O ₃ -Dünnschicht	[2]	850	5; 75 nur 50 bei Propan
Ga ₂ O ₃ -Dünnschicht + Ga ₂ O ₃ -Dickschicht	[2]	850	5; 75
SnO ₂ -Dickschicht 0,5% Pd, ohne IDS	[2]	400 [†] : CO; 500: Methan; 400: Propan	5; 75 nur 50 bei CO
SnO ₂ -Dickschicht 0,5% Pd, mit IDS	[2]	400 [†] : CO; 500: Methan; 400: Propan	5; 75 nur 50 bei CO
SnO ₂ -Dickschicht 5% Pd	[2]	400 [†] : CO; 500: Methan; 400: Propan	5; 75 nur 50 bei CO
SnO ₂ "Wasser"	[1]	180 bis 520 CO-Sensitivität am stärksten bei > 480	4; 64
SnO ₂ "ESL" mit und ohne Glas	[1]	180 bis 520 CO-Sensitivität am stärksten bei > 480	4; 64
SnO ₂ "Sol-Gel"	[1]	200 bis 400 CO-Sensitivität am stärksten bei 400	4; 64
SnO ₂ -Dickschicht UST 1330, UST 2330	[1]	55 und 445 UST 2330: CO-Sensitivität am stärksten bei 340 bis 390	4; 64
WO ₃ -Dickschicht UST 5300, UST W330	[1]	55 und 445 UST 5300: CO-Sensitivität am stärksten bei 55	4; 64

Basierend auf Daten von Markus Lämmer und Cathrin Mucha. [1]: siehe Abschnitt 4.2 in dieser Arbeit; [2]: persönliche Mitteilung von M. Lämmer. [†]Temperaturzyklus: 26 °C/min; 100 – 500 °C

5.6. Übersicht von möglichen Reaktionen an Sensorschichten

Tabelle 5.3.: Messverlauf im Gasmischer, Teil II

Sensoren	Notiz	Kohlenmonoxid CO /ppm	Wasserstoff H ₂ /ppm	Methan CH ₄ /ppm	Propan C ₃ H ₈ /ppm	Ethanol C ₂ H ₅ OH /ppm
TiO ₂ "T00"	[1]	-	1 bis 1000; bei r. F. 95%: 1 bis 500	-	-	1 bis 100; bei r. F. 95%: 1 bis 50
TiO ₂ -SiO ₂ "T04" mit 0,4 wt% SiO ₂	[1]	0,5 bis 500 bei r. F. 50% und 1 bis 20 bei r. F. 5%	1 bis 1000; bei r. F. 95%: 1 bis 500	-	-	1 bis 100; bei r. F. 95%: 1 bis 50
TiO ₂ -SiO ₂ "T44" mit 4,4 wt% SiO ₂	[1]	0,5 bis 500 bei r. F. 50% und 1 bis 20 bei r. F. 5%	1 bis 1000; bei r. F. 95%: 1 bis 500	-	-	1 bis 100; bei r. F. 95%: 1 bis 50
Ga ₂ O ₃ -Dünnschicht	[2]	-	-	4400	1770	-
Ga ₂ O ₃ -Dünnschicht + Ga ₂ O ₃ -Dickschicht	[2]	-	-	4400	1770	-
SnO ₂ -Dickschicht 0,5% Pd, ohne IDS	[2]	100	-	4400	1770	-
SnO ₂ -Dickschicht 0,5% Pd, mit IDS	[2]	100	-	4400	1770	-
SnO ₂ -Dickschicht 5% Pd	[2]	100	-	4400	1770	-
SnO ₂ "Wasser"	[1]	5	-	-	-	-
SnO ₂ "ESL" mit und ohne Glas	[1]	0,5 bis 7,5	-	-	-	-
SnO ₂ "Sol-Gel"	[1]	0,5 bis 10	-	-	-	-
SnO ₂ -Dickschicht UST 1330, UST 2330	[1]	0,5 bis 20	-	-	-	-
WO ₃ -Dickschicht UST 5300, UST W330	[1]	0,5 bis 20	-	-	-	-

Basierend auf Daten von Markus Lämmer und Cathrin Mucha. [1]: siehe Abschnitt 4.2 in dieser Arbeit; [2]: persönliche Mitteilung von M. Lämmer.

Tabelle 5.4.: Legende zu a.) bis c.) in den Tabellen 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11.

	Physikalische Parameter	Einordnung
a.)	Leitwertänderung nach Angebot des Zielgases	siehe jeweiliges Gasangebot und Konzentration in Tabelle 5.2 und 5.3 sowie Abschnitt 4.2
b.)	absolute Änderung des Leitwertes durch Zielgas $\Delta G_{\text{Gas}}(\text{r. F.}) = G(c_{\text{Gas}}, \text{r. F.}) - G(c_{\text{Gas}}=0 \text{ ppm}, \text{r. F.})$ bei steigender Feuchte	Bei Änderung von r. F.: 5% auf 75% $\Delta G_{\text{Gas}}(75) / \Delta G_{\text{Gas}}(5 \text{ r. F.}) =$ gering: 95 % (Abfall) bis 105 % Anstieg mittel: 85 % bis 95 % (Abfall) bzw. 105 % bis 115 % (Anstieg) stark: $< 85 \%$ (Abfall) bzw. $> 115 \%$ (Anstieg)
c.)	Sensitivität des Sensors auf das Zielgas $\Delta G_{\text{Gas}}(\text{r. F.}) = G(c_{\text{Gas}}, \text{r. F.}) / G(c_{\text{Gas}}=0 \text{ ppm}, \text{r. F.})$ bei steigender Feuchte	Bei Änderung von r. F.: 4% (5%) auf 64% (50%) $\Delta G_{\text{Gas}}(50) * 100 / \Delta G_{\text{Gas}}(5 \text{ r. F.}) =$ gering: 90 % (Abfall) bis 110 % (Anstieg) mittel: 60 % bis 90 % (Abfall) bzw. 110 % bis 120 % (Anstieg) stark: $< 60 \%$ (Abfall) bzw. 121 % bis 160 % (Anstieg)

Basierend auf Daten von Markus Lämmer und Cathrin Mucha.

Tabelle 5.5.: Messwerte, Teil I

Sensoren	Notiz	Kohlenmonoxid CO /ppm	Wasserstoff H ₂ /ppm	Methan CH ₄ /ppm	Propan C ₃ H ₈ /ppm	Ethanol C ₂ H ₅ OH /ppm	rel. Feuchte H ₂ O /%
TiO ₂ "T00"	[1]	-	a.) Anstieg c.) mittlerer Anstieg	-	-	a.) Anstieg c.) geringer Abfall	a.) Abfall
TiO ₂ -SiO ₂ "T04" mit 0,4 wt% SiO ₂	[1]	a.) Anstieg c.) mittlerer Abfall (aber nur 1 Sensor, 1 Messung)	a.) Anstieg c.) starker Anstieg	-	-	a.) Anstieg c.) nicht eindeutig	a.) Abfall
TiO ₂ -SiO ₂ "T44" mit 4,4 wt% SiO ₂	[1]	a.) Anstieg c.) mittlerer Abfall (aber nur 1 Sensor, 1 Messung) a.) und c.) nicht eindeutig mit zunehmenden SiO ₂ -Anteil	a.) Anstieg c.) starker Anstieg a.) und c.) steigt leicht mit zunehmenden SiO ₂ -Anteil	-	-	a.) Anstieg c.) geringer Anstieg a.) und c.) nicht eindeutig mit zunehmenden SiO ₂ -Anteil	a.) Abfall

Basierend auf Daten von Markus Lämmer und Cathrin Mucha. [1]: siehe Abschnitt 4.2 in dieser Arbeit; [2]: persönliche Mitteilung von M. Lämmer.
Die Erklärung zu a.) bis c.) ist in Tabelle 5.4 zu finden.

Tabelle 5.6.: Messwerte, Teil II

Sensoren	Notiz	Kohlenmonoxid CO /ppm	Wasserstoff H ₂ /ppm	Methan CH ₄ /ppm	Propan C ₃ H ₈ /ppm	Ethanol C ₂ H ₅ OH /ppm	rel. Feuchte H ₂ O /%
Ga ₂ O ₃ -Dünnschicht	[2]	-	-	a.) Anstieg b.) starker Anstieg (Sättigung ab 20% r.F.)	a.) Anstieg b.) -	-	a.) keine Änderung
Ga ₂ O ₃ -Dünnschicht + Ga ₂ O ₃ - Dickschicht	[2]	-	-	a.) Anstieg b.) starker Abfall	a.) Anstieg b.) starker Abfall	-	a.) keine Änderung
SnO ₂ -Dickschicht 0, 5% Pd, ohne IDS	[2]	a.) Anstieg	-	a.) Anstieg b.) mittlerer Anstieg	a.) Anstieg b.) starker Anstieg	-	a.) Anstieg
SnO ₂ -Dickschicht 0, 5% Pd, mit IDS	[2]	a.) keine Änderung	-	a.) Anstieg b.) geringerer Abfall	a.) Anstieg b.) mittlerer Anstieg	-	a.) Anstieg
SnO ₂ -Dickschicht 5% Pd	[2]	a.) keine Änderung	-	a.) Anstieg b.) mittlerer Abfall	a.) Anstieg b.) (sehr) starker Anstieg (näherungsweise linear)	-	a.) Anstieg

Basierend auf Daten von Markus Lämmer und Cathrin Mucha. [1]: siehe Abschnitt 4.2 in dieser Arbeit; [2]: persönliche Mitteilung von M. Lämmer.

Die Erklärung zu a.) bis c.) ist in Tabelle 5.4 zu finden.

Tabelle 5.7.: Messwerte, Teil III

Sensoren	Notiz	Kohlenmonoxid CO /ppm	Wasserstoff H ₂ /ppm	Methan CH ₄ /ppm	Propan C ₃ H ₈ /ppm	Ethanol C ₂ H ₅ OH /ppm	rel. Feuchte H ₂ O /%
SnO ₂ "Wasser"	[1]	a.) Anstieg c.) mittlerer Abfall	-	-	-	-	a.) Anstieg
SnO ₂ "ESL" mit und ohne Glas	[1]	a.) Anstieg c.) starker Abfall	-	-	-	-	a.) Anstieg
SnO ₂ "Sol-Gel"	[1]	a.) Anstieg c.) starker Abfall	-	-	-	-	a.) Anstieg
SnO ₂ -Dickschicht UST 1330, UST 2330	[1]	a.) Anstieg c.) 1330 starker Anstieg 2330 starker Anstieg	-	-	-	-	a.) Anstieg
WO ₃ -Dickschicht UST 5300, UST W330	[1]	a.) Anstieg c.) 5300 keine Änderung W330 starker Abfall	-	-	-	-	a.) Anstieg

Basierend auf Daten von Markus Lämmer und Cathrin Mucha. [1]: siehe Abschnitt 4.2 in dieser Arbeit; [2]: persönliche Mitteilung von M. Lämmer.

Die Erklärung zu a.) bis c.) ist in Tabelle 5.4 zu finden.

Tabelle 5.8.: Messwerte zu einer Auswahl der oben genannten Sensoren, Teil I

Sensoren	Methan CH ₄ /ppm	Propan C ₃ H ₈ /ppm
Ga ₂ O ₃ -Dünnschicht	(Sättigung ab 20% r.F.) =	G(0 ppm, 50 r.F.) =
	G(0 ppm, 5 r.F.) =	4,27 μA/V
	4,15 μA/V	G(1770 ppm, 50 r.F.) =
	G(4400 ppm, 5 r.F.) =	25,8 μA/V
	11,9 μA/V	
	G(0 ppm, 75 r.F.) =	
Ga ₂ O ₃ -Dünnschicht + Ga ₂ O ₃ - Dickschicht	5,15 μA/V	
	G(4400 ppm, 75 r.F.) =	
	14,9 μA/V	
	G(0 ppm, 5 r.F.) =	G(0 ppm, 5 r.F.) =
	107 μA/V	16,8 μA/V
	G(4400 ppm, 5 r.F.) =	G(1770 ppm, 5 r.F.) =
	539 μA/V	253 μA/V
	G(0 ppm, 75 r.F.) =	G(0 ppm, 75 r.F.) =
	96,6 μA/V	18,1 μA/V
	G(4400 ppm, 75 r.F.) =	G(1770 ppm, 75 r.F.) =
	388 μA/V	193 μA/V

Basierend auf Daten von Markus Lämmer, persönliche Mitteilung.

Tabelle 5.9.: Messwerte zu einer Auswahl der oben genannten Sensoren, Teil II

Sensoren	Kohlenmonoxid CO /ppm	Methan CH ₄ /ppm	Propan C ₃ H ₈ /ppm
SnO ₂ -Dickschicht 0, 5% Pd, ohne IDS	G(0 ppm, 50 r.F.) = 0, 47µA/V	G(0 ppm, 5 r.F.) = 0, 531µA/V	G(0 ppm, 5 r.F.) = 0, 118µA/V
	G(100 ppm, 50 r.F.) = 0, 63µA/V	G(4400 ppm, 5 r.F.) = 6, 61µA/V	G(1770 ppm, 5 r.F.) = 2, 3µA/V
		G(0 ppm, 75 r.F.) = 0, 899µA/V	G(0 ppm, 75 r.F.) = 0, 181µA/V
		G(4400 ppm, 75 r.F.) = 7, 41µA/V	G(1770 ppm, 75 r.F.) = 3, 08µA/V
		G(0 ppm, 5 r.F.) = 1, 9µA/V	G(0 ppm, 5 r.F.) = 0, 322µA/V
		G(100 ppm, 50 r.F.) = 1, 9µA/V	G(4400 ppm, 5 r.F.) = 12, 3µA/V
SnO ₂ -Dickschicht 0, 5% Pd, mit IDS		G(0 ppm, 75 r.F.) = 3, 18µA/V	G(0 ppm, 75 r.F.) = 0, 581µA/V
		G(4400 ppm, 75 r.F.) = 13, 1µA/V	G(1770 ppm, 75 r.F.) = 5, 52µA/V
		G(0 ppm, 5 r.F.) = 0, 709µA/V	G(0 ppm, 5 r.F.) = 0, 087µA/V
		G(100 ppm, 50 r.F.) = 0, 54µA/V	G(1770 ppm, 5 r.F.) = 0, 845µA/V
		G(0 ppm, 75 r.F.) = 1, 37µA/V	G(0 ppm, 75 r.F.) = 0, 181µA/V
		G(4400 ppm, 75 r.F.) = 4, 93µA/V	G(1770 ppm, 75 r.F.) = 1, 44µA/V
SnO ₂ -Dickschicht 5% Pd	G(0 ppm, 50 r.F.) = 0, 54µA/V	G(0 ppm, 5 r.F.) = 0, 709µA/V	G(0 ppm, 5 r.F.) = 0, 087µA/V
	G(100 ppm, 50 r.F.) = 0, 54µA/V	G(4400 ppm, 5 r.F.) = 4, 79µA/V	G(1770 ppm, 5 r.F.) = 0, 845µA/V

Basierend auf Daten von Markus Lämmer, persönliche Mitteilung.

Tabelle 5.10.: Modelle, Teil I

	A	B	C	D
Sensoren	Kohlenmonoxid CO /ppm	Wasserstoff H ₂ /ppm	Ethanol C ₂ H ₅ OH /ppm	rel. Feuchte H ₂ O /%
1 TiO ₂ "T00"	a.) Anstieg CO-Reaktion mit ionosorbierendem Sauerstoff oder Gittersauerstoff (nukleophil) zu CO ₂ ionische Bindung Lewis-Aciditäten Dichte der aktiven Plätze kationische Zentren z. T. Schottky-Fehlstellen c.) Abfall siehe A4 siehe A1	a.) Anstieg H ₂ -Reaktion mit ionosorbierendem Sauerstoff oder Gittersauerstoff (nukleophil) zu H ₂ O vergleichbar zu C1 c.) Anstieg H ⁺ auf Oberfläche	a.) Marsvan-Krevelen-Mechanismus vergleichbar zu B1 Entstehung von H ₂ O und Acetaldehyd c.) Anstieg siehe B1 siehe B3	a.) Abfall daraus folgt Superpositionsmodell (siehe Anhang A) ein Anstieg bei B1 c.) Anzahl von OH-Gruppen und H ₂ O auf Oberfläche siehe D1 und D3 siehe D1 Anzahl von OH-Gruppen und H ₂ O auf Oberfläche bei TiO ₂ und SiO ₂
2 TiO ₂ -SiO ₂ "T04" mit 0, 4 wt% SiO ₂	a.) Anstieg c.) Abfall siehe A1	siehe B3	siehe B3	
3 TiO ₂ -SiO ₂ "T44" mit 4, 4 wt% SiO ₂	a.) Anstieg c.) Abfall siehe A1 SiO ₂ : weder Lewis- noch Brönsted-Aciditäten, keine kationischen Zentren	a.) Anstieg Gemisch von TiO ₂ und SiO ₂ : Entstehung von Brönsted-Plätzen an Grenzschicht Ti-O-Si c.) Anstieg Brönsted-Plätze: Aktivität, Adsorption, Dehydrationsreaktion daher a.) und c.) steigt leicht mit zunehmenden SiO ₂ -Anteil	siehe B3	

Zusammenstellung von C. Mucha. Die Erläuterung zu den einzelnen Zellen der Tabelle findet sich in den nachfolgenden Abschnitten.

Die Erklärung zu a.) und c.) ist in Tabelle 5.4 zu finden.

Tabelle 5.11.: Modelle, Teil II

	A	B	C	D
Sensoren	Kohlenmonoxid CO /ppm	Wasserstoff H ₂ /ppm	Ethanol C ₂ H ₅ OH /ppm	rel. Feuchte H ₂ O /%
4	SnO ₂ "Wasser"	-	-	a.) Anstieg niedrigere Bandverbiegung Bei Reaktion entstehen freie Elektronen. Nach dem Superpositionsmodell (siehe Anhang A) folgt ein Abfall bei A4 c.)
5	SnO ₂ "ESL" mit und ohne Glas	-	-	siehe D4
6	SnO ₂ "Sol-Gel"	-	-	siehe D4
7	SnO ₂ -Dickschicht UST 1330, UST 2330	-	-	siehe D4
8	WO ₃ -Dickschicht UST 5300, UST W330	-	-	a.) Anstieg höhere Elektronendichte, Chemisorption von OH ⁻ , Entstehung von Wolframsäure

Zusammenstellung von C. Mucha. Die Erläuterung zu den einzelnen Zellen der Tabelle findet sich in den nachfolgenden Abschnitten.

Die Erklärung zu a.) und c.) ist in Tabelle 5.4 zu finden.

Die allgemeinen Mechanismen bei Gasreaktionen mit Halbleitern sind in Kapitel “Grundlagen”, Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Im Folgenden wird auf die Reaktionen der angebotenen Gase, insbesondere der Feuchte, mit den speziellen Sensoren aus den oben genannten Tabellen 5.10 und 5.11 eingegangen. Die Erklärung zu a.) und c.) ist ausführlich in Tabelle 5.4 zu finden. Der Punkt a.) gibt die Leitwertänderung ΔG_{Gas} nach Angebot des Zielgases und Punkt c.) die Sensitivität auf das Zielgas bei steigender Feuchte an $S_{\text{Gas, rel. Feuchte}}$.

CO und “T00” (A1)

a.) Anstieg ΔG_{Gas}

Die CO-Moleküle reagieren mit dem ionosorbierten Sauerstoff oder dem Gittersauerstoff zu CO_2 . Dadurch erfolgt eine Leitwertserhöhung [Hah03]. Reines TiO_2 besitzt Lewis-Aciditäten [Gao99], es reagiert deshalb zum Hydroxid. Titandioxid hat eine relativ hohe Anzahl von kationischen Zentren an der Oberfläche, damit können die Wassermoleküle reagieren [Tak06]. Wie von Weibel et al. [Wei06b] berichtet, sind die Schottky-Fehlstellen dominierend bei TiO_2 (Anatas). Dies gilt bei: $G \sim p(\text{O}_2)^{-1/6}$ mit dem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ und bei Leitfähigkeitsmessungen unter 580°C . Die Aktivierungsenergie ist hierbei proportional zu $(1,3 \pm 0,1)$ eV [Wei06b]. TiO_2 ist ionisch gebunden, hat eine mittlere Acidität und eine nukleophile Substitution findet statt. Die Aktivität in Kohlenwasserstoffen und Ammoniakoxidation ist mittel bis hoch, die Selektivität hingegen mittel bis schwach [Bus96].

CO und “T44” (A3)

Die Dichte der aktiven Plätze für gemischte Oxide sind schwer exakt zu bestimmen, da ein Molekül gefunden werden müsste, das unterschiedlich auf die beiden Materialien reagiert [Kul02]. Reines SiO_2 ist bekannterweise von unreaktiver Natur im Vergleich zu vielen anderen Oxiden [Fei02]. Die Dichte der aktiven Plätzen von reinem SiO_2 ($0,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) ist sehr gering [Kul02]. Des Weiteren hat SiO_2 weder Lewis- noch Brönsted-Aciditäten [Gao99]. Die Dichte der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche ist bei SiO_2 gering und es hat keine kationischen Oberflächen-Zentren [Tak06].

CO und SnO_2 “Wasser” (A4)

a.) Anstieg ΔG_{Gas}

Die CO-Moleküle reagieren mit dem ionosorbierten Sauerstoff oder dem Gittersauerstoff (O_{lat}) zu CO_2 . Dadurch erfolgt eine Leitwerterhöhung [Hah03]: $\text{CO} + \text{O}_{\text{lat}} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{V}_0$ und $\text{CO}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{ads}}^+ + \text{e}^-$. Dies gilt in Abwesenheit von Sauerstoff in der Umgebungsatmosphäre. SnO_2 ist ionisch gebunden und besitzt eine mittelstarke bis schwache Lewis-Acidität und einen mittelstark bis stark basischen Charakter. Mit Wasser reagiert SnO_2 daher zum Hydroxid, während das verbleibende Wasserstoffatom am nukleophilen Sauerstoff adsorbiert [Bus96, Fel05]. SnO_2 besitzt eine mittlere Acidität und eine nukleophile Substitution findet statt. Die Aktivität in Kohlenwasserstoffen und Ammoniakoxidation ist mittel bis hoch, die Selektivität hingegen mittel bis schwach [Bus96].

c.) Abfall $S_{\text{Gas, rel. Feuchte}}$

Wird neben CO gleichzeitig Sauerstoff O_2 angeboten, so führt dies zu einer geringeren relativen Leitfähigkeit. Die zusätzlichen Sauerstoffmoleküle blockieren die Adsorptionsplätze für das Zielgas CO auf dem SnO_2 . Das Sensorsignal setzt sich damit zusammen aus der direkten chemischen Adsorption von CO auf SnO_2 und der Reaktion der CO-Moleküle mit dem adsorbierten Sauerstoff [Hah03]. O_2 ändert die H_2O -Reaktion mit reinem SnO_2 nicht [Hah03]. Bei Angebot von Feuchte blockiert auch hier das dissoziierte Wasser die Adsorptionsplätze für CO Moleküle, da von einer endlichen Anzahl von freien Adsorptionsplätzen ausgegangen werden kann. Die relative Leitwertänderung bei gleichzeitigem Angebot von CO und Wasser sinkt. Bei einer Temperatur über 230°C findet folgende Reaktion statt [Hah03]: $\text{CO} + \text{HO}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{HCOO}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_{\text{ads}}$. Hierbei kann das Formiat mit weiteren Hydroxylgruppen zu Formaldehyd reagieren.

CO und WO_3 -Dickschicht (A8)

a.) Anstieg ΔG_{Gas}

Wolframoxid besitzt eine überwiegend kovalente Metall-Sauerstoff-Bindung, dies resultiert aus der höheren Elektronegativität des Wolframs (Pauling Elektronegativität von 2,36). Es weist mittel- bis starksaure Lewis- und Brönsted-Säureplätze auf und es existieren keine nukleophilen oder basischen Eigenschaften [Bus96].

H_2 und "T00" (B1)

a.) Anstieg ΔG_{Gas}

Die Wasserstoffatome reagieren mit dem ionosorbierten Sauerstoff oder dem Gittersauerstoff zu Wasser. Dadurch erfolgt eine Leitwerterhöhung, dies ist vergleichbar mit der Reaktion bei Ethanol (C1). TiO_2 besitzt relativ viele OH-Gruppen auf der Oberfläche [Tak06].

c.) Anstieg $S_{\text{Gas, rel. Feuchte}}$

Bei Angebot von Wasser hat TiO_2 relativ viele H^+ auf der Oberfläche [Tak06]. Deshalb erhöht sich die Sensitivität bei Angebot von Wasser zusätzlich zum angebotenen Wasserstoff.

H_2 und "T44" (B3)

a.) Anstieg ΔG_{Gas}

Wird TiO_2 mit SiO_2 gemischt, so entstehen neue Brönsted-Plätze an der Grenzschicht Ti-O-Si [Gao99, MR98]. Die Leitfähigkeit steigt.

c.) Anstieg $S_{\text{Gas, rel. Feuchte}}$

Durch die neu entstehenden Brönsted-Plätze sind wahrscheinlich die Aktivität und Adsorption des gemischten Materials höher als bei reinem TiO_2 . Insbesondere verlaufen bei Anwesenheit von Feuchte die Dehydrationsreaktionen (Abspaltung von Wasser, positiver Platz bleibt zurück) effektiver ab [Gao99, MR98]. Dies kann dazu führen, dass Sensoren mit steigendem SiO_2 -Gehalt

sensitiver (höherer relativen Leitfähigkeit) auf Wasserstoff reagieren und der Feuchteinfluss auf die Sensitivität dort am größten ist.

C₂H₅OH und "T00" (C1)

a.) Anstieg ΔG_{Gas}

Es findet eine Dehydration des Alkohols statt [Ham98]. Bei der Oberflächenreaktion von Ethanol zu Acetaldehyd werden zwei Wasserstoffatome abgespalten. Diese können mit dem ionosorbierten Sauerstoff oder Gittersauerstoff zu Wasser reagieren. Auf diese Weise erhöht sich der Leitwert [Fel05]. Die partielle Oxidation von Alkoholen (wie zum Beispiel Methanol, Ethanol oder Isopropanol) auf TiO₂ folgt dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus, d.h. einer Reaktion nullter Ordnung bezüglich Sauerstoff. Dies lässt vermuten, dass eher der Gittersauerstoff als der Sauerstoff in der Gasphase direkt bei der Reaktion eine Rolle spielt [Kul02, Cen98]. Der Gittersauerstoff von TiO₂ reagiert mit dem Alkohol, dabei wird Titandioxid reduziert. Nach und nach werden die Plätze wieder mit Sauerstoff aus der Gasphase besetzt, TiO₂ wird wieder oxidiert. Die Rate der Besetzung wird dabei von der Diffusion des Sauerstoffs in das Metalloxid bestimmt. Für jedes zweite Moleküle Isopropanol, das dissoziiert adsorbiert wird, verlässt ein Molekül Wasser die Oberfläche [Kul02].

H₂O und "T00" (D1)

a.) Abfall ΔG_{Gas}

Es ist ein Anstieg der Sensitivität auf Wasserstoff mit zunehmender Feuchte zu sehen (siehe B1 c.)). Dies ist auf den Abfall des Leitwerts bei Angebot von Feuchte zurückzuführen. Die Stärke kann jedoch vom Mischterm (Gegenseitige Wechselwirkung von Zielgas und Feuchte) beeinflusst sein. Dieser Effekt ist im Anhang A "Superpositionsmodell des Leitwerts mit Mischtermen" beschrieben.

Wie Takeuchi et al. untersucht haben, besitzt "T00" (entspricht TiO₂ P25) eine Oberfläche von 50 m²/g; 7 bis 9 Oberflächen OH-Gruppen pro nm² und ca. 3, 5 H₂O pro nm² nach dem Ausgasen bei Raumtemperatur auf der Oberfläche [Tak06].

H₂O und "T44" (D3)

Die Dichte der aktiven Plätze für gemischte Oxide sind schwer exakt zu bestimmen, da ein Molekül gefunden werden müsste, das unterschiedlich auf die beiden Materialien reagiert [Kul02]. Reines SiO₂ (Aerosil®300) besitzt eine große Oberfläche von 320 m²/g, aber dennoch nur 4, 6 bis 4, 9 Oberflächen-OH-Gruppen pro nm² [Tak06].

H₂O und SnO₂ "Wasser" (D4)

a.) Anstieg ΔG_{Gas}

Die Wassermoleküle adsorbieren auf dem SnO₂ und geben Elektronen an das Material ab, dies führt zu einer niedrigeren Bandverbiegung (ca. 0,1 eV) und zu einem Leitwertanstieg, der in

vielen Veröffentlichungen gemessen wurde [Bat05]. Der Mechanismus bei Angebot von Feuchte ist aber noch nicht ganz verstanden [Hah03]. Ein möglicher Mechanismus der H₂O-Adsorption an der SnO₂-Oberfläche lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung [Hah03] beschreiben:



Der Anstieg des Leitwerts bei Angebot von Feuchte hat wie erwartet ein Absenken der Sensitivität auf CO mit zunehmender Feuchte zur Folge. Die Stärke kann jedoch vom Mischterm (gegenseitige Wechselwirkung von Zielgas und Feuchte) beeinflusst sein. Dieser Effekt ist im Anhang A "Superpositionsmodell des Leitwerts mit Mischtermen" näher erläutert.

H₂O und WO₃-Dickschicht (D8)

a.) Anstieg ΔG_{Gas}

Wolframtrioxid, als ein Säure-Metall-Oxid, reagiert mit Wasser oder mit adsorbierten Hydroxylgruppen (in feuchter Luft) zu einer Oberflächen-Wolframsäure. Die hohe Elektronegativität des Wolfram-Oberflächen-Atoms zieht die Elektronen des Sauerstoffatoms in der Hydroxylgruppe an. Somit gehen die basischen (nukleophilen) Eigenschaften des Sauerstoffs nahezu verloren [Bus96]. Die Leitfähigkeit steigt durch die höhere Elektronendichte im Material an. Zinndioxid mit einer Pauling Elektronegativität von 1,96 ist ionisch gebunden und besitzt mittel- bis schwachsaure Lewis-Säureplätze. Dementsprechend ist der basische Charakter mittel bis stark. In Anwesenheit von Wasser (feuchte Umgebungsluft) entsteht Hydroxid auf der Oberfläche. Wasserstoff-Atome können stärker an die nukleophilen Sauerstoff-Atome adsorbiert werden.

5.6.1. Vergleich von TiO₂ und SnO₂ und SiO₂

Wie von Busca et al. [Bus96] beschrieben, lassen sich SnO₂ und TiO₂ in ähnlicher Weise behandeln. Sie sind beide ionisch gebunden, besitzen eine mittlere Acidität und es erfolgt eine nukleophile Substitution. Die Aktivität in Kohlenwasserstoffen und Ammoniakoxidation ist mittel bis hoch, die Selektivität hingegen mittel bis schwach im Gegensatz zum Wolframoxid. Die Dichte der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche ist bei SiO₂ gering, und es hat keine kationischen Oberflächen Zentren [Tak06].

Bandabstand

Bei TiO₂ findet man unterschiedlichen Angaben des Bandabstands. Der Bandabstand E_{gap} wird meistens mit 3,2 eV angegeben [Ber06, Mej96] und in [Wei06b] mit 3,3 eV. In [Gao98] findet man für P25, das dem "T00" entspricht, einen Bandabstand von 3,6 eV.

SnO₂ besitzt einen Bandabstand von 3,6 eV [Dun03].

SiO₂ gehört zu den Isolatoren und nicht zu den Halbleitern wie Zinndioxid und Titandioxid.

Der Bandabstand ist u.a. abhängig von der Partikelgröße [Lee04], vom Versinterungsgrad [Dun03] und vom Sauerstoffpartialdruck [Maf04].

Aciditäten

TiO₂ ist vergleichbar mit SnO₂, da auch hier Lewis-Aciditäten vorhanden sind [Bus96, Gao99]. Des Weiteren hat SiO₂ weder Lewis- noch Brönsted-Aciditäten [Gao99].

Aktive Plätze

Vergleicht man die Dichte der aktiven Plätze, so sind die von SnO₂ (2,1 μmol/m²) und TiO₂ (3,2 μmol/m²) ähnlich [Kul02, Fei02]. Allerdings ist die Dichte der aktiven Plätzen von reinem SiO₂ (0,5 μmol/m²) sehr gering [Kul02]. Die Anzahl von aktiven Oberflächen stellt die maximale Anzahl von Plätzen dar, an denen ein Oberflächenmolekül auf der gegebenen Oberfläche chemisorbieren kann. Dabei werden Wechselwirkungen mit der Oberfläche (z. B. sterische) sowie die erreichbare Oberfläche berücksichtigt [Fei02].

Wasseradsorption

Bei SnO₂ ist mehr dissoziiertes Wasser auf der Oberfläche zu finden als bei TiO₂ unter identischen experimentellen Bedingungen [Bat05]. P. Lindan [Lin00] vergleicht die Adsorptionseigenschaften von SnO₂ (110) und TiO₂ (110). Bereits geometrische Unterschiede bewirken eine veränderte Wasseradsorption, wobei er als Haupteffekt die unterschiedlichen Säurestärken von Sn und Ti vermutet. Die geometrischen Unterschiede, wie z.B. eine ca. 5 % größere Gitterkonstante von SnO₂ im Vergleich zu TiO₂, ist wahrscheinlich entscheidend bei der Erklärung der Wasseradsorption auf beiden Oberflächen. In seinen Rechnungen für TiO₂ mit einer vollständigen Bedeckung einer Monolage Wasser besitzen die gemischten sowie die molekularen Adsorptionszustände eine um 0,1 eV höhere Energie im Vergleich zu den vollständig dissoziierten Wassermolekülen.

Bei SnO₂ sind das adsorbierte Wasser stärker separiert als bei Titandioxid. TiO₂ kann H-Bindungen zwischen benachbarten Wassermolekülen ausbilden und somit die molekulare Adsorption stabilisieren. Bei SnO₂ hingegen wäre eine H-Bindung aufgrund des großen Gitterabstands weniger effektiv. P. Lindan [Lin00] vermutet, dass Wassermoleküle auf SnO₂ keine Cluster bilden, dies steht im Gegensatz zu TiO₂.

TiO₂ besitzt relativ viele OH-Gruppen auf der Oberfläche wie zum Beispiel im Vergleich zu SiO₂ [Tak06]. Bei Angebot von Wasser hat TiO₂ mehr H⁺ auf der Oberfläche wie zum Beispiel im Vergleich zu SiO₂ [Tak06].

5.6.2. Tunnelwahrscheinlichkeiten bei TiO₂-SiO₂

Laut Lombardo et al. [Lom93] dominiert bei hohen Temperaturen die thermoionische Emission, hingegen bei niedrigen Temperaturen das Tunneln, dadurch wird eine Änderung der Leitfähigkeit hervorgerufen. Die Stromdichte (J_S) während des Tunnelns ohne Vorspannung ist u.a. abhängig von der Temperatur (T) und der Barrierendicke (E_D). E_D ist der Abstand zwischen dem unteren Leitungsband (LUMO) und dem Fermi-Niveau im nichtverarmten Kornzentrum. k_B ist die Boltzmann-Konstante, A^* die Richardson-Fermi-Konstante für Elektronen im Silizium und f_{tun}

der Transmissionskoeffizient.

$$J_S = A^* f_{\text{tun}} T^2 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)$$

An der oben genannten Formel ist bereits zu erkennen, dass Tunneln nur bei niedrigen Temperaturen eine Rolle spielt, i.d.R. nicht höher als $150 \text{ K} = -123 \text{ °C}$ bzw. max. Raumtemperatur [Lom93]. Auch Zuev et al. [Zue03] beschreiben den Tunneleffekt gerade bei niedrigen Temperaturen. Bei 216 K ist die Rate des Tunnelns (durch die Barriere) genauso groß wie die Rate des Nicht-Tunnelns (über die Barriere). Bei 298 K ist bereits die Komponente Emission über die Barriere 2,7 mal größer als die des Tunnelns. Malagu et al. [Mal04] berichten, dass für das Material SnO_2 mit Körnern von 10 nm und 30 nm ein Tunneln bei Raumtemperatur möglich ist. Bei den kleineren Körnern wird eine Abflachung der Bandverbiegung gemessen und damit liegt für die wenigen freien Elektronen ein niedriges Potenzial für den Korn-zu-Korn-Übergang vor.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt stark von der Barriendicke ab. Bei höheren Temperaturen, bei der die klassischen Relaxationsprozesse überwiegen, beobachtet man eine starke Abhängigkeit von der Filmdicke. Für das Auftreten des längenabhängigen Tunneleffekts sollte die Temperatur nicht über 30 K steigen, wie P. Esquinazi in [Esq98] berichtet. In Gao et al. [Gao99] ist beschrieben, dass vom Quanten-Größen-Effekt bei TiO_2 auf/in SiO_2 mehrmals berichtet wurde. Dabei wurden die Experimente aber bei Raumtemperatur und unter Bestrahlung mit UV-Licht durchgeführt. Hierbei ist die optische Bandlücke, bzw. die UV Adsorptionsgrenze, eine Funktion, die stark vom Durchmesser der TiO_2 -Körner (unter 4 nm) abhängt. Aber es ist immer noch nicht klar, ob die gesteigerte photokatalytische Aktivität nun von der gesteigerten effektiven TiO_2 -Oberfläche oder von dem gesteigerten oxidierenden Potenzial oder reduzierenden Potenzial abhängt.

Vergleicht man die oben genannten Bedingungen mit denen der Sensorschichten TiO_2 - SiO_2 , so stellt man Folgendes fest: Die Dicke der Schale aus SiO_2 mit $2,5 \text{ nm}$ bis $12,5 \text{ nm}$ liegt zwar in der richtigen Größenordnung für den Tunneleffekt, aber die Betriebstemperaturen von ca. $400 \text{ °C} = 673 \text{ K}$ sind vermutlich viel zu hoch für einen Tunneleffekt. Ein Tunneleffekt kann aber auch bei höheren Temperaturen nicht ganz ausgeschlossen werden, da durch das Angebot von Gasen die Dichte der freien Elektronen und damit die Bandverbiegung beeinflusst werden. Außerdem spielen die Korngröße [Mal04] und die Dotierung eine Rolle. Bei hochdotierten Halbleitern ($N > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) ist die Verarmungsrandschicht dünn, durch die niedrige Tunnelstrecke ist die Tunnelwahrscheinlichkeit auch für Elektronen mit niedriger Energie hoch [Sha, Ber06].

5.7. Literaturverzeichnis Diskussion

- [Bat05] M. Batzill und U. Diebold. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47.
- [Ber06] L. Bergman und C. Schäfer. ISBN: 3-11-017484-7 Band 5 Lehrbuch der Experimentalphysik: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten. Walter de Gruyter Verlag, 2. Auflage, 2006.
- [Blä99] G. Bläser *et al.* Nanostructured semiconductor gas sensors to overcome sensitivity limitations due to percolation effects. *Physica A* 266 (1999) 218.
- [BSI93] BSI. BS 2955:1993; Glossary of terms relating to particle technology. ISBN: 0-580-21953-4, 1993.
- [Bun96] A. Bunde. *Fractals and disordered systems*. ISBN: 3-540-56219-2. Springer Verlag, 2. rev. and enl. Auflage, 1996.
- [Bus96] G. Busca *et al.* On the role of acidity in catalytic oxidation. *Catalysis Today* 32 (1996) 133.
- [Cen98] G. Centi und S. Perathoner. Modification of the surface reactivity and selectivity of mixed oxides in oxidation reactions due to coadsorbate species. *Catalysis Today* 41 (1998) 457.
- [Che04] International Chemical Safety Cards. URL:<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsngrm/ngrm0954.html>, Stand: 07.07.2004.
- [Degc] Degussa AG in 40474 Düsseldorf (DE). Schutzrecht: EP 1321432A2.
- [Dem99] C. Demetry und X. Shi. Grain size-dependent electrical properties of rutile (TiO₂). *Solid State Ionics* 118 (1999) 271.
- [Dié99] A. Diéguez *et al.* Nanoparticle engineering for gas sensor optimisation: improved sol-gel fabricated nanocrystalline SnO₂ thick film gas sensor for NO₂ detection by calcination, catalytic metal introduction and grinding treatments. *Sensors and Actuators B* 60 (1999) 125.
- [Dun03] P. Dunstan *et al.* The correlation of electronic properties with nanoscale morphological variations measured by SPM on semiconductor devices. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) 3095.
- [Dut95] D. Dutoit, M. Schneider und A. Baiker. Titania-silica mixed oxides, I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties. *Journal of Catalysis* 153 (1995) 165.

- [Egg04] F. Eggert. Grundlagen der Anregung von Röntgenstrahlung durch Elektronen. URL : <http://www.mikroanalytik.de/inf01.phtml>, Stand: 23.06.2004.
- [Esq98] P. Esquinazi. *Tunneling systems in amorphous and crystalline solids*. ISBN 3-540-63960-8. Springer Verlag, 1998.
- [Fei02] D. Fein und I. Wachs. Quantitative Determination of the Catalytic Activity of Bulk Metal Oxides for Formic Acid Oxidation. *Journal of Catalysis* 210 (2002) 241.
- [Fel05] N. Felde. *Gassensor - Detektionsmechanismen für Schwelgase von PA - Granulat und PET - Fasern*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut für Angewandte Physik, 2005.
- [Fer01] M. Ferroni *et al.* Preparation and characterization of nanosized titania sensing film. *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 163.
- [Gao98] X. Gao *et al.* Preparation and in-Situ Spectroscopic Characterization of Molecularly Dispersed Titanium Oxide on Silica. *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 5653.
- [Gao99] X. Gao und I. E. Wachs. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catalysis Today* 51 (1999) 233.
- [Göp95] W. Göpel und K. D. Schierbaum. SnO₂ sensors: Current status and future prospects. *Sensors and Actuators B* 26 (1995) 1.
- [Göp96] W. Göpel. Ultimate limits in the miniaturization of chemical sensors. *Sensors and Actuators A* 56 (1996) 83.
- [Gro05] S. Group. *PAS 71:2005 Vocabulary - Nanoparticles*. ISBN: 0-580-45925-x. BSI/CEN/ISO Committees, BSI British Standards Institution, London, 2005.
- [Hah03] S. Hahn *et al.* CO sensing with SnO₂ thick film sensors: role of oxygen and water vapour. *Thin Solid Films* 436 (2003) 17.
- [Ham98] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. ISBN 3-527-27894-X. Wiley-VCH, 3. Auflage, 1998.
- [Hun92] C.-H. Hung und J. L. Katz. Formation of mixed oxide powders in flames: Part I. TiO₂-SiO₂. *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1861.
- [Iva97] A. Ivashchenko *et al.* Dimensional effect on the electrical conductivity of polycrystalline SnO₂ thin films. *Thin Solid Films* 303 (1997) 292.
- [Jil01] A. Jillavenkatesa, L.-S. H. Lum und S. Dapkunas. *Particle Size Characterization*. NIST Recommended Practice Guide, National Institute of Standards and Technology, Technology Administration, U.S. Department of Commerce, nist special publication 960-1 Auflage, 2001.

- [Jim01] I. Jiménez *et al.* Innovative method of pulverisation coating of prestabilized nanopowders for mass production of gas sensors. *Sensors and Actuators B* 78 (2001) 78.
- [Jin98] Z. Jin *et al.* Application of nano-crystalline porous tin oxide thin film for CO sensing. *Sensors and Actuators B* 52 (1998) 188.
- [Kal02] N. Kallay und S. Zalac. Stability of Nanodispersions: A Model for Kinetics of Aggregation of Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* 253 (2002) 70.
- [Koh01] D. Kohl. Function and applications of gas sensors. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) R125.
- [Kul02] D. Kulkarni und I. Wachs. Isopropanol oxidation by pure metal oxide catalysts: number of active surface sites and turnover frequencies. *Applied Catalysis A: General* 237 (2002) 121.
- [Lai03] J. Lai, C. Shek und G. Lin. Grain growth kinetics of nanocrystalline SnO₂ for long-term isothermal annealing. *Scripta Materialia* 49 (2003) 441.
- [Lan94] V. Lantto und T. S. Rantala. Computer simulation of the surface energy barrier of oxidic semiconductors with mobile donors. *Sensors and Actuators B* 19 (1994) 711.
- [Lee04] G. H. Lee und J.-M. Zuo. Growth and Phase Transformation of Nanometer-Sized Titanium Oxide Powders Produced by the Precipitation Method. *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004) 473.
- [Li02] F. Li *et al.* One-step solid-state reaction synthesis and gas sensing property of tin oxide nanoparticles. *Sensors and Actuators B* 81 (2002) 165.
- [Lin00] P. J. D. Lindan. Water chemistry at the SnO₂ (110) surface: the role of inter-molecular interactions and surface geometry. *Chemical Physics Letters* 328 (2000) 325.
- [Lom93] S. Lombardo, S. U. Campisano und F. Baroetto. Electrical and structural properties of semi-insulating polycrystalline silicon thin films. *Physical Review B* 47 (1993) 13561.
- [Maf04] T. Maffei *et al.* Macroscopic and microscopic investigations of the effect of gas exposure on nanocrystalline SnO₂ at elevated temperature. *Applied Surface Science* 234 (2004) 82.
- [Mal04] C. Malagù *et al.* Surface state density decrease in nanostructured polycrystalline SnO₂: modelling and experimental evidence. *Sensors and Actuators B* 100 (2004) 283.
- [McN97] A. D. McNaught und A. Wilkinson. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. ISBN: 0865426848. Royal Society of Chemistry, second Auflage, 1997.
- [Mej96] J. A. Mejías *et al.* Interpretation of the Binding Energy and Auger Parameter Shifts Found by XPS for TiO₂ Supported on Different Surfaces. *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 16255.

- [Men06] S. Mende, Editor. *Dispergierung nanostrukturierter Partikel und Herstellung von Nanopartikeln durch Echtzerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen*. Nanotage 2006, Fachtagung mit Praxisworkshops der TÜV SÜD Akademie GmbH, 2006.
- [Mer06] The Merck Chemical Databases. URL: <http://chemdat.merck.de/en/catalog/index.html>, Stand: 13.04.2006.
- [MR98] R. Mendez-Roman und N. Cardona-Martinez. Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene. *Catalysis Today* 40 (1998) 353.
- [Pab04] E. Pabon *et al.* TiO₂-SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method. *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (2004) 195.
- [Pij93] C. Pijolat *et al.* An electrical percolation model for tin dioxide polycrystalline thin films. *Sensors and Actuators B* 14 (1993) 646.
- [Pil06] S. Pilotek, Editor. *Nasschemische Oberflächenmodifizierung anorganischer Nanopartikel*. Nanotage 2006, Fachtagung mit Praxisworkshops der TÜV SÜD Akademie GmbH, 2006.
- [Pri04] M. Pridöhl, Editor. *Flammenpyrolyse*. Kompetenzzentrum CC-NanoChem, c/o Leibniz-Institut für Neue Materialien, D-66123 Saarbrücken, Summer School, Chemische Nanotechnologie, 2004.
- [Sat94] K. Satake *et al.* Titania NO_x sensors for exhaust monitoring. *Sensors and Actuators B* 20 (1994) 111.
- [Sch91] K. D. Schierbaum *et al.* Conductance, work function and catalytic activity of SnO₂-based gas sensors. *Sensors and Actuators B* 3 (1991) 205.
- [Sef06] J. Sefcik *et al.* Effects of mixing on aggregation and gelation of nanoparticles. *Chemical Engineering and Processing* 45 (2006) 936.
- [Sha] B. Sharma. *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications*.
- [Tak06] M. Takeuchi *et al.* States of H₂O adsorbed on oxides: An investigation by near and mid infrared spectroscopy. *Applied Catalysis A: General* 307 (2006) 13.
- [Ulr99] M. Ulrich. *Leitfähigkeitsmodell gassensitiver polykristalliner Metalloxidschichten unter Berücksichtigung von Perkulationseffekten*. Diplomarbeit, JLU Gießen, IAP, 1999.
- [Ulr01] M. Ulrich, C.-D. Kohl und A. Bunde. Percolation model of a nanocrystalline gas sensitive layer. *Thin Solid Films* 391 (2001) 299.
- [Ulr03] M. Ulrich. *Transport und Relaxation in nanokristallinen Materialien*. Dissertation, Justus-Liebig Universität Gießen, Institut für Theoretische Festkörperphysik, 2003.

- [VMA] VMA-Getzmann. Katalog.
- [Wan95] X. Wang, S. S. Yee und W. P. Carey. Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors. *Sensors and Actuators B* 25 (1995) 454.
- [Wei06b] A. Weibel, R. Bouchet und P. Knauth. Electrical properties and defect chemistry of anatase (TiO₂). *Solid State Ionics* 177 (2006) 229.
- [Wil99] D. E. Williams. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sensors and Actuators B* 57 (1999) 1.
- [Wil00] D. E. Williams und K. F. E. Pratt. Microstructure effects on the response of gas-sensitive resistors based on semiconducting oxides. *Sensors and Actuators B* 70 (2000) 214.
- [wTi06] Einsatz TiO₂. URL:<http://de.wikipedia.org/wiki/Titandioxid>, Stand: 14.07.2006.
- [Xu91] C. Xu *et al.* Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements. *Sensors and Actuators B* 3 (1991) 147.
- [Yam90] N. Yamazoe. New Approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B* (1990).
- [Zue03] P. S. Zuev *et al.* Carbon Tunneling from a Single Quantum State. *Science* 299 (2003) 867.

A. Superpositionsmodell des Leitwerts mit Mischterm

Die folgende Beschreibung des Leitwerts G als lineare Superposition mit Mischterm ist zusammen von Markus Lämmer und Cathrin Mucha erstellt worden. Zur Illustration werden im Folgenden schematische Darstellungen, Simulationsrechnungen und Messungen an einem Ga_2O_3 -Dünnschichtsensor der Steinel Solutions AG von Markus Lämmer, Doktorand am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, verwendet.

In Veröffentlichungen über Reaktionen von Gasen mit Halbleitersensoren finden sich verschiedene Darstellungen der relevanten Größen. Zunächst werden kurz die gebräuchlichsten Größen wie spezifischer Widerstand bzw. Leitfähigkeit des Halbleitermaterials sowie Widerstand, Leitwert und Sensitivität des Halbleitersensors erläutert. Anschließend wird auf die seltener verwendeten Größen wie absolute Leitwertänderung und relative Leitwertänderung des Sensors eingegangen.

Die elektrische Leitfähigkeit σ (siehe Abschnitt 4.2) ist eine materialspezifische Größe mit der Einheit $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, die in der Regel von der Temperatur (T) abhängig ist. Bei gassensitiven Materialien ist deren Ladungsträgerdichte auch von der Bedeckung mit adsorbierten Gasen abhängig. Dementsprechend sinkt oder steigt bei Gasangebot die Leitfähigkeit. Halbleitende Metalloxide zeigen eine Abhängigkeit von der Konzentration oxidierender Gase, insbesondere des Sauerstoffs (c_{O_2}) sowie reduzierender Gase, z. B. Methan (c_{CH_4}) oder Kohlenmonoxid (c_{CO}). Darüber hinaus tritt eine Abhängigkeit von der Feuchte ($c_{\text{H}_2\text{O}}$) auf.

Die elektrische Leitfähigkeit ist aufgrund von häufig auftretenden Inhomogenitäten der Ladungsträgerdichte ortsabhängig. Sie ist daher in der Regel als lokale Materialeigenschaft eines Materials oder als Mittelwert über ein bestimmtes Volumen zu verstehen. Der spezifische Widerstand ρ ist mit der elektrischen Leitfähigkeit σ anhand der Formel $\sigma = 1/\rho$ verknüpft.

Der Leitwert eines Halbleitersensors stellt das Integral über die lokale Leitfähigkeit entlang der elektrischen Feldlinien dar. Neben den lokalen Leitfähigkeiten hängt der Leitwert auch von der Größe und der Elektrodenstruktur des Sensors ab. Der Leitwert eines Sensors kann als $G_{\text{sensor}}(T, c_{\text{O}_2}, c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ bezeichnet werden.

Wird kein Zielgas angeboten, so wird der Leitwert des Sensors als Grundleitwert G_0 bezeichnet. Andere Parameter entsprechen den Umgebungsbedingungen. Die Luftfeuchte beträgt dabei oftmals 0 %, 30 % oder 50 % relative Feuchte (r.F.). Im Folgenden soll der Leitwert bei 0 % relative Feuchte und einem Sauerstoffgehalt von 21 % als Grundleitwert G_0 bezeichnet werden.

$$G_0 = G_{\text{sensor}}(T = \text{const}, c_{\text{O}_2} = \text{const}, c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0)$$

Da die beiden Größen Betriebstemperatur und Sauerstoffkonzentration im Folgenden nicht

variiert werden, kann zur Vereinfachung der Darstellung auf die Angabe der Parameter T und c_{O_2} verzichtet werden.

Die Sensitivität eines Gassensors wird meistens mit dem Quotienten aus dem Leitwert bzw. des Widerstands mit Gas und ohne Gas bezeichnet. Hierbei ist der Quotient oftmals so gewählt, dass der Quotient größer als Eins ist. Die Sensitivität $S_{\text{sensor, CH}_4}$ für ein reduzierendes Gas, hier Methan, berechnet sich aus

$$S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) / G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)$$

Die absolute Leitwertänderung $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ wird aus der Differenz des Leitwerts mit Gas und ohne Gas gebildet:

$$\Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) - G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)$$

Bei Angabe der relativen Leitwertänderung wird die absolute Leitwertänderung durch den Leitwert ohne Gas geteilt.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) &= \Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) / G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) \\ &= \frac{G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})}{G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)} - 1 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Damit ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen den Größen Sensitivität, absolute Leitwertänderung und relative Leitwertänderung.

$$\Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) - 1$$

bzw.

$$\begin{aligned} S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) &= \Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) + 1 \\ &= \frac{\Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})}{G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)} + 1 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Die Größen Sensitivität, absolute Leitwertänderung und relative Leitwertänderung sind jedoch nur für akademische Betrachtungen sinnvoll zu verwenden, da oftmals die benötigten Daten (Leitwertänderung der Einzelgase und Feuchte) messtechnisch nicht zeitgleich zu erfassen sind. Dies macht auch eine Nachkalibrierung des Sensorsignals sehr aufwendig. Daher sollte alleine der Leitwert des Sensors in den auf die Anwendung abgestimmten Konzentrationsbereichen der Ziel- und Störgase eine eindeutige Zuordnung zur Zielgaskonzentration ermöglichen. Allein durch Angabe der relativen Leitwertänderung oder der absoluten Leitwertänderung kann zum Beispiel noch nicht auf die Feuchteabhängigkeit oder auf den Grundleitwert $G_0 = G_{\text{sensor}}(T = \text{const}, c_{\text{O}_2} = \text{const}, c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0)$ geschlossen werden. Hierzu ist $G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)$ notwendig, diese Größe driftet aber zum Einen bis sich ein thermodynamisches Gleichgewichts mit der Umgebung eingestellt hat und zum Anderen durch mögliche Alterungseffekte des Sensors.

A.1. Leitwert G_{sensor}

Der Leitwert eines Halbleitersensors bei Angebot eines Mischgases setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen. Als Modellansatz wird im Folgenden die lineare Superposition von verschiedenen Leitwertbeiträgen angenommen. Der hier angegebene Grundleitwert $G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0)$ ist der Leitwert bei einer Sauerstoffkonzentration von $c_{\text{O}_2} = 21\%$ in der umgebenden Atmosphäre.

Wird nun zusätzlich das Zielgas (am Beispiel von Methan CH_4) angeboten, so ändert sich der Absolutwert des Leitwert um die Größe:

$$\Delta_{\text{CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4}) = G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4}) - G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0)$$

Der Leitwert wird aber auch von der Feuchte beeinflusst. Hierbei wird zwischen den Größen $\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)$ und $\Delta_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ unterschieden. Die absolute Leitwertänderung bei Variation der Feuchte und gleichzeitiger Abwesenheit eines Zielgases wird durch den folgenden Term beschrieben.

$$\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) = G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) - G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0)$$

Der gemessene Leitwert weicht jedoch häufig von der Summe aus Grundleitwert und der obigen Einzelgasleitwertänderungen ab. Die Abweichung, hervorgerufen durch die gleichzeitige Anwesenheit von Feuchte und Zielgas, soll durch den Term $\Delta_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ beschrieben werden.

Der Gesamtleitwert eines Halbleitersensors ergibt sich in diesem Modell aus:

$$G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) + \Delta_{\text{CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4}) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) \quad (\text{A.3})$$

Daraus folgt

$$G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) = G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) \quad (\text{A.4})$$

Dieser Zusammenhang ist grafisch in den Abbildungen A.1 und A.2 dargestellt.

Der Sensor zeigt daher

- keine Feuchtesensitivität $G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) = G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0)$, wenn $\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) = 0$
- keine Feuchtequerempfindlichkeit $G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4})$, wenn $\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = 0$, d.h. wenn $\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) = -\Delta_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$, Speziell: $\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) = \Delta_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = 0$
Letzteres beschreibt den Idealfall eines Sensors, der in keiner Weise von der Feuchte beeinflusst wird.

A. Superpositionsmodell des Leitwerts mit Mischterm

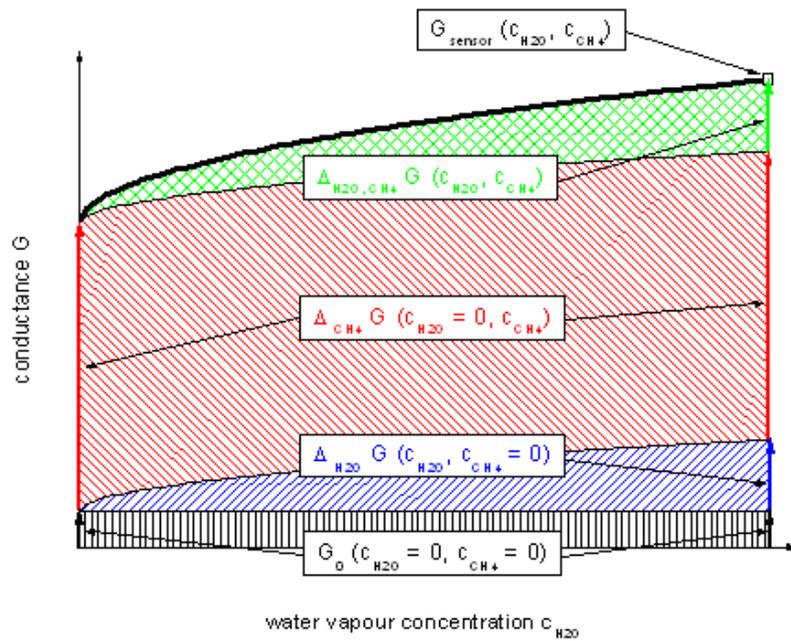


Abbildung A.1.: Schematische Darstellung der einzelnen Terme des Gesamtleitwerts. Persönliche Mitteilung M. Lämmer.

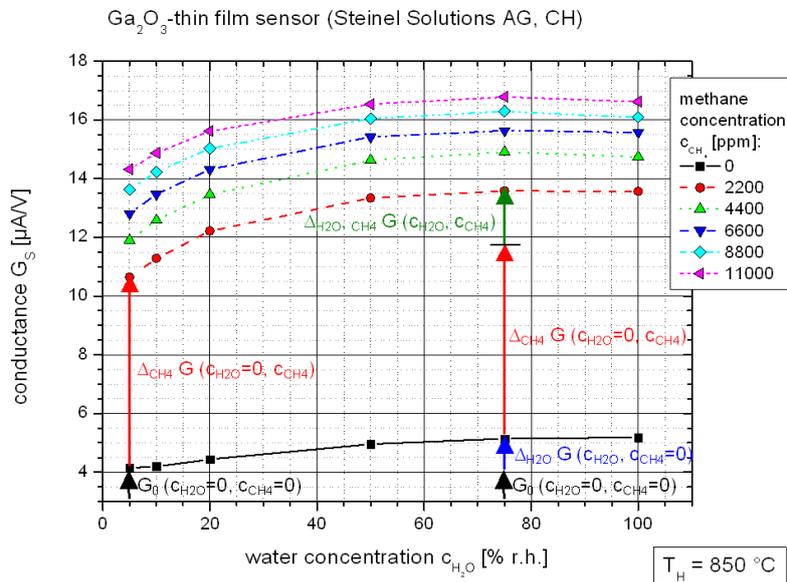


Abbildung A.2.: Leitwert G_s des Ga_2O_3 -Dünnschicht-Sensors gemessen in Abhängigkeit der Feuchte. Die angebotenen Methankonzentrationen liegen zwischen 0 und 11000 ppm, die Arbeitstemperatur bei 850 °C . Persönliche Mitteilung M. Lämmer.

Bei der Darstellung wird die Näherung $\Delta_{CH_4} G(c_{H_2O}=5 \text{ r.F.}, c_{CH_4}) \approx \Delta_{CH_4} G(c_{H_2O}=0 \text{ r.F.}, c_{CH_4})$ angenommen.

A.2. Absolute Leitwertänderung $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G$

Absolute Leitwertänderung $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G$ durch Methanangebot bei verschiedenen relativen Feuchten:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) &= G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) - G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) \quad (\text{A.5}) \\ &= \Delta_{\text{CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4}) + \Delta_{\text{H}_2\text{O, CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) \end{aligned}$$

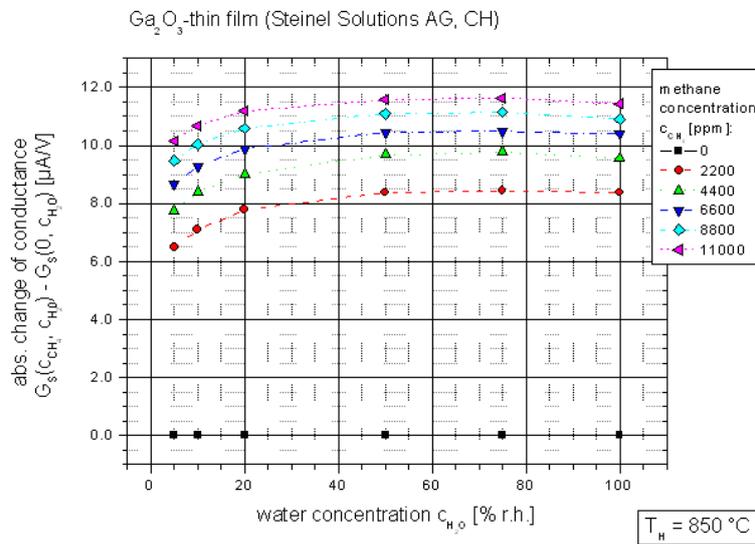


Abbildung A.3.: Absolute Leitwertänderung $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G$ des Sensors Ga₂O₃-Dünnschicht gemessen in Abhängigkeit der Feuchte. Persönliche Mitteilung M. Lämmer. Die angebotenen Methankonzentrationen liegen zwischen 0 und 11000 ppm, die Arbeitstemperatur bei 850 °C.

A.3. Relative Leitwertänderung $\Delta_{\text{rel, CH}_4} G$

Relative Leitwertänderung $\Delta_{\text{rel, CH}_4} G$ durch Methanangebot bei verschiedenen relativen Feuchten :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) &= \frac{G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) - G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)}{G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)} \\ &= \frac{G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})}{G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)} - 1 \end{aligned}$$

Mit den Gleichungen A.3 und A.4 folgt:

$$\Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = \frac{\Delta_{\text{CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4}) + \Delta_{\text{H}_2\text{O, CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})}{G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)}$$

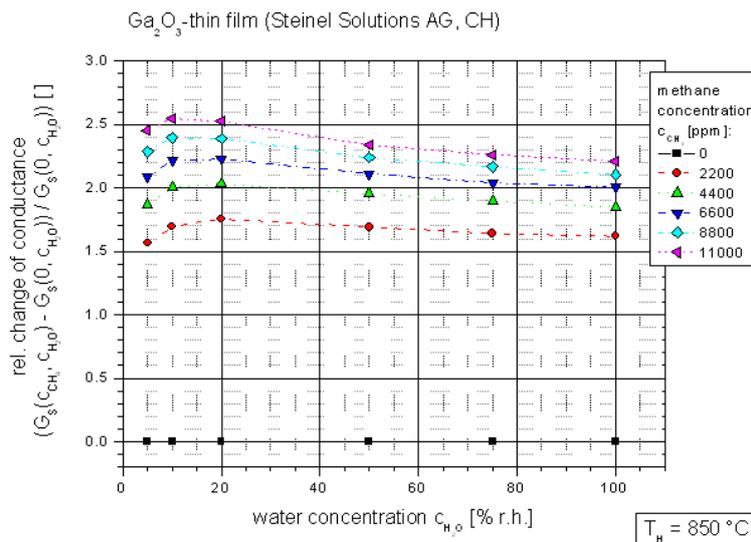


Abbildung A.4.: Relative Leitwertänderung $\Delta_{\text{rel, CH}_4} G$ des Sensors Ga_2O_3 -Dünnschicht gemessen in Abhängigkeit der Feuchte. Persönliche Mitteilung M. Lämmer. Die angebotenen Methan-konzentrationen liegen zwischen 0 und 11000 ppm, die Arbeitstemperatur bei 850 °C.

A.4. Sensitivität $S_{\text{sensor, CH}_4}$

Methan-Sensitivität $S_{\text{sensor, CH}_4}$ bei verschiedenen relativen Feuchten:

$$S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) / G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)$$

Mit den Gleichungen A.3 und A.4 folgt:

$$S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = 1 + \frac{\Delta_{\text{CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4}) + \Delta_{\text{H}_2\text{O, CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})}{G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)}$$

A.5. Vergleichbarkeit von $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G$, $\Delta_{\text{rel, CH}_4} G$ und $S_{\text{sensor, CH}_4}$ sowie $\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G$

Es folgt aus Gleichung A.1 und A.4:

$$\Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = \frac{\Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})}{G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)} \quad (\text{A.6})$$

Da $G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0)$ bei konstanter Temperatur und Sauerstoffkonzentration ebenfalls als konstant angenommen werden kann, ist

$$\Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) \sim \Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$$

wenn $\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) = 0$, d.h. keine Feuchtesensitivität oder

$\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) \ll G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0)$, d.h. geringe Feuchtesensitivität besteht.

Ist jedoch $\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)$ positiv (negativ) und nicht vernachlässigbar gegenüber der absoluten Leitwertänderung durch das Zielgas, nimmt $\Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ stark mit der Feuchte ab (zu). Und da $S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = \Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) + 1$ (Gl. A.2) gilt, zeigt die Sensitivität ein ähnliches Verhalten wie die relative Leitwertänderung.

Folgerung:

Der reine Feuchteinfluss als steigendes Leitwertsignal (bei Zunahme der Feuchte) hat ein Absinken der Sensitivität (bei Zunahme der Feuchte) zur Folge. Dies steht im Einklang mit Messungen an Zinndioxid (Sensoren "Wasser", "ESL" und "Sol-Gel") bei Gasangebot von Kohlenmonoxid. Bei Sensoren mit Titandioxid (Sensor "T00") ist ein Abfall des Leitwertsignal bei Zunahme der Feuchte zu erkennen ($\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)$ ist negativ). Dies führt erwartungsgemäß zum Anstieg der Sensitivität bei Zunahme der Feuchte bei gleichzeitigem Gasangebot von Wasserstoff ($S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ ist positiv, d.h. c.) Anstieg). Siehe hierzu Tabellen "Messwerte" 5.5 und 5.7 in Kapitel 5.6.

Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung A.5 dargestellt, wobei in diesem Fall

$\Delta_{\text{H}_2\text{O, CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = 0$ angenommen ist.

Da $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = \Delta_{\text{CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4}) + \Delta_{\text{H}_2\text{O, CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ (Gl. A.5) gilt, würde in diesem Fall $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ einen konstanten Wert liefern, der $\Delta_{\text{CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4})$ entspricht.

A.6. Zahlenbeispiel

Für 50 % relative Feuchte und 2200 ppm Methan:

Abb. A.3: $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 50, c_{\text{CH}_4} = 2200) \approx 8,4$

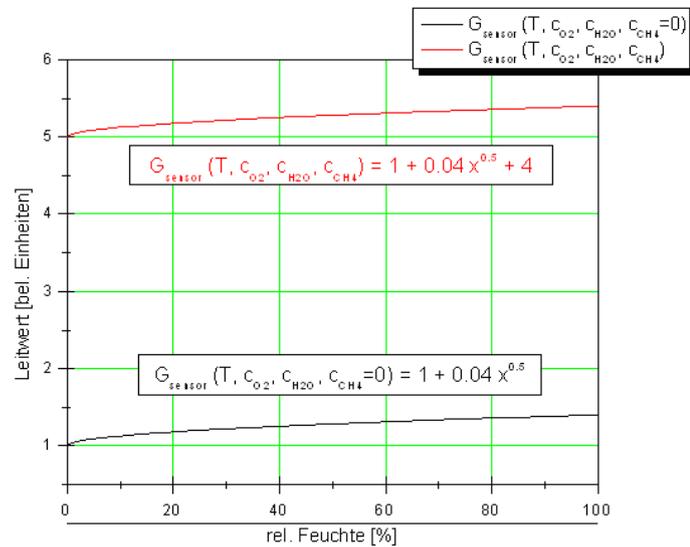
Abb. A.4: $\Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 50, c_{\text{CH}_4} = 2200) \approx 1,7$

Es gilt $S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = \Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) + 1$ (Gl. A.2),

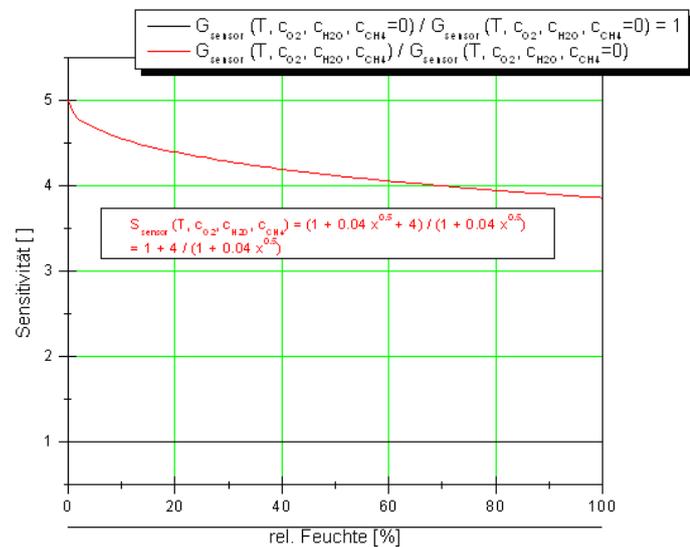
demnach ist $S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 50, c_{\text{CH}_4} = 2200) \approx 2,7$.

Es gilt $\Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = \frac{\Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})}{G_0(c_{\text{H}_2\text{O}}=0, c_{\text{CH}_4}=0) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}=0)}$ (Gl. A.6).

A. Superpositionsmodell des Leitwerts mit Mischterm



(a)



(b)

Abbildung A.5.: Simulation des Leitwerts $G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ (a) und der Sensitivität $S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ (b) unter der Annahme, dass $\Delta_{\text{H}_2\text{O, CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = 0$ gilt. Persönliche Mitteilung M. Lämmer.

Demnach ist

$$\Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 50, c_{\text{CH}_4} = 2200) = \frac{8,4}{G_0(c_{\text{H}_2\text{O}}=0, c_{\text{CH}_4}=0) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}=50, c_{\text{CH}_4}=0)} \approx 1,7, \text{ d.h.}$$

$$G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}} = 50, c_{\text{CH}_4} = 0) \approx 8,4/1,7 \approx 4,9.$$

In Abbildung A.2 ist $G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0) \approx 4,1$. Daraus ergibt sich der Wert $\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}} = 50, c_{\text{CH}_4} = 0) \approx 4,9 - 4,1 \approx 0,8$.

Zusammenfassend lassen sich folgende Werte

- Ablesen

Absolute Leitwertänderung $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 50, c_{\text{CH}_4} = 2200) \approx 8,4$

Relative Leitwertänderung $\Delta_{\text{rel, CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 50, c_{\text{CH}_4} = 2200) \approx 1,7$

Grundleitwert $G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0) \approx 4,1$

- Berechnen

Sensitivität $S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 50, c_{\text{CH}_4} = 2200) \approx 2,7$

Absolute Leitwertänderung bei Feuchte-Variation $\Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}} = 50, c_{\text{CH}_4} = 0) \approx 0,8$

A.7. Berechnung der Sensitivität

Berechnung der Sensitivität des Mischgases aus den Einzelgas-Sensitivitäten im Fall der linearen Superposition der Leitwerte ohne Wechselwirkung der Gase mit der Feuchte:

Mit den Gleichungen A.2, A.3, A.4 und ohne Wechselwirkung der Gase mit der Feuchte, d.h. $\Delta_{\text{H}_2\text{O, CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = 0$, gilt:

$$S_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = 1 + \frac{\Delta_{\text{CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4})}{G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)}$$

Da $G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4}) = G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0) + \Delta_{\text{CH}_4} G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4})$ und $G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) = G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0) + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)$ folgt:

$$S_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = 1 + \frac{G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4})}{G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)} - \frac{G_0(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0)}{G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)}$$

Da $S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4}) = G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4})/G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0)$ und $S_{\text{sensor, H}_2\text{O}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0) = G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)/G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4} = 0)$ folgt:

$$S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = 1 + \frac{S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4})}{S_{\text{sensor, H}_2\text{O}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)} - \frac{1}{S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)}$$

Demnach ergibt sich für die Sensitivität im Fall, dass die Wechselwirkung der Gase mit der Feuchte vernachlässigbar ist:

$$S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = 1 + \frac{S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}} = 0, c_{\text{CH}_4}) - 1}{S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4} = 0)}$$

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Modellhafte Darstellung eines Strompfades, der sich innerhalb der Schicht bildet, er führt über die leitenden Körner.	12
1.2.	REM-Aufnahme einer Probe aus SnO ₂ und SiO ₂ . Sie zeigt ein großes SiO ₂ -Korn, das von kleinen SnO ₂ -Körnern ummantelt ist (a). Es sind in (b) kleine SnO ₂ -Körner zu erkennen, die eine Oberfläche bilden (2D-Struktur). Vergrößerung: (a) ×10.030, (b) ×50.770	14
1.3.	REM-Aufnahme einer Probe aus WO ₃ und Al ₂ O ₃ . Es sind in (a) Ansammlungen von WO ₃ - und Al ₂ O ₃ -Körnern zu sehen (3D-Struktur). In (b) wird ein großes Al ₂ O ₃ -Korn gezeigt. Vergrößerung: (a) ×10.000, (b) ×30.000	14
2.1.	Schematische Darstellung eines Gassenors. Links: Querschnitt; rechts: Draufsicht.	19
2.2.	Bandverbiegung durch Oberflächenzustände am Beispiel eines n-Halbleiters (aus: [Mad89]). Die Fermienergie wird mit E_F und das Valenzband mit E_V (valence band) bezeichnet. Die Bandverbiegung ist entlang der x-Achse in Richtung des Kristallvolumens (bulk) gezeichnet. Elektronen aus dem Leitungsband (E_C : conduction band) werden von den Oberflächenzuständen mit dem Potenzial qV_S eingefangen. Dies führt zu einer negativ geladenen Oberfläche mit positiven geladenen Gegenionen (Donatoren) nahe der Oberfläche; eine so genannte Doppelschicht mit einer Verarmungsrandschicht (depletion layer, Dicke x_0) entsteht. . . .	21
2.3.	Schematische Darstellung von Korngrenzen (siehe Doppel-Schottky-Kontakt in Abbildung 2.4c). W_C beschreibt das Leitungsband (conductance band), W_V das Valenzband und W_F die Fermienergie. Im Gleichgewichtszustand ist der Bereich am Korn-Korn-Übergang an Elektronen verarmt, die Verarmungsrandschicht besitzt die Dicke d . Die Dichte der lokal gefangenen Elektronen an der Korngrenze n_{t0} erzeugt eine symmetrische elektrostatische Energiebarriere der Höhe ϕ_{B0} (aus: [Koh03]).	26
2.4.	Schematische Darstellung von verschiedenen Partikel-Versinterungen (aus: [Ulr03]). a) offener Kanal, b) geschlossener Kanal, c) Doppel-Schottky-Kontakt (Abb. 2.3)	27

2.5.	Die schematische Abbildung zeigt ein an der Oberfläche negativ geladenes Metall in einer Flüssigkeit (aus: [But03]). Die direkt an der Oberfläche gebundenen Ionen bilden die innere Helmholtz-Schicht (IHP). Die hydratisierten Wassermoleküle verbleiben in einem Abstand δ von der Oberfläche und können nicht frei rotieren, sie bilden die äußere Helmholtz-Schicht (OHP). Noch weiter von der Oberfläche entfernt beginnt die diffuse Schicht, hier können sich die Ionen bewegen und unterliegen der Poisson-Boltzmann-Statistik.	37
2.6.	Schematische Darstellung (nach [Kal00]) der elektrischen Grenzschicht zwischen Metalloxid und einer neutralen wässrigen Elektrolytlösung. Nähere Erläuterung zum Schema findet sich in diesem Abschnitt.	38
2.7.	Bei Variation des pH-Wertes ändert sich die Oberflächenladung, dies führt zu einer Destabilisierung des kolloidalen Systems am Ladungsnullpunkt ($ \sigma_0 = 0$). Es kommt zu einer Flockung. Das System ist als Gel am stabilsten. Thorinho et al. [Tou02] zeigen zwei Proben A (●) und B (○).	41
2.8.	a) Schematische Darstellung (nach: [Isr92]) der Struktur einer Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Oberflächen (Wänden). Die Dichte der Moleküle der Flüssigkeit $\rho_s(D)$ im direkten Kontakt mit der Oberfläche oszilliert in Abhängigkeit des Abstandes der Wände D . Die Moleküle mit einem Moleküldurchmesser σ im dünnen Film direkt an der Oberfläche können frei mit denen im Innern der Flüssigkeit wechselwirken. b) Beim Annähern der Wände wird der Solvatationsdruck P überwunden und die periodische Solvatationskraft entsteht.	42
2.9.	Bindungsarten eines Polymers an eine Oberfläche mit den Ladungsdichten für den Fall a) bis c) (aus: [Isr92]). a) Polymer in Lösung; b) chemisorbiertes Copolymer, am Ende verankert (end-grafted); c) physisorbiertes Homo-Polymer; d) Adsorption bei niedriger Oberflächenbedeckung, ohne Überlappung mit den nächsten Nachbarn; e) Adsorption bei hoher Bedeckung (brush); f) Brückenbildung	43
2.10.	Untersuchung der Gruppe Lai et al. (aus: [Lai03, Fig. 3 (a)]). Die Korngröße nimmt mit der Tempertemperatur zunächst stark zu und geht dann in die Sättigung.	46
2.11.	Entwicklung der Korngröße als eine Funktion der Tempertemperatur, gemessen in TEM-Aufnahmen. Die ausgefüllten Rauten stehen für das Pulver, das nach dem Tempern gemahlen wurde und die offenen Kreise für Proben, die vor und nach dem Tempern gemahlen wurden (aus: [Dié00a]). Die Korngröße wächst mit zunehmender Tempertemperatur. Die Probe, die nur nach dem Tempern gemahlen wurde (NG, G(2h)), zeigt bei hohen Temperaturen einen größeren Korndurchmesser.	47
3.1.	Dispermat LC der Firma VMA-Getzmann GmbH (a); in (b) ist das optimale Fließverhalten der Paste - der "Doughnut-Effekt" - dargestellt (aus: [VMA]). . . .	59
3.2.	Aufbauprinzip des Dispermats LC der Firma VMA-Getzmann GmbH (aus: [VMA])	63
3.3.	Präparierter UST-Sensor, 3D-Aufnahme mit einem Lichtmikroskop von Vision Engineering (Typ VS7)	65
3.4.	Heraeus-Substrat SP770; (a) und (b) nach: [Her04]	66
3.5.	Temperaturverlauf während des Temperns der Schichten	67

3.6.	Schematische Darstellung der Gasmischanlage (aus: [Die00b])	69
3.7.	Konduktometrische und potenziometrische Titrationsen von Latex-Partikeln, die in wässriger Lösung dispergiert sind (aus: [But03]).	71
4.1.	Aufnahme mit einer digitalen Kamera während des Druckens: (a) von der zu dünnen Paste (1:0,8), die Paste verläuft auf dem Sieb und tropft von der Rakel herunter; (b) von der Paste mit einer optimalen Viskosität (1:1), die Paste verläuft nicht.	78
4.2.	Zusammenhang zwischen Temperatur und Heizspannung am Heraeus-Substrat SPG770. Methode: Bei angelegter Heizspannung am Leersubstrat wird der Widerstand des Pt1000B gemessen und auf Basis der Kennlinie des Pt1000B auf die Temperatur umgerechnet. Darstellung von Mehrfach-Messungen und linearem Fit.	79
4.3.	Perthometermessung eines Leersubstrats SP770. Es zeigt die Messung (a) in Pfeilrichtung (b) über die Goldelektroden an Pin 1 und Pin 5. Das Höhenprofil von Pin 1 ist mit dem von Pin 6 in (b) identisch (Abb. 3.4a). Die x- und y-Richtung ist jeweils in μm angegeben. Die Elektroden sowie die Glas-Isolierung sind ca. 20 μm hoch. Zur Messung des Sensorsignals werden Pin 1 und Pin 6 verwendet, dies entspricht dem Bereich des Kreises (b).	81
4.4.	REM-Aufnahme eines Substrats SP770 mit Ausschnitt der Goldoberfläche, auf der sich SnO_2 -Körner abgelagert haben. Vergrößerung: $\times 10.000$	81
4.5.	Sensoren gedruckt mit Paste "ESL" ohne Glas. Links ist der Grundwiderstand vor 5 ppm CO und rechts die Sensitivität auf 5 ppm CO eingetragen (relative Feuchte 4 %; Heizspannung 14 V (entspricht 450 °C)).	83
4.6.	Abhängigkeit des Grundwiderstands bei verschiedenen Anteilen von Aluminiumoxid. Es sind jeweils auf drei bzw. vier UST-Substrate die Suspensionen mit bestimmten Anteilen (SnO_2 zu Al_2O_3 von 1:0; 1:0, 25; 1:0, 5 und 1:1) aufgeträufelt.	84
4.7.	Gasmischprogramm: Zeitlicher Verlauf der Konzentration von CO (oben, Skala links), relativer Feuchte (oben, Skala rechts), Heizspannung (mitte, Skala rechts) sowie Widerstand am Pt1000 (mitte, links) und Widerstand der Sensoren (unten). Zu Beginn werden die Sensoren bei hoher Heizspannung und relativer Feuchte ausgeheizt. Die relative Feuchte wird zwischen 4 % und 64 % variiert, bei diesen werden jeweils zweimal für 10 Minuten 5 ppm CO angeboten. Die Heizspannung liegt bei 0 V, 10 V, 14 V, 15 V, 16 V; Dementsprechend verändert sich das Signal des Pt1000. Es sind die Widerstände der Sensoren "ESL", D65 bis D67, aufgetragen.	85
4.8.	Abhängigkeit des Grundwiderstands vor 5 ppm CO (a) und der Sensitivität auf 5 ppm CO (b) der Sensoren "Wasser" von der Arbeitstemperatur bei 4 % relativer Feuchte.	86
4.9.	Abhängigkeit des Grundwiderstands vor 5 ppm CO (a) und der Sensitivität auf 5 ppm CO (b) der Sensoren "Wasser" von der Arbeitstemperatur bei 64 % relativer Feuchte.	87

4.10. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor 5 ppm CO (links) und der Sensitivität auf 5 ppm CO (rechts) der Sensoren "Sol-Gel" bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 4 % relativer Feuchte (a) bzw. 64 % relativer Feuchte (b).	89
4.11. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm CO (a) und der Sensitivität auf CO (0, 5 ppm bis 10 ppm) (b) der Sensoren "Sol-Gel" bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 4 % (oben) bzw. bei 64 % (unten) relativer Feuchte.	91
4.12. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm CO (a) und der Sensitivität auf CO (10 ppm, 15 ppm und 20 ppm) (b) der Sensoren "T04" und "T44" bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 5 % bzw. 50 % relativer Feuchte. Der Sensor "T04ba" ist mit einer Aufträufelmenge von 3 µl und die Sensoren "T04ca" und "T44ca" mit 6 µl präpariert worden.	92
4.13. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm CO (a) und der Sensitivität auf CO (0, 5 ppm bis 500 ppm) (b) der Sensoren "T04" und "T44" bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 50 % relativer Feuchte. Die Sensoren sind mit einer Aufträufelmenge von 3 µl, 6 µl, 9 µl und zweimal 9 µl präpariert.	93
4.14. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm CO (a) und der Sensitivität auf CO (0, 5 ppm bis 20 ppm) (b) der UST-Sensoren (UST10MU, 1330, 2330, 5330, W330; Messungen M1 bis M5) bei einer Arbeitstemperatur von 290 °C und bei 4 % relativer Feuchte.	94
4.15. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm CO (a) und der Sensitivität auf CO (0, 5 ppm bis 20 ppm) (b) der UST-Sensoren (UST10MU, 1330, 2330, 5330, W330; Messungen M1 bis M5) bei einer Arbeitstemperatur von 290 °C und bei 64 % relativer Feuchte.	95
4.16. Messverlauf der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei Angebot von 1 ppm bis 500 ppm Wasserstoff. Das Gas wird nach einer Einlaufphase von 60 Minuten angeboten. Die Gasangebote sowie die Pausen dazwischen sind jeweils 10 Minuten lang. Die Arbeitstemperatur beträgt 400 °C.	96
4.17. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm H ₂ (a) und der Sensitivität auf Wasserstoff (1 ppm bis 1000 ppm) (b) der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 5 % rel. Feuchte. Die rel. Überhöhung der Messpunkte bei 10 ppm im Vgl. zu 50 ppm könnte auf einen Gasflaschenwechsel zurückzuführen sein.	98
4.18. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm H ₂ (a) und der Sensitivität auf Wasserstoff (1 ppm bis 1000 ppm) (b) der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 50 % rel. Feuchte. Die rel. Überhöhung der Messpunkte bei 10 ppm im Vgl. zu 50 ppm könnte auf einen Gasflaschenwechsel zurückzuführen sein.	99
4.19. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm H ₂ (a) und der Sensitivität auf Wasserstoff (1 ppm bis 500 ppm) (b) der Sensoren ("T00", "T04", "T44") bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 95 % rel. Feuchte. Die rel. Überhöhung der Messpunkte bei 10 ppm im Vgl. zu 50 ppm könnte auf einen Gasflaschenwechsel zurückzuführen sein.	100

4.20. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils 500 ppm H ₂ (a) und der Sensitivität auf Wasserstoff (500 ppm) (b) der Sensoren (“T00”, “T04”, “T44”) bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 5 %, 50 %, 95 % relativer Feuchte.	101
4.21. Abhängigkeit der T90-Zeit der Sensoren (“T00”, “T04”, “T44”) bei Wasserstoff (100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm). Die Arbeitstemperatur beträgt 400 °C und die relative Feuchte 5 % (a), 50 % (b), 95 % (c). Die Balken stehen für den Bereich, in dem die Messwerte liegen.	102
4.22. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm C ₂ H ₅ OH (a) und der Sensitivität auf Ethanol (1 ppm bis 100 ppm) (b) der Sensoren (“T00”, “T04”, “T44”) bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 5 % relativer Feuchte.	103
4.23. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm C ₂ H ₅ OH (a) und der Sensitivität auf Ethanol (1 ppm bis 100 ppm) (b) der Sensoren (“T00”, “T04”, “T44”) bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 50 % relativer Feuchte.	104
4.24. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils x ppm C ₂ H ₅ OH (a) und der Sensitivität auf Ethanol (1 ppm bis 50 ppm) (b) der Sensoren (“T00”, “T04”, “T44”) bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 95 % relativer Feuchte.	105
4.25. Abhängigkeit des Grundwiderstands vor jeweils 50 ppm C ₂ H ₅ OH (a) und der Sensitivität auf Ethanol (50 ppm) (b) der Sensoren (“T00”, “T04”, “T44”) bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C und bei 5 %, 50 %, 95 % relativer Feuchte.	106
4.26. Abhängigkeit der T90-Zeit der Sensoren (“T00”, “T04”, “T44”) bei Ethanol (10 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm). Die Arbeitstemperatur beträgt 400 °C und die relative Feuchte 5 % (a), 50 % (b), 95 % (c). Die Balken stehen für den Bereich, in dem die Messwerte liegen.	107
4.27. Aufnahme mit einer digitalen Kamera eines bedruckten Heraeus-Sensors SP770. Zur Sensormessung werden Pin 1 und Pin 6 verwendet, dies entspricht dem Bereich des Kreises in Abbildung 4.3b und in dieser Abbildung dem Bereich an der oberen Kante, dort ist die gedruckte Schicht reproduzierbar.	109
4.28. REM-Aufnahmen der getrockneten Proben “Wasser”. Die gemahlene Probe zeigt eine homogenere und glattere Schicht als die ungemahlene Probe. Vergrößerung: (a) ×5.000, (b) ×5.000	110
4.29. REM-Aufnahme der getrockneten und gemahlene Probe “ESL”. Die Schicht der gemahlene Probe “ESL” ist homogener, glatter und hat weniger große Poren als die gemahlene Probe “Wasser” in Abbildung 4.28b. Vergrößerung: ×5.000	111
4.30. REM-Aufnahmen der Probe “Alu”. Es sind 3D-Mischungen zu sehen. Vergrößerung: (a) ×5.000, (b) ×5.000.	112
4.31. REM-Aufnahme der Probe “Alu” mit SnO ₂ : Al ₂ O ₃ von 1:0,25. Kleine Körner (10 nm bis 20 nm) haben sich auf dem Trägergerüst angelagert. Vergrößerung: ×50.000	112
4.32. REM-Aufnahme des Sensors UST10MU. Die Morphologie ist ähnlich zu der in Abbildung 1.2 gezeigten. Vergrößerung:×5.000	113
4.33. REM-Aufnahme des Sensors UST10MU. Es sind Ansammlungen (ca. 3 μm Durchmesser) zu erkennen, deren Oberfläche von 50 nm großen Körnern bedeckt sind. Vergrößerung: ×10.000	113

4.34. REM-Aufnahme des Sensors UST2330. Es sind Ansammlungen (ca. $5\mu\text{m}$ Durchmesser) zu erkennen, deren Oberfläche von 15 nm großen Körnern bedeckt sind. Vergrößerung: $\times 10.000$	114
4.35. REM-Aufnahmen des Sensors UST5330. Sie zeigen eine 3D-Mischung von Körnern. Vergrößerung: (a) $\times 10.000$, (b) $\times 10.000$	114
4.36. TEM-Aufnahmen. Die bei 45°C getrocknete (a) Sol-Gel-Probe besitzt ca. 2 nm bis 3 nm große Körner und die bei 450°C getemperte (b, c) Sol-Gel-Probe Korndurchmesser von $7\text{ nm} \pm 1\text{ nm}$. Vergrößerung: (a) $\times 81.000$, (b) $\times 81.000$, (c) $\times 150.000$	116
4.37. Vergleich der Korngrößen der Proben "Wasser" (a) und "Sol-Gel" (b), beide sind getempert. Die Maße der Bilder sind so gewählt, dass beide die gleiche Skala besitzen. Die mittlere Korngröße der Probe "Wasser" liegt bei ca. 70 nm und variiert zwischen 15 nm und 360 nm . Die Korngröße der Probe "Sol-Gel" liegt bei $(7 \pm 1)\text{ nm}$. Vergrößerung: (a) $\times 50.000$, (b) $\times 10.500$	117
4.38. TEM-Aufnahmen von Kern-Schale-Strukturen, Probe "T44". Vergrößerung: (a) $\times 210.000$, (b) $\times 210.000$	118
4.39. TEM-Aufnahmen der Proben "T00", "T04" und "T44". Vergrößerung: (a) $\times 35.000$, (b) $\times 35.000$, (c) $\times 35.000$	119
4.40. Partikelgrößenverteilung der Proben "T00", "T04" und "T44"	120
4.41. Vergleich der im Stahlbecher-Becher (a) und im Zirkonoxid-Becher (b) gemahlene Proben mittels EDX-Messresultaten. Zum schnelleren Vergleich sind die Skalierungen bei beiden Bechern gleich gewählt.	121
4.42. XRD-Spektrum der Probe "Wasser, 0 min gemahlen, getrocknet"	124
4.43. XRD-Spektrum der Probe "Wasser, 150 min gemahlen, getrocknet"	124
4.44. Auger-Elektronen-Spektrum der getemperten Proben aus Sol-Gel-Pulver und $5\text{ wt}\%$ SiO_2 (cab-o-sil)	125
4.45. Aus der Stickstoff-Physisorption wird die Isotherme (a) bestimmt, sie zeigt eine Porosität des getemperten Sol-Gel-Pulvers. Die Porendurchmesser lassen sich nach der BJH-Methode berechnen, die Verteilung der Durchmesser ist für das getemperte Sol-Gel-Pulver in (b) gezeigt.	126
4.46. Titration der Sol-Gel-Probe. Ein Sol-Gel aus Zinndioxid wird analog der Ausgangslösung für die "Sol-Gel"-Sensoren hergestellt. Für die Titration wird Ammoniumhydroxid-Lösung (NH_4OH) und Salzsäure (HCl) langsam hinzugegeben und der pH-Wert gemessen. Am Wendepunkt ($\text{pH}_{\text{WP}} = 5,0 \pm 0,1$) ist das Sol-Gel am wenigsten stabil.	128
4.47. Lichtmikroskop-Aufnahme des Sensors "T00ab", Draufsicht; der schwarze Balken entspricht jeweils $25\mu\text{m}$. Die Interdigital-Struktur (IDS) ist als jeweils breiter, heller Querstreifen zu erkennen. Die sensitive Schicht ist als dünne hellgraue poröse Bedeckung auf der IDS zu sehen.	128
4.48. Lichtmikroskop-Aufnahme des Sensors "T44ab", Querschnitt; Angaben der verschiedenen Dicken der sensitiven Schicht. Vergrößerung: $\times 50$	129

5.1.	Schematische Darstellung (aus: [Hun92]) zum Partikelwachstum von TiO_2 , SiO_2 und TiO_2 - SiO_2 -Strukturen	136
5.2.	TEM-Aufnahme (aus: [Hun92]) von TiO_2 ummantelt mit SiO_2 mit einem Konzentrationsverhältnis Si zu Ti von 1, 0.	136
5.3.	Schematische Darstellung der Radien r_i des Kerns (Oxid1) und der Hülle (Oxid2). 137	
5.4.	TEM-Aufnahme des Beispiels 1, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mit $m_2/m_1 = 0,28$ (aus: EP 1321432 A2 [Degc])	139
5.5.	Vereinfachte Darstellung der Eindringtiefe des Strahls bei EDX-Messungen. Der Strahl ist durch Pfeile dargestellt. Dessen Eindringtiefe in das Korn ist proportional zur Pfeillänge, die wiederum maßstabsgerecht zur Korngröße gezeichnet ist. Die Eindringtiefe d des Strahls berechnet für die Elemente Sn und Si variiert je nach Dichte des Materials.	141
5.6.	a) Modellhafte Darstellung eines Strompfades, der sich innerhalb der Schicht bildet, er führt über die leitenden Körner; b) Perkolationschwelle in Abhängigkeit der Konzentration des Gasangebots.	145
A.1.	Schematische Darstellung der einzelnen Terme des Gesamtleitwerts. Persönliche Mitteilung M. Lämmer.	174
A.2.	Leitwert G_s des Ga_2O_3 -Dünnschicht-Sensors gemessen in Abhängigkeit der Feuchte. Die angebotenen Methankonzentrationen liegen zwischen 0 und 11000 ppm, die Arbeitstemperatur bei 850°C . Persönliche Mitteilung M. Lämmer. Bei der Darstellung wird die Näherung $\Delta_{\text{CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}=5 \text{ r.F.}, c_{\text{CH}_4}) \approx \Delta_{\text{CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}=0 \text{ r.F.}, c_{\text{CH}_4})$ angenommen.	174
A.3.	Absolute Leitwertänderung $\Delta_{\text{abs, CH}_4} G$ des Sensors Ga_2O_3 -Dünnschicht gemessen in Abhängigkeit der Feuchte. Persönliche Mitteilung M. Lämmer. Die angebotenen Methankonzentrationen liegen zwischen 0 und 11000 ppm, die Arbeitstemperatur bei 850°C	175
A.4.	Relative Leitwertänderung $\Delta_{\text{rel, CH}_4} G$ des Sensors Ga_2O_3 -Dünnschicht gemessen in Abhängigkeit der Feuchte. Persönliche Mitteilung M. Lämmer. Die angebotenen Methankonzentrationen liegen zwischen 0 und 11000 ppm, die Arbeitstemperatur bei 850°C	176
A.5.	Simulation des Leitwerts $G_{\text{sensor}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ (a) und der Sensitivität $S_{\text{sensor, CH}_4}(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4})$ (b) unter der Annahme, dass $\Delta_{\text{H}_2\text{O, CH}_4} G(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{CH}_4}) = 0$ gilt. Persönliche Mitteilung M. Lämmer.	178

Tabellenverzeichnis

2.1. Auswirkungen des Temperns auf die Korngröße (5M-Proben) (aus: [Cir99])	47
3.1. Zusammensetzungen der Pasten “Wasser”, “ESL” und “Alu”	61
4.1. Kern-Schale-Strukturen	115
4.2. Angabe der Elemente aus dem EDX-Spektrum in Atomprozent (eine Auswahl) .	122
4.3. Schichtdicken der Sensoren aus TiO_2 und $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. Es werden die gemittel- ten Schichtdicken zwischen den Elektroden d_{zE} und oberhalb der Elektroden d_{oE} angegeben. Falls nicht anders angegeben, beziehen sich die Schichtdicken auf die Mitte der Sensoroberfläche.	130
5.1. Herstellung der Sensoren	149
5.2. Messverlauf im Gasmischer, Teil I	150
5.3. Messverlauf im Gasmischer, Teil II	151
5.4. Legende zu a.) bis c.) in den Tabellen 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11.	152
5.5. Messwerte, Teil I	153
5.6. Messwerte, Teil II	154
5.7. Messwerte, Teil III	155
5.8. Messwerte zu einer Auswahl der oben genannten Sensoren, Teil I	156
5.9. Messwerte zu einer Auswahl der oben genannten Sensoren, Teil II	157
5.10. Modelle, Teil I	158
5.11. Modelle, Teil II	159

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl, der diese Arbeit ermöglichte und mich bei der Durchführung dieser Arbeit durch wertvolle Hinweise und Diskussionen unterstützte und damit zur erfolgreichen Fertigstellung dieser Arbeit beitrug.

Ein großer Dank geht an die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), insbesondere an meinen Betreuer Herrn Dr. J. Lay, nicht nur für die finanzielle, sondern auch für die ideelle Unterstützung während meiner Zeit als Doktorandin. Es wurde mir nicht nur die Möglichkeit für einen Forschungsaufenthalt in Dänemark gegeben, sondern ich konnte an beeindruckenden und motivierenden Veranstaltungen wie der Nobelpreisträgertagung in Lindau oder der Sommerakademie mit dem Thema "Bionik und Nachhaltigkeit - Lernen von der Natur" oder der Umweltpreisverleihung teilnehmen.

Herrn K. Ullrich möchte ich stellvertretend für die Firma Heraeus Sensor Technology GmbH für die zahlreichen herzlichen Telefonate und Besuche in Kleinostheim danken. Mit seiner Hilfe konnte ich die Siebdrucktechnik ohne zeitaufwendiges Bonden auf geeignete Substrate umsetzen.

Herrn R. Zeheter und Herrn R. Weber von der Koenen GmbH möchte ich für die stetige Unterstützung bei der Auswahl des Siebs und die Rakel danken sowie für die Möglichkeit eines Treffens auf der Productronica in München, denn das zu bedruckende Substrat in den Händen zu halten ist und bleibt besser als Beschreibungen mit Fotos.

Herrn R. Vormberg von der Firma Applied Technology Aerosil, Degussa AG, danke ich für die große Unterstützung und wertvollen Diskussionen sowie der Bereitstellung von verschiedenen Mustern mit Kern-Schale-Strukturen. Des Weiteren möchte ich mich für die Genehmigung der Veröffentlichung dieser Arbeit bedanken.

Herrn E. Eisermann von der Firma ESL und Herrn D. Mann von der Firma Ferro danke ich für die hilfreichen Telefongespräche und die Bereitstellung der Muster für die Pastenzusammensetzung.

Prof. Janek und den Mitarbeitern des Physikalisch-Chemischen Instituts möchte ich für die Möglichkeit vieler Messungen mittels REM und EDX sowie zahlreichen Diskussionen herzlich danken. Außerdem möchte ich mich für die sehr angenehme Atmosphäre und Unterstützung bei den Schichtdickenmessungen der Querbrüche und der Titrationsmessungen bedanken. Mein Dank gilt insbesondere Bernhard Franz, Carsten Korte, Klaus Pepler, Boris Mogwitz, Sebastian Meiß, Ilija Valov, Marcus Rohnke sowie Bjoern Luerßen für sein selbstloses Angebot des Korrekturlesens dieser Arbeit und der Beantwortung der Frage: "Wie formuliert man den chemischen Effekt eigentlich richtig und in deutsch?".

Den Mitarbeitern des Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Arbeitsgruppe Festkör-

perchemie und Materialwissenschaften, Prof. Fröba, danke ich für die Zusammenarbeit bei der Sol-Gel-Herstellung und der Durchführung der Aufnahmen am TEM sowie der EDX-Aufnahmen. Herzlichen Dank an Jan Roggenbruck und Michael Tiemann für die Unterstützung bei der Sol-Gel-Herstellung und den Stickstoff-Physisorption-Messungen sowie Günter Koch für die Durchführung zahlreicher TEM-Aufnahmen. Mein besonderer Dank geht an Herrn Mertin, der auf sich genommen hat, für TEM-Messungen an die Universität zu fahren und die schwierigen Kern-Schale-Messungen durchzuführen und diese anschließend zu diskutieren.

Dem I. Physikalischen Institut, Prof. Meyer, danke ich für die Durchführung der XRD-Messungen. Prof. Chorkendorff an der Technischen Universität in Dänemark (DTU, Technical University of Denmark) möchte ich mich für die Möglichkeit des Forschungsaufenthaltes und die herzliche Aufnahme in der Arbeitsgruppe am Interdisziplinären Forschungszentrum für Katalyse (ICAT) bedanken. Ich konnte viel über STM, AFM und das Arbeiten in einer internationalen und interdisziplinären Gruppe lernen. Insbesondere danke ich Jane Hvolbæk Nielsen, Kristina Pilt Jørgensen, Jakob Svagin, Sebastian Horch sowie John Larsen für die XPS/AES-Untersuchungen. Dank gilt vor allem auch meinem Zimmerkollegen Michael Weiß und ebenfalls allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für das angenehme Arbeitsklima und für die stets hilfreichen Diskussionen, insbesondere Tilman Sauerwald, Kai Allweins, Jörg Gottschald, Ralf Imhof, Thorsten Wagner, Julia Glaum und den ehemaligen Mitarbeitern Markus Lämmer, Christian Caselmann, Natalia Felde, Frank Becker.

Besonders danken möchte ich Markus Lämmer, ich erinnere mich gerne an die Präparationen bis kurz zu Beginn der Weihnachtsfeier. Für die angenehme Zusammenarbeit bei der Ausarbeitung der Tabellen über die Sensorsignale und dem Superpositionsmodell und dem Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Markus Ulrich möchte ich besonders danken für die freundschaftlichen Gespräche und Diskussionen zum Thema Perkolation.

Alexandra Gabriel danke ich für die stets freundschaftlichen Gesprächen, der angenehmen Zusammenarbeit und tatkräftigen Unterstützung in Verwaltungsangelegenheiten.

Stellvertretend für die feinmechanische Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik, danke ich Herrn Martin Wagner für die schnelle und unkonventionelle Umsetzung von Ideen und für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Ohne deren Hilfe hätte der Siebdrucker nicht so schnell funktioniert.

Großer Dank gilt meiner Familie, die mich immer unterstützt hat und mir das Studium ermöglicht hat. Meinem Lebensgefährten Daniel danke ich sehr herzlich für die stetige Unterstützung und das Verständnis.

Allen, die ich hier zu nennen vergessen habe, danke ich für ihre Nachsicht.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Cathrin Mucha, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe.

Gießen, den 23. Oktober 2006

Cathrin Mucha