# Optische Aktivierung zur Selektivitätssteigerung gegenüber reduzierenden Gasen eines Ozonsensors auf Halbleiterbasis

Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades

- Dr. rer. nat. -

des Fachbereiches 07 Mathematik, Informatik, Physik und Geographie der Justus-Liebig-Universität Gießen

> vorgelegt von Daniel Meixner geboren in Gießen

Institut für Angewandte Physik Justus-Liebig-Universität Gießen November 2015

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl in der Zeit von März 2011 bis November 2015 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter J. Klar

# Inhaltsverzeichnis

Versic	herung	8
1	Abstract	9
2	Zusammenfassung	11
3	Einleitung	13
4	Grundlagen	16
4.1	Indium(III)-oxid	16
4.1.1	Kristallstruktur	16
4.1.2	Bandstruktur	18
4.1.3	Diffusion	20
4.1.4	Ladungsträgerkonzentration	22
4.1.5	Verarmungsschicht	24
4.1.6	Sensorische Eigenschaften	25
4.1.7	Photokatalytische Eigenschaften	26
4.2	Mesoporöse Materialien	27
4.2.1	Exotemplatverfahren	28
5	Experimentelle Grundlagen	32
5.1	Messaufbauten	32
5.1.1	Gastechnischer Prüfplatz	32
5.1.2	Sensormessung	35
5.1.3	Sensorblock und Beleuchtung	39
5.1.4	Intensitätsvariation	41
5.1.5	Ozonkonzentrationen	42
5.2	Sensoren	44
5.3	Materialen	45
5.4	Analytische Messungen	45
5.4.1	Rasterelektronenmikroskop	45
5.4.2	Physisorption	46
5.4.3	Pulver-Röntgendiffraktogramme (XRD)	46
5.4.4	Wellenlängenspektren der Lichtquellen	46
6	Ergebnisse	47
6.1	Charakterisierung des im Kit-6-Verfahren hergestellten mesoporösen Indium(III)-	
	oxids	47

9	Abbildungsverzeichnis	103
8	Referenzen	93
7.11.1	Relative Feuchte	90
7.11	Leitwertzyklen Auswertung	90
7.10	Konzentrationsabhängige Leitwertmessung	90
7.9	Einfluss der optischen Aktivierung auf die sensorischen Eigenschaften	89
7.8	Variation der Beleuchtungsintensität	88
7.7	Oberflächenreaktion von Methan und Ozon	87
7.6	Einfluss der Materialstruktur auf die optische Aktivierung	
7.5	Sauerstoffdiffusion im Bixbyit Indium(III)-oxid Kristall	
7.4	Beleuchtung der Indium(III)-oxid-Partikel	
7.3	Morphologie der Sensorschichten	
7.2	Temperung von unstrukturiertem Indium(III)-oxid	
7.1	Material-Synthesen	
7	Diskussion	84
6.12.3	Reaktion auf Methan und Ozon bei 460 nm Beleuchtung und Variation der Sensortemperatur von strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid	82
6.12.2	Reaktion auf Variation der relativen Feuchte bei 460 nm Beleuchtung von strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid	80
6.12.1	Reaktion auf Ozon bei 460 nm Beleuchtung von strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid	79
6.12	Leitwertzyklen-Auswertung	79
6.11	Konzentrationsabhängige Leitwertmessungen	77
6.10	Variation der Beleuchtungsintensität	75
6.9	Einfluss der Beleuchtung auf die Sensorkinetik	
6.8	Einfluss der relativen Feuchte auf die optische Aktivierung	
6.7	Lichtunterstützte Methan- und Ozonmessung eines Sensors im zyklischen Temperaturbetrieb	
6.6.2	Leitwertmessung	
6.6.1	Katalytische Umsetzung	
6.6	Oberflächenreaktionen an unstrukturiertem Indium(III)-oxid	
6.5.2	Strukturiertes mesoporöses Indium(III)-oxid	
6.5.1	Unstrukturiertes Indium(III)-oxid	
6.5	Periodisch, symmetrische Pulsbeleuchtung	
6.3 6.4	Morphologie der Sensorschichten	
6.2	Charakterisierung eines unstrukturierten Indium(III)-oxids	
C 3	Chanalitariai mora atras construito de la construito de la 1900 de 190	

# Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit eigenständig und mit keinen weiteren als den angegeben Hilfsmitteln erstellt habe. Die Arbeit wurde zuvor für keine staatliche oder wissenschaftliche Prüfung in gleicher oder ähnlicher Form eingereicht.

Gießen, den

Daniel Meixner

## 1 Abstract

The optical activation of an ozone sensor was investigated in order to increase the selectivity. The active layers of the sensors used are based on Indium (III) oxide synthesized in the KIT-6 procedure.

In order to determine the most relevant cross sensitivity of the sensor to hydrocarbons, methane was used as a prototype gas. In a self-constructed and -built measuring setup the temperature dependence of the conversion from methane to carbon dioxide by Indium (III) oxide was investigated in the absence and presence of ozone. The measurements revealed that the conversion of methane is increased during the presence of ozone. A comparison with conductance measurements under simultaneous offer of methane and ozone indicated that methane and ozone undergo a surface reaction only slightly contributing to the sensor signal.

In the main part of this work the cyclic activation of indium oxide was examined with bandgap and sub-bandgap light to generate a reproducible sensor signal at low temperatures. Indium (III) oxide, synthesized by the Kit-6 process with a high specific surface of  $100 \, m^2 g^{-1}$  proved to be particularly suitable. These indiumoxide-sensor layers were examined with the goal to develop an optimum irradiation cycle and with respect to the light-intensity dependency during exposure to the gases mentioned above. Cycle times of 20 s duration were found to be sufficient in order to obtain saturation values.

In addition, the influence of varying moisture values on the signal has been studied; a more detailed evaluation of the waveform during the cycle allowed for the elimination of the initially observed signal drift. The superposition of thermal and illumination cycles allows for the determination of methane- and ozone concentration using only one single In2O3 sensor layer.

# 2 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die optische Aktivierung eines Ozonsensors zur Selektivitätssteigerung untersucht. Die Wirkschichten der verwendeten Sensoren basieren auf einer im KIT-6 Verfahren hergestellten Indium(III)-oxid-Schicht.

Zur Bestimmung einer in Anwendungen häufig relevanten Querempfindlichkeit des Sensors wurde Methan als Prototyp eines Kohlenwasserstoffes untersucht.

In einer selbst aufgebauten Messanordnung konnte die temperaturabhängige Umsetzung von Methan zu Kohlenstoffdioxid durch Indium(III)-oxid sowohl bei zusätzlichem Angebot von Ozon, als auch ohne, untersucht werden. Die Messungen zeigten, dass die Umsetzung von Methan durch die Anwesenheit von Ozon gesteigert wird. Aus dem Vergleich mit Leitwertmessungen unter gleichzeitigem Angebot von Methan und Ozon ergab sich, dass Methan und Ozon in einer Oberflächenreaktion umgesetzt werden, die nur wenig zum Sensorsignal beiträgt.

Im Hauptteil der Arbeit wurde die zyklische Aktivierung von Indiumoxid zunächst mit Bandlückenlicht und dann mit Sub-Bandlückenlicht zur Erzeugung eines reproduzierbaren Sensorsignals bei niedrigen Temperaturen untersucht. Im Kit-6 Verfahren hergestelltes mesoporöses Indium(III)-oxid mit einer hohen spezifischen Oberfläche von  $100 \ m^2 g^{-1}$  erwies sich als besonders geeignet.

Diese Indiumoxid-Sensorschichten wurden bezüglich eines optimalen Bestrahlungszyklus und bezüglich der Intensitätsabhängigkeit bei Angebot der genannten Gase untersucht. Zykluszeiten von 20 s Dauer stellten sich als geeignet heraus, um Sättigungswerte zu erhalten. Zusätzlich wurde der Einfluss variierender Feuchte auf das gewählte Messverfahren untersucht; eine detailliertere Auswertung des zyklischen Signalverlaufs ermöglichte es die zunächst beobachtete Drift aus dem Ausgangssignal herauszurechnen. Bei Überlagerung eines thermischen Zyklus zum Bestrahlungszyklus lässt sich mit nur einem Sensorelement neben der Ozonkonzentration auch die Methankonzentration guantitativ bestimmen.

# 3 Einleitung

Das gesundheitsgefährdende Gas Ozon ist eines der wichtigsten Spurengase der Erdatmosphäre. Die erhöhte Ozonkonzentration in der unteren Stratosphäre schützt die Erde vor schädlicher UV-Strahlung der Sonne. In Bodennähe wird Ozon auf natürlichem Weg nicht direkt erzeugt, sondern durch komplexe fotochemische Vorgänge bei intensiver Sonneneinstrahlung aus Stickoxiden und flüchtigen organischen Verbindungen gebildet. Die gesundheitlichen Auswirkungen einer erhöhten Ozonkonzentration bestehen aus einer reduzierten Lungenfunktion, einer Reizung der Atemwege und Atemwegsbeschwerden. Aufgrund der reaktiven Eigenschaften bezeichnet die MAK-Kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft Ozon als einen Stoff, der "im Verdacht steht beim Menschen Krebs auszulösen". Auch wenn seit mehreren Jahren ein Rückgang der mittleren Ozonkonzentration zu verzeichnen ist, und die Informationsschwelle von  $180~\mu g/m^3$  nur an 10~Tagen im Jahr 2014 überschritten wurde, liegen die gemessenen 8-Stunden-Mittelwerte im Durchschnitt aller Messstationen an 14~Tagen oberhalb von  $120~\mu g/m^3$ . Als unbedenklich werden Konzentrationen kleiner als  $110~\mu g/m^3$  eingestuft. Aus diesem Grund ist ein mobiler und kostengünstiger Sensor für den persönlichen Gesundheitsschutz von Interesse.

Ein Sensorsystem auf Basis eines Halbleitergassensors zeichnet sich durch seine hohe Sensitivität, Dynamik, robuste Bauweise und geringe Stückkosten aus, es eignet sich also prinzipiell für Massenanwendungen. Es wird unter anderem in großen Anlagen und Fahrzeugen zur Überwachung der Luftgüte eingesetzt. Für die Umsetzung des Zielgases auf der Sensoroberfläche und zur Steigerung der Sensorkinetik werden Halbleitergassensoren auf einige hundert Grad Celsius. Hierfür werden trotz Miniaturisierung und verbesserter Ansteuerung mehrere hundert Milliwatt benötigt. Dies verhindert den Einsatz eines herkömmlichen Halbleitergassensorsystems in autonomen Geräten.

Der in dieser Arbeit präsentierte Ansatz beruht auf der Verwendung der Photokatalyse von Indium(III)-oxid. Die hohe Ladungsträgerdichte des Oxids ermöglichte bereits bei Raumtemperatur eine Auslesung des Leitwertes. Das Halbleitermaterial reagiert bei Raumtemperatur auf oxidierende Gase wie z. B. Ozon. Ohne externe Anregung durch UV-Licht mit einer Energie von 2 bis 4 eV sind jedoch die Verwendungsmöglichkeiten aufgrund der langsamen Rückreaktion begrenzt. Wie bereits gesagt, können Sensitivität und Kinetik eines Indium(III)-oxid Sensors durch die Bestrahlung mit UV-Licht erhöht werden. Vorangegangene Arbeiten zeigen, dass die Leitwertreaktion des Sensors nach An- und Ausschalten der Beleuchtungsquelle spezifisch für die den Sensor umgebende Atmosphäre ist [1]. Um diesen Effekt zu nutzen, wurde eine selbst entworfene und gebaute Sensorelektronik verwendet, die es ermöglichte, den Sensor in einem frei programmierbaren zeitlichen Profil zu beleuchten.

Durch die Verwendung von strukturiert mesoporösem Indium(III)-oxid konnte die Leitwertreaktion des Sensors auf die Beleuchtung mit einer preisgünstigen LED, die im langwelligen UV-Bereich abstrahlt, erhöht werden.

## 4 Grundlagen

#### 4.1 Indium(III)-oxid

Indium(III)-oxid ( $In_2O_3$ ) ist ein transparenter n-Typ Halbleiter. Neben dem hier genannten Indium(III)-oxid existieren auch noch Indium(I)-oxid ( $In_2O$ ) und Indium(II)-oxid (InO), diese sind jedoch nur in der Gasphase oder in einer Matrix stabil. Deshalb wird an dieser Stelle nicht näher auf diese Oxide eingegangen.

Als Funktionsmaterial wird Indium(III)-oxid unter anderem in Solarzellen [2] verwendet, ebenso in Flüssigkristallbildschirmen, Touchpanels [3] und Thermoelektrika [4]. In resistiven Halbleiter-Gassensoren (HGS) dient Indium(III)-oxid als Wirkschichtmaterial [5] zur Detektion von Gasen. Bei einer Sensorbetriebstemperatur über 300°C erhöht sich der Leitwert der Sensorwirkschicht bei dem Angebot eines reduzierenden Gases (CO, H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) [6–8, 8]. Indium(III)-oxid reagiert hingegen auf ein oxidierendes Gas wie Ozon (O<sub>3</sub>) oder Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) mit einem Abfall des Leitwertes [9]. Die hohe Sensitivität des Materials auf oxidierende Gase ermöglicht eine Detektion im ppb-Bereich [10–12]. Ebenso ist die Detektion mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires von H<sub>2</sub>S bei Raumtemperatur mit einer hohen Selektivität gegenüber anderen reduzierenden Gasen wie CO möglich [13]. Im unteren Temperaturbereich (<300°C) zeigen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basierte Sensorsysteme eine geringe Querempfindlichkeit gegenüber reduzierenden Gasen mit einer gleichzeitig hohen Sensitivität für oxidierende Gase [14]. Die Ansprech- und Abklingzeiten eines Indium(III)-oxid Sensors belaufen sich je nach Betriebsweise auf mehrere Minuten [15]. Es ist bekannt, dass die Sensorkinetik durch die Bestrahlung mit Licht im UV-Bereich erhöht werden kann [16].

#### 4.1.1 Kristallstruktur

Unter Normalbedingungen kristallisiert  $In_2O_3$  in der kubischen Bixbyit-Struktur (Raumgruppe 206,  $Ia\overline{3}$ ) mit einer Gitterkonstante von 10,117 Å. Neben dieser sind noch andere Indium(III)-oxid-Polymorphe unter hohem Druck und teils auch hohen Temperaturen synthetisiert worden: rhomboedrisches  $In_2O_3$  mit Korund-Struktur (Raumgruppe 167,  $R\overline{3}C$ ) [17–22], orthorhombisches  $In_2O_3$  mit Rh2O3(II)-Struktur (Pbcn, 60) [23] und orthorhombisches  $In_2O_3$  mit  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Struktur (Pnma, 62) [24]. Diese Modifikationen sind metastabil, so wandelt sich zum Beispiel

die Korund-Struktur irreversibel unter Normdruck und 300°C in die kubische Bixbyit-Struktur um [21].

XRD-Untersuchungen des für diese Arbeit verwendeten Materials weisen hingegen nur auf die Existenz der Bixbyit-Modifikation hin.

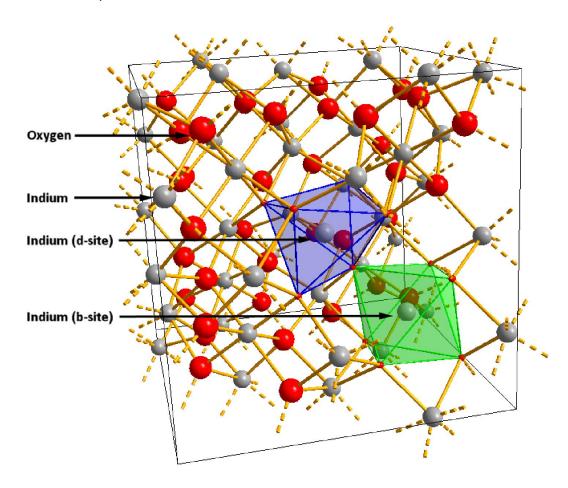


Abbildung 1: Kubische Elementartzelle der Bixbyit-Struktur von Indium(III)-oxid mit 80 Atomen. Hervorgehoben sind die nicht äquivalenten Plätze des Indiums im Kristallgitter

Abbildung 1 stellt die kubisch raumzentrierte Bixbyit-Struktur des  $In_2O_3$  dar, Grundlage des gezeigten Kristalls sind die Daten der Tabelle 1 aus der Arbeit von Mareio [25]. Im Kristall existieren zwei nicht äquivalente Plätze des Indiums, die in der Abbildung 1 durch einen grünen und einen blauen Polyeder hervorgehoben sind. Auf beiden Positionen ist das Indium von sechs Sauerstoffatomen umgeben, diese sind jedoch unterschiedlich um das Indium herum angeordnet.

Element	Oxidationszahl	Wyckoff-Position	Χ	Υ	Z
In <sub>1</sub>	3	8b	0,25	0,25	0,25
In <sub>2</sub>	3	24d	0,4668	0	0,25
0	-2	48e	0,3905	0,1526	0,3832

Tabelle 1: Daten zur Darstellung der Bixbyit-Struktur des In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nach den Daten von Marezio 1966, [25]

Die Zwischengitterplätze des Sauerstoffs befinden sich bei dem Indium auf d-site Position (Abbildung 1, blauer Polyeder) auf der Flächendiagonalen bei der b-site Position (Abbildung 1,

grüner Polyeder) befinden sich die Zwischengitterplätze des Sauerstoffes auf der Raumdiagonalen. Ebenso wie für den Sauerstoff existieren für das Indium zwei Zwischengitterplätze.

Anhand der verwendeten Strukturdaten wurde mit dem Programm Diamond der Firma Crystal Impact GbR ein Pulver-Röntgendiffraktogramm für eine Cu-K $\alpha$  Wellenlänge von 1,540598 Å erstellt und hier in Abbildung 2 dargestellt.

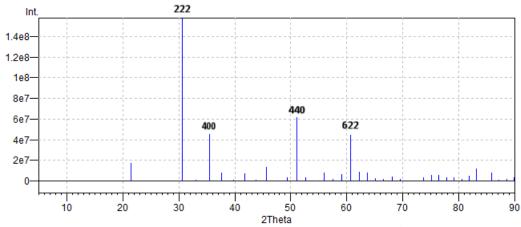


Abbildung 2: Berechnetes Pulver-Röntgendiffraktogramm (Cu-K $\alpha$  Wellenlänge: 1,540598 Å) für  $In_2O_3$  in der kubischen Bixbyit Struktur. (Erstellt mit: Diamond der Firma Crystal Impact GbR)

#### 4.1.2 Bandstruktur

Die Bandstruktur, im Speziellen die Bandlücke von Indium(III)-oxid, ist immer noch Teil aktueller Studien. In Abbildung 3 ist die von Odaka et al. [26] berechnete Bandstruktur wiedergegeben. Experimente in vorangegangenen Arbeiten zeigten Bandlücken um 3,7 eV [27–29] und im Bereich von 2,1 bis 2,7 eV [27, 29]. Der erstgenannte Wert wurde oft als direkte Bandlücke interpretiert. Der beobachtete Übergang bei der geringeren Energie (2,1 bis 2,7 eV) wurde durch eine indirekte Bandlücke erklärt.

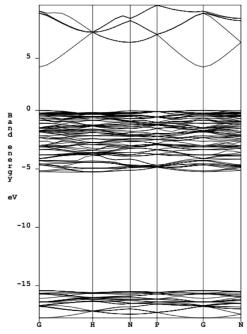


Abbildung 3: Theoretisch berechnete Bandstruktur von Indium(III)-oxid Kristall in Bixbyit-Modifikation. Als Energiebezugspunkt wurde die Oberkannte des Valenzbandes gewählt [26].

Theoretische Berechnungen wie die DFT-Rechnungen von Klein et al. [30] belegen, dass es im defektfreien Volumen des Indium(III)-oxids mit Bixbyit-Kristallstruktur keine indirekte Bandlücke gibt. Außerdem wurde von Walsh et al. [31] gezeigt, dass der Übergang vom Valenzbandmaximum in das Leitungsbandminimum aufgrund von optischen Übergangsregeln verboten ist, und somit die beobachteten Übergänge von 3,7 eV aus einem tieferen Bereich des Valenzbandes stammen sollten. Veranschaulicht ist dies in Abbildung 5, die Übergänge finden nur zwischen den grün markierten Bereichen statt. Durch die Herstellung hochkristalliner Schichten konnten King et al. theoretisch und experimentell belegen, dass Indium(III)-oxid in Bixbyit-Form keine indirekte Bandlücke besitzt [32]. Ihre Ergebnisse werden in Abbildung 4 dargestellt.

Da das für diese Arbeit verwendete Material durch seine Nanostrukturierung stark oberflächen-dominiert ist, wird von einer Anregungsenergie von 2,6 eV ausgegangen. Dieser Übergang ist nur im Volumen durch optische Auswahlregeln verboten und an der Oberfläche mithilfe von Oberflächenzuständen auch unterhalb der Energie für erlaube Übergange möglich.

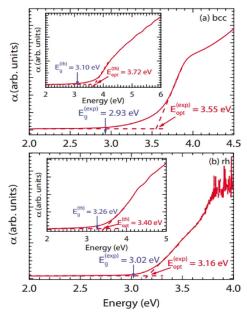


Abbildung 4: Experimentell von King et al. bestimmte Absorptionskoeffizienten für Indium(III)-oxid in Bixbyit-Struktur (a) und Korund (b). Die berechneten Werte sind in den Insert zu sehen [32].

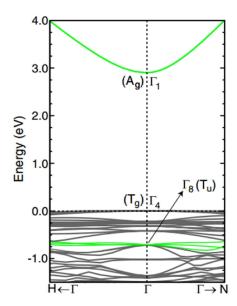


Abbildung 5: DFT-berechnete Bandschema von Indium(III)-oxid in Bixbyit-Struktur. Der experimentell am stärksten beobachtete Übergang findet zwischen den grün markierten Niveaus statt. Wegen der starken Unterschätzung der Bandlücke bei DFT-Rechnungen wurde die Lage des Leitungsbands angepasst [31].

#### 4.1.3 Diffusion

Zu den Diffusionsprozessen in Indium(III)-oxid ist in der wissenschaftlichen Literatur nur wenig zu finden. Die Bixbyit-Struktur ermöglicht Diffusionsvorgänge über fünf Strukturdefekte. Dies sind die Fehlstellen und die Zwischengitterplätze von Sauerstoff und Indium und die hantelförmig angeordneten Sauerstoffmoleküle auf Zwischengitterplätzen. In der Arbeit von Ágoston et al. [33] sind diese Diffusionsvorgänge theoretisch berechnet und schematisch dargestellt.

De Wit et al. [34] untersuchten die temperaturabhängige Sauerstoffdiffusion in polykristallinen, granularen Indium(III)-oxid Sinterschichten – bei einer Temperatur unter 500 °C ist die chemische Wechselwirkung des Umgebungssauerstoffs mit dem Kristall auf oberflächennahe Bereiche beschränkt. Oberhalb von 500 °C bis 700 °C ist die Wechselwirkung mit dem Bulkmaterial dominierend.

Die Untersuchungen von Wirtz et al. [35] beziehen sich auf einen durch Gasphasenabscheidung hergestellten dichten Indium(III)-oxid-Film, bei einer Temperatur von 727 °C bis 1027 °C. Untersucht wurde dabei die Abhängigkeit der Diffusion zum Sauerstoffpartialdruck, die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 6 zu sehen. Dabei wurden zwei Mechanismen unterschieden: Unterhalb von  $10~\mu Bar$  erhöht sich der Diffusionskoeffizient mit fallendem Sauerstoffpartialdruck, es findet eine Diffusion über Sauerstofffehlstellen im Kristall statt. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozess beträgt 1,97~eV. Oberhalb dieses Partialdrucks erhöht sich der Diffusionskoeffizient mit steigendem Sauerstoffpartialdruck, es dominiert die Diffusion über Zwischengitterplätze, die zugehörige Aktivierungsenergie beträgt 1,72~eV.

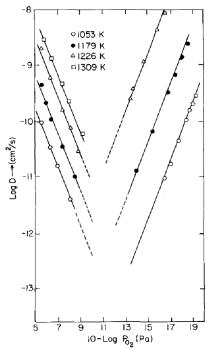


Abbildung 6: Ergebnisse der Arbeit von Wirtz et al. [35]. Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

#### 4.1.4 Ladungsträgerkonzentration

Ein herausragendes Merkmal von Indium(III)-oxid ist dessen hohe Ladungsträgerkonzentration, diese beträgt bis zu  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> [36–39]. Die hohe intrinsische Dotierung ist eine kristallspezifische Eigenschaft des Materials. Die Anzahl der intrinsischen Defekte des Kristalls beläuft sich auf bis zu einem Prozent Sauerstoffmangel, sowohl im Gleichgewichtszustand als auch unter stark reduzierenden Bedingungen [40].

Als Ursache für die hohe Ladungsträgerkonzentration kommen drei Mechanismen in Frage, die in Abbildung 7 gezeigten Sauerstofffehlstellen und Indium auf Zwischengitterplätzen, die beide als flache Donatoren dienen können. Bei vielen Herstellungsverfahren kommt Wasserstoff als Verunreinigung hinzu, dieser kann ebenso als Donator fungieren.

#### 4.1.4.1 Sauerstofffehlstellen

Eine Sauerstofffehlstelle ist im Indium(III)-oxid eine tiefe Störstelle. Die theoretischen Berechnungen ergeben, dass zur Ausbildung einer Sauerstofffehlstelle eine geringere Energie nötig ist als zum Einfügen eines Zwischengitter-Indiums [41]. Dies führt zu der Annahme, dass als Ursache für die hohe Ladungsträgerkonzentration Sauerstofffehlstellen die Majoritäts-Ladungsträger bereitstellen.

Lany und Zunger [42] kommen mit der Dichtefunktionaltheorie zu dem Ergebnis, dass für die Unterstöchiometrie des Kristalls von bis zu einem Prozent nicht Indium-Zwischengitteratome

verantwortlich sind, sondern Sauerstofffehlstellen. Akzeptoren wie Zwischengitter-Sauerstoff sind instabil. Ohne weitere Anregung führen die Donatoren (Sauerstofffehlstellen und Zwischengitter-Indium) nur zu einer Ladungsträgerkonzentration von  $10^{14}\,cm^{-3}$ . Um die Diskrepanz zwischen den tiefen Farbzentren und der guten Leitfähigkeit zu erklären, postulieren sie einen optisch anregbaren, leitenden, metastabilen Zustand der Sauerstofffehlstellen.

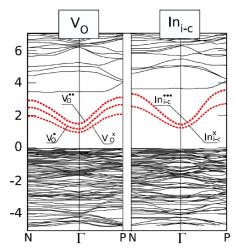


Abbildung 7: Theoretisch berechnete Bandstruktur von Indium(III)-oxid mit Sauerstofffehlstellen (links) und Zwischengitter-Indium (rechts), jeweils in Abhängigkeit des Ladungszustands [41].

#### 4.1.4.2 Zwischengitter-Indium

In der Arbeit von Tomita et al. [43] wird eine Molekülorbitalrechnung präsentiert, die zeigt, dass die Ursache der hohen Ladungsträgerkonzentration in undotiertem Indium(III)-oxid das Indium auf Zwischengitter in Verbindung mit Sauerstofffehlstellen in der Nahumgebung des Zwischengitter-Indiums sein könnte. Bei den Berechnungen wurde eine Bandlücke von 3,75 eV angenommen, neuere Ergebnisse weisen jedoch auf eine Bandlücke von 2,6 eV hin [30, 31], diese wurde ursprünglich als indirekte Bandlücke angenommen.

Die Rechnungen für Indium-Fehlstellen haben Akzeptor-Charakter ergeben, die mit einer geringen Aktivierungsenergie oberhalb des Valenzbands liegen, ein p-leitendes Verhalten von Indium(III)-oxid ist jedoch nicht bekannt.

In Abbildung 8 sind die Ergebnisse der Arbeit grafisch dargestellt. Die berechneten flachen Donator-Zustände der Sauerstofffehlstellen in der Umgebung eines Zwischengitter Indiums  $(V_0-In_{i-a} \& V_0-In_{i-c})$  mit 0,099 eV und 0,101 eV zeigen eine Übereinstimmung mit der von Weiher [37] experimentell gefundenen Aktivierungsenergie der flachen Donatoren bei ca. 0,093 eV.

#### 4.1.4.3 Wasserstoff-Verunreinigung

In transparenten leitenden Oxiden (TCOs) kommt als weitere Möglichkeit für eine hohe Ladungsträgerkonzentration die Verunreinigung durch Wasserstoff in Frage. Mit der Myonen-

Spin-Rotations- und Relaxationsspektroskopie wurde das Verhalten von Wasserstoff in transparenten leitenden Oxiden untersucht [44, 45]. King et al. [46] fanden flache Donatoren mit einer Aktivierungsenergie von 47±6 meV für Indium(III)-oxid und 18±3 meV für Zinndioxid.

Eine Untersuchung von Halliburton et al. [47] ergab jedoch keinen markanten Unterschied in der Ladungsträgerkonzentration für Zinkoxid, das ohne Wasserstoff hergestellt wurde, im Vergleich zu herkömmlich erzeugtem Zinkoxid.

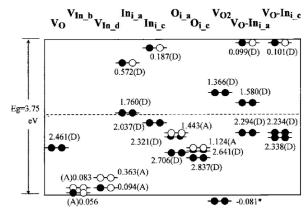


Abbildung 8: Theoretisch berechnete Lage der Defekte im Indium(III)-oxid-Kristall in der Bandlücke von Tomita et al. [43]. Die Defekte sind im oberen Bereich in der Kröger-Vink-Notation benannt. Die Lage in der Einheitszelle wird durch die Wyckoff-Notation angehängt. (A) bezeichnet Akzeptoren und (D) Donatoren. Zustände mit \* befinden sich im Valenzband. Die Energien sind von der Leitungsbandunterkante aus gemessen.

#### 4.1.5 Verarmungsschicht

Als Ursache für die hohe Ladungsträgerkonzentration von bis zu  $10^{20} \, cm^{-3}$  wird in dieser Arbeit die hohe Dotierung von Indium(III)-oxid in der Bixbyit-Struktur durch Sauerstofffehlstellen angenommen, die als Donatoren fungieren.

Untersuchungen von Klein et al. [48] weisen auf Verarmungsschichten an der Oberfläche von Indium(III)-oxid hin. UV-Photoelektron-spektroskopische-Untersuchungen ergaben eine breite (>1 nm) Verarmungsschicht an der Oberfläche von Indium(III)-oxid [49]. Die Autoren postulierten deshalb die Ausbildung einer oberflächennahen Schicht mit einer stark reduzierten Donatorkonzentration. Die Schottky-Verarmung entsteht nicht wie bei Zinn(II)-oxid durch Ausbildung einer Raumladungsschicht zur Kompensation einer Oberflächenladung, sondern durch den schnellen Einbau von adsorbiertem Sauerstoff in das Gitter, ermöglicht durch die Bixbyit-Struktur des Kristalls und einer langsamen, temperaturabhängigen Diffusion des Sauerstoffs in den Bulkbereich. Eine solche Schicht wird als chemische Verarmungsrandschicht bezeichnet. Die Konzentration der Sauerstofffehlstellen ist somit an der Randschicht im Vergleich zum Volumen deutlich reduziert (siehe Abbildung 9).

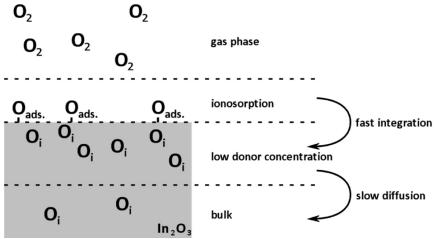


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Ausbildung einer niedrig dotieren Randschicht von Indium(III)-oxid. Sauerstoff wird adsorbiert und schnell in das Gitter eingebaut. Da Sauerstoff nur bei Raumtemperatur langsam in den Bulkbereich diffundiert, bildet sich eine Verarmungsrandschicht aus.

#### 4.1.6 Sensorische Eigenschaften

Die sensorischen Eigenschaften von Indium(III)-oxid sind noch immer Teil aktueller Studien. Im Unterschied zu SnO<sub>2</sub>, dessen sensorischen Mechanismen gut dokumentiert sind, besitzt das in dieser Arbeit verwendete Indium(III)-oxid eine Bixbyit-Kristallstruktur mit Sauerstofffehlstellen und kein dichtgepacktes Sauerstoffuntergitter. Der Einbau von Sauerstoff erfolgt, wie zuvor beschrieben, sehr schnell und bereits bei geringen Temperaturen [49]. Weitere Gruppen kommen zu dem Schluss, dass die Sensorreaktionen durch Oxidation und Reduktion des Oxids im Volumen dominiert wird [50, 51].

Die experimentellen Ergebnisse von Korotcenkov et al. legen jedoch eine Korrelation zwischen Oberflächenstruktur und den sensorischen Eigenschaften des Indium(III)-oxids nahe (Abbildung 10) [52–54].

Mithilfe von Dichtefunktional-Rechnungen und experimentellen Daten gelang es Golovanov et al, ein Modell für die sensorischen Eigenschaften für Indium(III)-oxid zu erstellen. Sie gehen dabei von unterschiedlichen Modellen für reduzierende und oxidierende Gase aus. Die Reaktion auf oxidierende Gase ist durch die Diffusion im Material dominiert. Reduzierende Gase beeinflussen nur eine dünne Oberflächenschicht durch katalytische und Redox-Vorgänge [55].

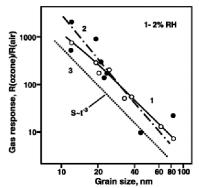


Abbildung 10: Einfluss der In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Korngröße auf die Ozon-Reaktion. (1) Filme durch Abscheidung von 0,2 M InCl<sub>3</sub>-Wasserlösung; (2) 1,0 M InCl<sub>3</sub> Lösung; (3) extrapolierte Kurve zu S<sup>-</sup>t<sup>3</sup> Abhängigkeit [53]

#### 4.1.7 Photokatalytische Eigenschaften

Vorangegangene Arbeiten zeigen, dass Indium(III)-oxid unter der Bestrahlung mit niederwelligem UV-Licht seinen Leitwert erhöht bzw. dass die Anzahl der freien Ladungsträger gesteigert wird [1, 28, 56, 57]. Des Weiteren kann die Anregung mit UV-Licht zu einer verbesserten sensorischen Kinetik führen [16, 58, 59].

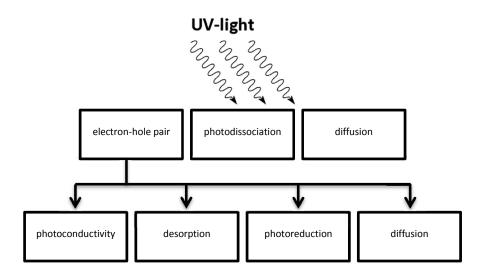


Abbildung 11: Zusammenstellung fundamentaler Effekte in Metalloxiden, hervorgerufen durch optische Aktvierung mit niederwelligem UV-Licht.

Das Schema in Abbildung 11 zeigt eine Zusammenstellung der grundlegenden Effekte in Metalloxiden, die durch die Beleuchtung mit über Bandlücken-UV-Licht hervorgerufen werden können. Für die sensorischen Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten Indium(III)-oxids ist vor allem die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren von Bedeutung. Wagner et al. untersuchten einen beleuchteten Sensor mit einer mesoporösen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Wirkschicht. Nach einer Beleuchtungszeit von mehreren Stunden wurde diese beendet und sie beobachteten eine schnelle Änderung des Leitwertes, abhängig von der Umgebung (Abbildung 12). Sie interpretierten dies aufgrund der Geschwindigkeit des Prozesses als Beitrag der optisch erzeugten Elektronen-Loch-Paare zur Leitfähigkeit des Sensors.

Neben einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration führen Elektronen-Loch-Paare zu weiteren sekundären Effekten. Eine verstärkte Diffusion im Kristall kann sowohl durch ein Elektronen-Loch-Paar als auch durch einen direkten Energieübertrag auf die entsprechenden Ionen begünstigt werden. Im Folgenden werden diese beiden Effekte nicht unterschieden und unter optisch aktivierter Diffusion beschrieben.

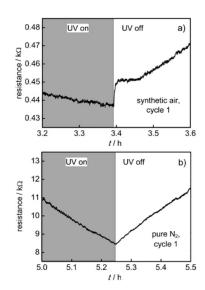


Abbildung 12: Änderung des elektronischen Widerstands von mesoprösem In₂O₃ in (a) synthetischer Luft und (b) Stickstoff direkt nach dem Ausschalten der UV-Lichtquelle mit einer Energie größer als die Bandlücke [1].

Eine Begrenzung der sensorischen Kinetik für oxidierende Gase wird auf die langsame Sauerstoffdiffusion im  $In_2O_3$  Kristallgitter zurückgeführt [35]. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion über Zwischengitterplätze beträgt 1,72~eV und 1,97~eV für die Diffusion über Sauerstofffehlstellen [35]. Es ist somit denkbar, dass eine Diffusion durch eine optische Anregung beschleunigt wird. Die Eindringtiefe des UV-Lichts muss jedoch berücksichtigt werden, nach Bender et al. beträgt diese ca. 10~nm [60].

Ein weiterer durch ein Elektronen-Loch-Paar induzierter Prozess ist die Photoreduktion. Dabei kann ein 2p-Elektron des Sauerstoffs in das Leitungsband angehoben werden, um anschließend in ein vakantes Orbital eines Metallatoms zu relaxieren [61]. Dieser Prozess ermöglicht die Abspaltung von Sauerstoff bzw. die Reduktion des Metalloxids. Fleisch et al. schreiben, dass die Abregungsenergie größer als die Bildungsenthalpie des neuen Oxids sein muss, damit dieser Prozess möglich ist [61].

## 4.2 Mesoporöse Materialien

Mesoporöse Materialen sind nach der IUPAC-Definition poröse Festkörper mit einem Porendurchmesser von 2 bis 50 nm. Materialien mit einem kleineren Porendurchmesser (<2 nm) werden als mikroporös bezeichnet, Festkörper mit einer Porengröße oberhalb von 50 nm als

makroporös[62]. Die ersten mesoporösen Materialien wurden 1992 das erste Mal synthetisiert [63], es handelte sich dabei um Silikate vom Typ M41S. Erst danach folgten Synthesen für andere Materialien wie Kohlenstoff, Metalloxide und organisch-anorganische Hybridsysteme. Eine gute Übersicht über die Entwicklung der porösen Materialien ist im Artikel von Davis [64] zu finden.

Diese Synthesen beruhen alle auf der Nutzung supramolekularer Aggregate amphiphiler Spezies als strukturgebende Grundlage [65–67]. Diese Verfahren werden als *softtemplate*-Verfahren oder Endotemplatverfahren bezeichnet.

Für die verwendeten Materialien in dieser Arbeit wurde ein weiterentwickeltes Verfahren genutzt, das sogenannte *nano-casting*. Hierbei werden als Strukturgeber keine supramolekularen Aggregate genutzt, sondern ein Festkörper, weshalb dieses Verfahren auch als Exotemplatverfahren oder Hart-Templatverfahren bezeichnet wird.

Ein Überblick über Synthesen der Exotemplatverfahren ist im Artikel von Tiemann [68] zu finden.

#### 4.2.1 Exotemplatverfahren

Im Exotemplatverfahren werden harte, hochgeordnete Systeme als Template verwendet. Die so hergestellten Materialien zeichnen sich durch einen hohen Porenordnungsgrad und hohe Porensymmetrie aus, zum Beispiel durch eine hexagonale oder kubische. Außerdem besitzen sie eine enge Porenradienverteilung.

Dieses Verfahren bietet sich speziell für Metalloxide an, da die softtemplate-Synthese von mesoporösen Metalloxiden problematisch ist. Aufgrund der niedrigen Synthesetemperaturen können die Oxide nicht vollständig kondensieren und das Entfernen der Templatstruktur führt zu einer Zerstörung der Ordnung. Des Weiteren sind einige Metalloxide instabil gegenüber den chemischen Redox- und Hydrolyse-Prozessen bei der Zerlegung des Templates. Die kristallinen Metalloxide nehmen die Kurvatur des mizellaren Templates nur schlecht an. Aus thermodynamischen Gründen wird die damit verbundene hohe Oberflächenenthalpie vermieden [68–70]. Es existieren aber Arbeiten und Beschreibungen der softtemplate-Synthesen von mesoporösen Metalloxiden, auf diese wird hier jedoch nur verwiesen und nicht weiter eingegangen [71–75].

Das Verfahren des *nano-castings* ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt. Zu Beginn wird eine poröse Matrix (z.B. Silika) in einem *softtemplate*-Verfahren synthetisiert. Anschließend wird diese Matrix mit einem Precursor des zu synthetisierenden Materials infiltriert und dieses

bei einer Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur des Silikas umgesetzt. Durch Entfernen der Matrix erhält man das Negativ-Abbild der Struktur.

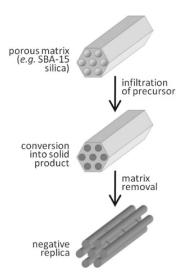


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Struktur-Rekonstruktionskonzepts (Exotemplatverfahren) [68]

Im Folgenden werden nun die vier nötigen Schritte zur Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Materialien näher beschrieben.

#### 4.2.1.1 Schritt 1 – Silika-Synthese im Endotemplatverfahren

Erste gut beschriebene mesoporöse Silika sind in der Literatur ab 1992 zu finden [63], dabei handelt es sich um Silika der M41S-Gruppe. Abbildung 14 zeigt die Strukturen der M41S-Familie.

Mesoporöse Silika zeichnen sich durch ihre hohe Periodizität ihrer Porensysteme und eine enge Porenradienverteilung aus. Wie viele mesoporöse Materialien besitzt es eine große spezifische Oberfläche und weist eine hohe thermische Stabilität auf [76–78].

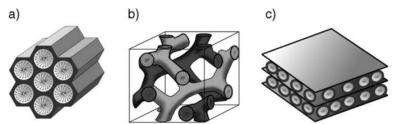


Abbildung 14: Strukturen des mesoporösen M41S Materials: a) MCM-41 (2D hexagonal, Raumgruppe p6mm), b) MCM-48 (kubisch, Raumgruppe la3d) und c) MCM-50 (lamellar, Raumgruppe p2) [67]

Neuere Synthesen wie die Kit-6 [79] und die SBA-15 [80] ermöglichen die Herstellung von mesoporösem Silika der M41S-Familie mit dem Unterschied, dass die Poren durch kleine Mesound Mikroporen verknüpft sind. Dies ermöglicht ein besseres Füllen mit dem Precursor eines Metalloxids im *nano-cast*-Verfahren.

Die hier beschriebene Silika-Synthese kann als strukturdirigierte Sol-Gel-Synthese bezeichnet werden. Ein Silika-Precursor (z. B. TEOS) wird in eine Lösung aus amphiphilen Molekülen gegeben. Diese wirken dabei als selbstorganisierendes Template und geben so die Struktur für den Precursor vor. Nach einer Hydrolyse und Kondensation des Precursors entsteht ein starres Kompositmaterial. Das Template ist nun im Festkörper eingebettet, es wird durch Kalzinierung oder Extraktion entfernt. Das Ergebnis ist ein mesoporöser Festkörper aus amorphem Silika.

Zur Erklärung der Selbstorganisation der amphiphilen Moleküle existieren für unterschiedliche Synthesen und amphiphile Konzentrationen zwei theoretische Erklärungen. Die beiden Prozesse werden als *true liquid-crystal templating* (TLCT) und *cooperativ liquid-crystal templating* (CLCT) bezeichnet. Schematisch sind beide Mechanismen in Abbildung 15 gezeigt.

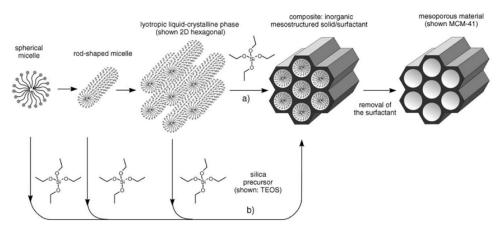


Figure 2. Formation of mesoporous materials by structure-directing agents: a) true liquid-crystal template mechanism, b) cooperative liquid-crystal template mechanism.

Abbildung 15: Strukturierung von mesoporösem Material durch strukturgebende Moleküle: a) true liquid-crystal template b) cooperative liquid-crystal template [67]

Bei der TLCT kann die Porengeometrie über die Temperatur, den ph-WertpH-Wert und die amphiphile Konzentration bestimmt werden. Eine isotrope flüssigkristalline Phase bildet auch in Abwesenheit des Precursors das Template aus. Göltner et al. zeigen in ihrer Arbeit eine TLCL-Synthese für ein mesoporöses Silika [81].

Im CLCT ist die Konzentration des amphiphilen Strukturgebers so gering, dass diese sich erst durch die Wechselwirkung mit dem Precursor anordnen. Monnier et al. beschreiben diesen Mechanismus [82]. Wie in Abbildung 15 zu erkennen ist, sind auch Mischformen der beiden Mechanismen möglich.

Erste Berichte über einen *nano-cast-*Prozess von Metalloxiden finden sich in der Arbeit von Tian et al. [83].

Eine Zusammenstellung vieler Quellen zur Synthese von mesoprösen Metalloxiden findet sich in der Dissertation von Waitz [84].

#### 4.2.1.2 Imprägnierung des Silikas mit einem Precursor

Voraussetzung für eine qualitativ gute Abformung des Silikas ist eine vollständige Füllung des Silika-Templates mit dem Metalloxid Precursor. Dafür muss die Polarität der Templatoberfläche und die des Lösungsmittels ebenso wie die Löslichkeit des Precursors berücksichtigt werden. Da Silika durch seine OH-Gruppen an der Oberfläche polar ist, eignet sich Wasser als Lösungsmittel. Auch sind viele Metallsalze in Wasser löslich.

Zum Einbringen des Precursors werden im Folgenden drei Möglichkeiten näher beschrieben: Bei der wet impregnation technique wird das Template lange in einer stark verdünnten Precursor Lösung gerührt. Dabei diffundiert der Precursor in die Poren des Templates, anschließend wird die Lösung abfiltriert und der Precursor umgesetzt. Dieser Vorgang muss mehrfach wiederholt werden, um eine ausreichende Porenfüllung zu erhalten. So entsteht eine homogene Verteilung innerhalb des Templates. Die Methode incipient wetness technique benötigt nur einen einzelnen Imprägnierungsschritt. Eine gesättigte Lösung des Precursors wird in der Menge des Porenvolumens dem Template hinzugegeben. Durch Kapillarkräfte wird der Precursor in den Poren des Templates eingelagert, jedoch entsteht so eine heterogene Verteilung. Eine lösungsmittelfreie Imprägnierung ist das sogenannte melt impregnation, hierbei wird der geschmolzene Metalloxid Precursor mit der Matrix vermischt. Diese Methode wird unter anderem zur Synthese von mesoporösem Carbon genutzt [85].

#### 4.2.1.3 Umsetzung des Precursors

Die Umsetzung erfolgt durch eine thermische Behandlung des Precursos und Templat-Gemisches. Diese erfolgt meist bei Temperaturen, die deutlich unterhalb der kritischen Temperatur einer Silikamatrix, also einer Temperatur bei der die Zersetzung der Struktur der Matrix beginnt, liegen. Ebenso ist Silika inert gegenüber Nebenprodukten, die bei der Umsetzung von Chloriden oder Nitraten entstehen.

#### 4.2.1.4 Entfernen der Silikatemplate-Struktur

Die Matrix wird im letzten Schritt chemisch entfernt, meist mit Natronlauge oder Flusssäure. Bei der Auswahl der Chemikalien muss die Beständigkeit des Metalloxids gegenüber den Chemikalien und Nebenprodukten der Reaktion berücksichtigt werden. Meist sind mehrere Wiederholungen des Ätz- und Waschvorgangs nötig, um die Qualität der Probe zu erhöhen. Jedoch kann so die Matrix in der Praxis meist nicht vollständig entfernt werden.

## 5 Experimentelle Grundlagen

#### 5.1 Messaufbauten

#### 5.1.1 Gastechnischer Prüfplatz

Zur Untersuchung der gastechnischen Eigenschaften der Proben wurde ein Prüfplatz konstruiert. Ein Schema des Aufbaus ist in Abbildung 16 gezeigt. Die fertige Anlage ist in Abbildung 17 zu sehen. Die blauen Pfeile des Schemas symbolisieren die Gaswege. Kommunikationsschnittstellen zwischen zwei Geräten sind durch schwarze Pfeile gekennzeichnet, bis auf die Ventilsteuerungen sind alle Schnittstellen bidirektional, es ist also eine Abfrage der aktuellen Parameter und Messwerte sowie ein Setzen der Sollwerte und Parameter möglich.

Um ein Gasgemisch aus einem Trägergas (z. B. synthetische Luft mit einer eingestellten Feuchte) und einer einstellbaren Prüfgas-Konzentration (z. B. Methan oder Kohlenmonoxid) zu erzeugen, wurden vier Massenflussregler (MFC) der Firma Wagner genutzt. Zwei Flussregler mit einem maximalen Fluss von 500 *ml/min* zur Anmischung des Trägergases (trockene und feuchte Luft) und für die Prüfgase zwei MFCs mit 100 und 3 *ml/min*. Trockenes und feuchtes Trägergas werden direkt in einem Mischblock (Abbildung 16: Mixer) zusammengeführt. Die Prüfgase werden über Ventile geleitet, um die ungewollten hohen Flüsse beim Einregeln des MFCs auf einen neuen Fluss abzufangen und erst nach Erreichen eines stabilen Flusses dem Gasstrom hinzuzuführen. Die MFCs werden direkt von einem PC gesteuert, die Schaltung der Ventile erfolgt mittels eines über USB eingebundenen μControllers von Atmel (ATMega 2561) mit einer selbst entwickelten Firmware.

Die Erzeugung einer Ozon-Konzentration im Gasgemisch geschieht durch einen Ozongenerator von UVP Modell SOG-1. Dieser besitzt ein *shield* zur Regulierung der Ozonerzeugung, es handelt sich dabei um eine Abschirmung der UV-Lampe. Da die Justage der Abschirmung nur manuell möglich ist, aber ein automatisierter Programmablauf die Messungen vereinfachte, wurde das Netzteil des Generators mittels einer Elektronik über den  $\mu$ Controller an- und ausgeschaltet. So war ohne manuelle Maßnahmen während einer Messung nur eine Ozonkonzentration möglich, diese konnte jedoch zeitlich frei programmiert werden.

Auf den Ozon-Generator folgt ein weiteres manuell bedienbares Ventil, das es ermöglicht, den Gasstrom auf einen Sensor oder durch einen programmierbaren Ofen zu einem Massenspektrometer zu leiten.

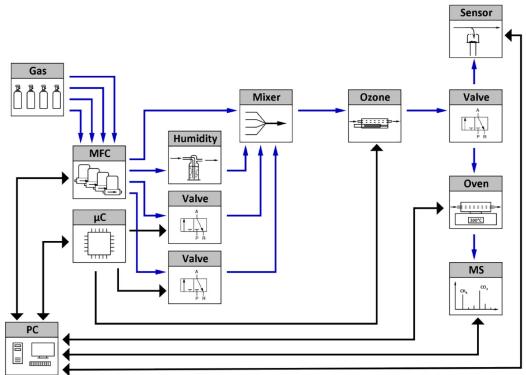


Abbildung 16: Schematischer Plan des Gasprüfplatzes. Blaue Pfeile symbolisieren einen Gaspfad, schwarze Pfeile zeigen eine bestehende Kommunikationsschnittstelle zwischen zwei Geräten. µC: Mikrocontroller; MFC: Massenflussregler; MS: Massenspektrometer.

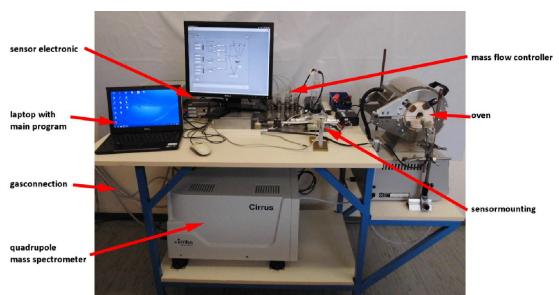


Abbildung 17: Aufbau zur Charakterisierung von gassensitiven Materialien.

Durch den Klappröhren-Ofen der Firma Carbolite (HSTS 15/150) wurde eine Quarzglasröhre mit einem Durchmesser von 4 cm geführt. Dies ermöglichte das Temperieren einer größeren Probenmenge in einer vorgegebenen Gasumgebung. Durch das nachgeschaltete Massenspektrometer kann das Gasgemisch analysiert und so die Abhängigkeit der Umsetzung zur Temperatur bestimmt werden.

Der Ofen wird direkt über den PC gesteuert. Die integrierte Eurotherm-Temperatur-Steuerung ermöglicht die Programmierung eines Temperaturprofils mit Rampen und Plateaus, die benötigten Steigungen innerhalb einer Rampe lagen jedoch außerhalb der Betriebsparameter des Ofens. Eine Platzierung des Temperaturfühlers zur Regelung direkt unterhalb der Probe (Abbildung 18) brachte eine Reduktion der Schwankungen innerhalb einer Rampe. Abbildung 19 zeigt den Sollwert für eine Rampe und die am Probenort gemessene Temperatur vor und nach dem Umbau.

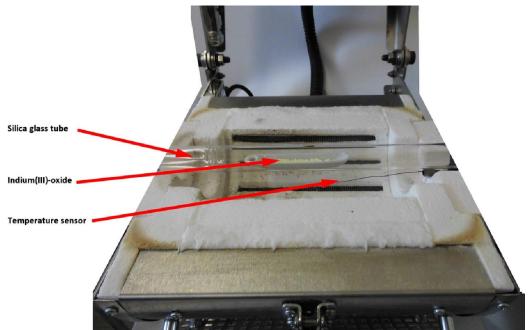


Abbildung 18: Carbolite-Ofen (HSTS 15/150) mit Probe / Platzierung des Temperaturfühlers

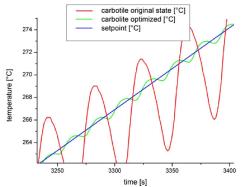


Abbildung 19: Temperaturschwankungen des Carbolite-Ofens vor (rot) und nach (grün) der Optimierung des Temperaturfühlers.

Bei dem verwendeten Massenspektrometer handelt es sich um ein Cirrius LM99 von MKS mit einem Quadrupol Massenfilter. Die Konfiguration und Datenaufnahme erfolgt über ein Programm des Herstellers, die Korrelation zwischen der Gasanalyse und der Temperatur erfolgt nachträglich durch ein weiteres selbst entwickeltes Programm.

#### 5.1.2 Sensormessung

Wie im vorangegangen Kapitel schon beschrieben wurde, kann das durch die Massenflussregler bereitgestellte Gasgemisch auch auf einen Sensor geleitet werden. In dieser Arbeit wurde der Leitwert der Sensor-Wirkschichten mit einer selbst entworfenen und aufgebauten Elektronik ausgelesen. Zeitgleich kann mit dieser Elektronik die Temperatur des Sensors gesteuert oder eine optische Lichtquelle wie zum Beispiel eine LED betrieben werden.

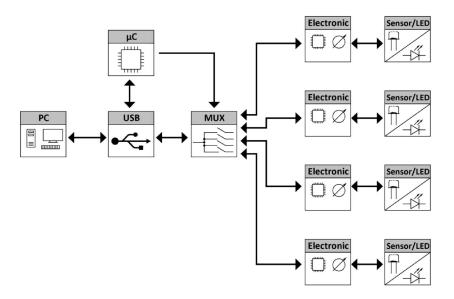


Abbildung 20: Schematischer Aufbau der Eigenbau-Elektronik zur Bestimmung des Leitwertes eines resistiven Sensors und Steuerung der Sensortemperatur. Alternativ zu einem Sensor kann eine Lichtquelle wie zum Beispiel eine LED betrieben werden. Der Multiplexer (MUX) wird in der Firmware der verwendeten µController realisiert.

Das Schema der Abbildung 20 zeigt den Aufbau dieser Elektronik. Über ein mit LabView entwickeltes Programm werden die Parameter einer Sensormessung eingestellt und Messdaten aufgenommen. Die Möglichkeit, Parameter während einer laufenden Messung ändern zu können, erlaubt eine Auswertung des Leitwertes am PC und eine Anpassung der Parameter. In der Dissertation von J. Hennemann [86] wurde dies genutzt: Fiel der Leitwert unter einen Grenzwert, wurde die Temperatur des Sensors automatisch erhöht und bei Überschreiten einer oberen Grenze wurde die Sensortemperatur wieder abgesenkt.

In einer Messeinheit befinden sich vier identische Messelektroniken (Abbildung 20: Electronic) mit einem eigenen μController (Atmel ATMega 2560) zum Betrieb von Sensoren oder LED-Lichtquellen. Die Datenübertragungen zwischen den Messelektroniken und einem PC wird durch ein FT245 der Firma FTDI realisiert. Zur Ermöglichung einer stabilen Verbindung wurde ein Optokoppler integriert, dieser trennt die Messeinheit galvanisch vom angeschlossenen PC.

Um die Kommunikation zwischen einem PC und der gesamten Messeinheit zu organisieren, wird ein weiterer  $\mu$ Controller (Abbildung 20:  $\mu$ C) der Firma Atmel (ATMega 2561) als Master- $\mu$ C genutzt. Dieser steuert den softwarebasierten Multiplexer (Abbildung 20: MUX). Hierdurch wird sichergestellt, dass die  $\mu$ Controller der Messelektroniken einander in der Kommunikation mit dem PC nicht stören und dass eine Parametereinstellung des PCs von dem  $\mu$ Controller der richtigen Messelektronik empfangen wird. Die Übertragung der Messdaten erfolgt in einer festgelegten Reihenfolge und wird ebenfalls durch den Master  $\mu$ Controller organisiert.

In Abbildung 21 ist die Schaltung der verwendeten Messelektronik schematisch dargestellt. In Abbildung 22 ist die Elektronik zur Messung und Steuerung eines Sensors abgebildet, der Anschluss eines Sensors erfolgt mit den gezeigten USB Typ B print Buchsen. Der zugrunde liegende Schaltplan wurde mithilfe des Programms Eagle der Firma CadSoft Computer GmbH selbst entworfen.

Ein zentraler  $\mu$ Controller (ATMega 2560) steuert alle Bauteile einer Messelektronik. Die Firmware dieses  $\mu$ Controllers wurde in Assembler Code selbst geschrieben. Die Bestimmung des Leitwerts eines resistiven Sensors erfolgt über den in Abbildung 20 mit "Connection conductance" bezeichneten Anschluss. Die gezeigte Messelektronik ermöglicht eine Messung des Leitwertes bei einem konstanten Spannungsabfall über der sensitiven Schicht des Sensors. Insgesamt verfügt eine Messelektronik über acht Referenzwiderstände und kann somit Leitwerte im Bereich von 0,1 S bis  $10^{-9} S$  (für Widerstände  $10~\Omega$  bis  $10^{9}~\Omega$ ) messen. Die Auswahl des Referenzwiderstands erfolgt automatisch von dem  $\mu$ Controller und wird ggf. nach jeder Einzelmessung angepasst.

Zur Leitwertmessung wurden verschiedene Messmodi in der Firmware umgesetzt, die über die Steuersoftware am PC ausgewählt werden können. Es handelt sich hierbei um unterschiedliche Profile des Spannungsabfalls über dem Sensor und es kann zwischen einer Messung bei einer dauerhaft anliegenden Spannung, einer gepulsten oder einem frei gewählten Spannungsprofil gewählt werden.

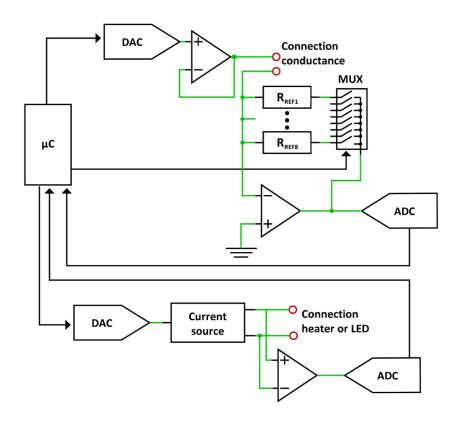


Abbildung 21: Schematischer Aufbau der konstruierten Elektronik zur Bestimmung des Leitwerts eines resistiven Sensors und Steuerung der Sensortemperatur. Alternativ zu einem Sensor kann auch eine Lichtquelle, wie zum Beispiel eine LED, betrieben werden. Grüne Linien zeigen elektrische Verbindungen und schwarze Pfeile Kommunikationsschnittstellen zur Datenübertragung zwischen dem µController und den Digital Analog Convertern (DAC) und den Analog Digital Convertern (ADC).

Die Messelektronik verfügt noch über weitere ADC-Eingänge. Mithilfe dieser kann eine Mehrpunktmessung an einer sensitiven Schicht erfolgen. Damit ist es zum Beispiel möglich, nicht nur den Gesamtwiderstand eines Sensors auszulesen, sondern auch einzelne Bereiche wie Kontakt und Schichtwiderstände zu messen. Dies benötigt jedoch spezielle Substrate und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht genutzt.

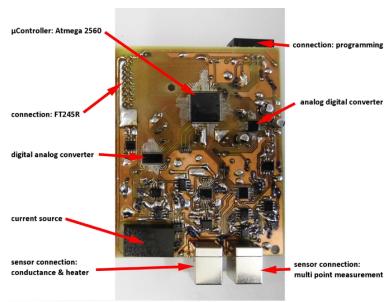


Abbildung 22: Elektronik zur Bestimmung des Leitwerts eines resistiven Sensors und Steuerung der Sensortemperatur oder einer stromgesteuerten Lichtquelle.

Die Messelektronik verfügt über eine Stromquelle RCD 0.35, diese ist über einen Anlog-Eingang regelbar und stellt den Strom an den Anschlüssen "Connection heater or LED" (Abbildung 20) bereit. Die gewählte Stromquelle wurde charakterisiert und die Spannung-/Strom-Kennlinie in der Software hinterlegt. Durch Messung des Spannungsabfalls über den Stromquellen Anschlüssen kann der angeschlossene Widerstand bestimmt werden. Da die verwendeten Sensorsubstrate über einen integrierten PT-Heizer verfügen, deren Widerstand einer Sensortemperatur entspricht (Abschnitt 5.2), war es möglich, eine Temperatursteuerung für Sensoren mit dem gezeigten Aufbau zu realisieren. Die Regelung im μController erfolgt nur über den Widerstand des PT-Heizers, die Umrechnung zwischen Widerstand und Temperatur findet lediglich im PC-Steuerprogramm statt. Zur Regelung wurde ein selbst geschriebener PID-Algorithmus in der Firmware integriert, dessen Parameter allesamt über den PC eingestellt werden können. Ebenso sind der Grundwiderstand des Heizers und der Kabelwiderstand in der Berechnung berücksichtigt. Für die Betriebstemperatur des Sensors stehen zwei temperaturbasierte Modi zur Verfügung, zum einen kann der Sensor mit einer konstanten Temperatur betrieben oder ein zyklisches Temperaturprofil erzeugt werden. Im temperaturzyklischen Betrieb werden in jedem Zyklus zu gleichen Zeitpunkten Messpunkte aufgenommen, so wird in jedem Zyklus eine identische Anzahl an äquidistanten Messpunkten erzeugt. Dies vereinfacht eine weitere Auswertung durch zum Beispiel eine lineare Diskriminanzanalyse (LDA), wie sie in der Dissertation von M. Bauer [87] genutzt wurde. In Abbildung 23 sind das Anfahren einer konstanten Temperatur, die Ausregelung einer Störung, hervorgerufen durch eine Fluss- Änderung von 50 *ml/min* auf 500 *ml/min* und ein Temperaturzyklus zu sehen.

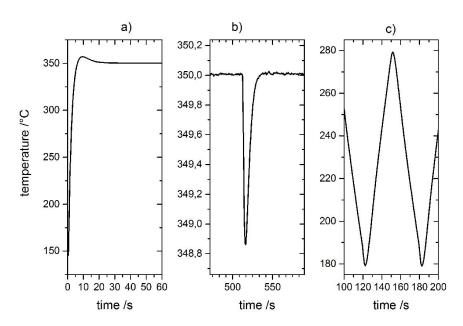


Abbildung 23: Arbeitsbeispiele der in dieser Arbeit verwendeten PID Steuerung der Sensortemperatur. a) Anfahren einer konstanten Temperatur, b) Ausreglung einer Störung infolge einer Fluss-Änderung von 50 auf 500 *ml/min*, c) Temperaturzyklus

Des Weiteren ist es möglich, die Messelektronik auf eine Ausgangsleistung anstatt auf eine Temperatur an dem Sensor-Heizungsanschluss regeln zu lassen.

Für den Betrieb einer LED wird die PID-Reglung des  $\mu$ Controllers deaktiviert und nur das im Steuerprogramm festgelegte Strom-Profil abgefahren.

Die Elektronik, das Steuerprogramm und die Firmware der  $\mu$ Controller wurden im Rahmen dieser Arbeit selbst entwickelt. Für die Steuersoftware wurde LabView 2014 verwendet und die Firmware wurde in Assembler Code mit Atmel Studio geschrieben.

## 5.1.3 Sensorblock und Beleuchtung

Um die Widerstandsveränderung eines Sensors auf ein angebotenes Gasgemisch zu untersuchen, wurden die präparierten Sensoren in einem Sensorblock aus Peak und PTFE montiert und dieser in den Gasstrom integriert. Die Sensorblöcke besitzen vier Fassungen, um mehrere Sensoren gleichzeitig zu messen. Zur Charakterisierung der Sensoren unter dem Einfluss einer Beleuchtung wurden zwei gegenüberliegende Öffnungen verschlossen und gegenüber dem Sensor eine Lichtquelle eingepasst. Für diese Arbeit wurden zwei unterschiedliche LEDs als Lichtquellen verwendet. Die LED LL-504BC2E-B4-2GC der Firma Lucky Light Elec. Co mit einer Wellenlänge im Bereich von  $466 \, nm$ , einem Öffnungswinkel von  $2\theta_{1/2} = 20^{\circ}$  (Winkel, bei dem die Beleuchtungsintensität die Hälfte der axialen Beleuchtungsintensität beträgt). Der Abstand dieser LED zur sensitiven Schicht beträgt ca.  $4\pm1 \, mm$ .

Als zweite Lichtquelle wurde die LED UVx-340HL5N der Firma Roithner Lasertechnik GmbH, Schweiz verwendet. Diese UV-LED besitzt ein TO5-Gehäuse mit einer hemisphärischen Quarzglaslinse, die den schmalen Öffnungswinkel von  $2\theta_{1/2}$  = 6° ermöglicht. Die Wellenlänge liegt bei 340 nm. Die Leistung der LED beträgt laut Hersteller 0,6 mW. Der Abstand dieser UV-LED zur sensitiven Schicht beträgt ca. 4±1 mm.

Zur übersichtlicheren Benennung wird die LED LL-504BC2E-B4-2GC im Folgenden als 466 nm LED bezeichnet und die LED UVx-340HL5N als 340 nm LED.

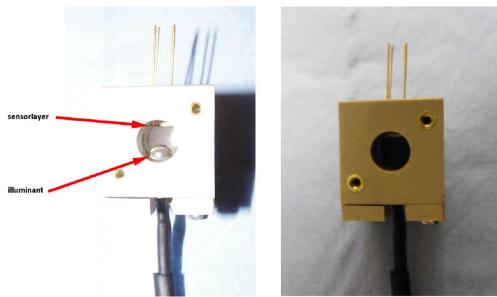


Abbildung 24: Abbildung des verwendeten Sensorblocks mit einer LED als Beleuchtungsmittel gegenüber dem Sensor. Links ist der Sensorblock überlichtet gezeigt, um Sensor und LED zu zeigen.

In Abbildung 24 ist der verwendete Sensorblock mit montiertem Sensor und LED zu sehen. Zur Steuerung durch die entwickelte Messelektronik wurden die LEDs an ein Kabel mit entsprechendem Anschluss an die Messelektronik angebracht, die zwei verwendeten LEDs sind in Abbildung 25 gezeigt.

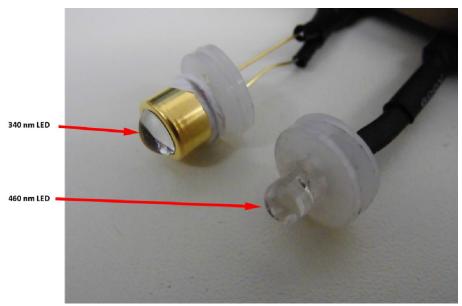


Abbildung 25: Bild der zwei LEDs

Die Ansteuerung der LEDs erfolgte mit der entwickelten Messelektronik. Im Steuerprogramm am PC kann ein Stromprofil bestehend aus Flanken, Rampen, Plateaus programmiert werden, welches dann periodisch abgefahren wird.

#### 5.1.4 Intensitätsvariation

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Leitwertreaktion einer Sensorwirkschicht auf eine Beleuchtung wurde der Abstand zwischen der Beleuchtungsquelle und der Sensorwirkschicht variiert. Hierzu wurden auf zwei gegenüberliegenden eindimensionalen Manipulatoren Halterungen für einen Sensor und eine LED montiert und diese auf einer Platte befestigt. Für die Messungen wurde der Aufbau mit einer Edelstahlbox gegen Außeneinwirkungen abgeschirmt. Eine integrierte Gaszuführung ermöglichte die Erzeugung einer kontrollierten Atmosphäre während der Messungen.

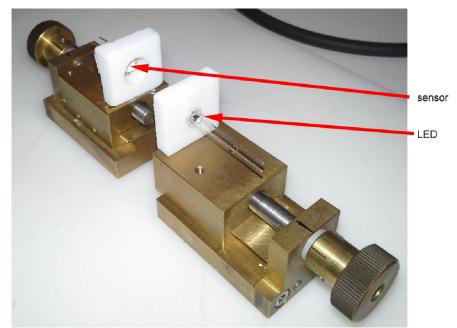


Abbildung 26: Linear-Manipulatoren zur Variation des Abstandes eines Sensors zu einer Beleuchtungsquelle

#### 5.1.5 Ozonkonzentrationen

Wie schon in Kapitel 5.1.1 beschrieben, wurde die Ozonkonzentration in dem Gas-Fluss mit einem Ozongenerator von UVP Modell SOG-1 erzeugt. Die erzeugte Ozonkonzentration ist bei diesem Modell vom durchströmenden Gas-Fluss und der Abschirmung der UV-Lampe abhängig. Der Hersteller stellt Kennlinien für Flüsse mit 500, 1000 und 2000 *ml/min* zur Verfügung. Um weitere eigene Kennlinien für kleinere Gas-Flüsse zu erstellen, wurde ein Ozonmessgerät von 2B Technologies Modell 202 verwendet. Dieses Gerät benötigt für einen optimalen Betrieb 1000 *ml/min*. Zur Aufnahme der Kennlinien wurde dem Ozon versetzten Gas-Fluss einer weiterer Gas-Fluss von 1500 *ml/min* hinzugefügt und die Ozonkonzentration gemessen – Abbildung 27 zeigt diesen Aufbau schematisch. Aus den Messwerten und den bekannten Flüssen konnte so die im Gasstrom erzeugte Ozonkonzentration berechnet werden.

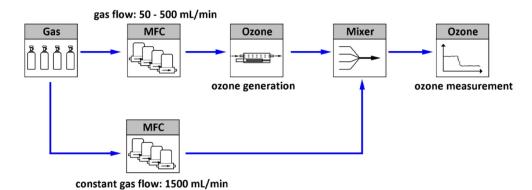


Abbildung 27: Schematischer Aufbau zur Aufnahme von Kennlinien des Ozongenerators

Es wurden Daten für die Flüsse 100, 200 und 500 ml/min und die Blenden Stellungen des Ozon-Generators zwischen 0.25 und 2 aufgenommen. Die Daten wurden linear gefittet und die Kennlinien werden in Abbildung 28 gezeigt. Die Ergebnisse des linearen Fittens sind in Tabelle 2 aufgelistet. Für einen Fluss von 50 ml/min wurde eine Ozonkonzentration ohne Abschirmung der Lampe mit  $(8626,56 \pm 744,30)$  ppb bestimmt. (Der Shield-Wert gibt den unabgeschirmten Bereich der UV-Lampe zuzüglich eines Offsets in Inch an).

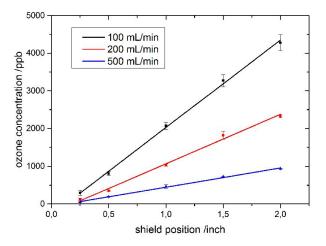


Abbildung 28: Kennlinien der erzeugten Ozonkonzentration in Abhängigkeit der nicht abgeschirmten UV-Lampe (entspricht der *Shield Position* + Offset in Inch) des Ozongenerators SOG-1

Fluss [ml/min]	Steigung [ppb/inch]	Fehler Steigung [ppb/inch]	Y-Achsenschnittpunkt [ppb]	Fehler Y-Achsenschnittpunkt [ppb]
100	2318,21	52,91	-290,8353	65,07214
200	1307,79	54,50	-241,71327	67,02282
500	510,76	15,46	-64,20432	19,01399

Tabelle 2: Kennliniendaten des linearen Fittes der Ozonkonzentration des Ozongenerators SOG-1 zu Abbildung 28

#### 5.2 Sensoren

Um die resistiven Änderungen auf die umgebende Atmosphäre des gassensitiven Indium(III)-oxid\*-Pulvers zu messen, wurden diese Pulver auf 3x3 mm Sensorsubstrate mit integriertem Heizer der Firma UST aufgetragen. Diese Substrate bestehen aus einem Aluminiumoxidträger mit aufgebrachten Platinelektroden, bestehend aus Kontaktelektroden und den Heizerbahnen, die durch eine Passivierungsschicht von der sensitiven Schicht getrennt sind. In Abbildung 29 sind ein Substrat und der schematische Aufbau abgebildet.

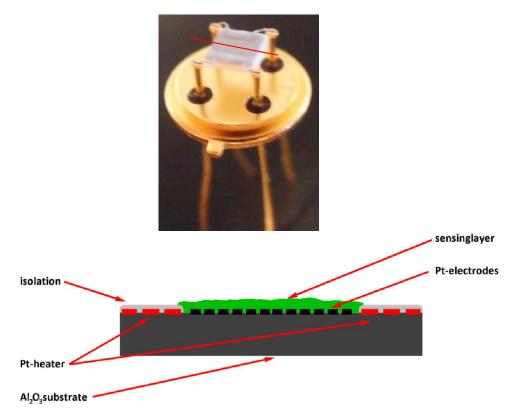


Abbildung 29: Substrat der Firma UST Umweltsensortechnik GmbH. Oben: Substrat mit sichtbarer Elektrodenstruktur, unten: Querschnitt entlang der roten Linie der im oberen Teil mit aufgetragener sensitiven Schicht.

Die Substrate wurden vor dem Auftragen der sensitiven Schicht in Isopropanol, Ethanol und in destilliertem Wasser gereinigt und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

Zur Sensorpräparation wurden 25 mg des sensitiven Materials mit einem Milliliter destillierten Wassers vermischt und zwei Minuten lang in einem Ultraschallbad dispergiert. Ein bis fünf  $\mu$ l

dieser Suspension wurden auf ein gereinigtes Sensorsubstrat aufgetragen. Die Trocknung erfolgte mit der selbst erstellten Temperbox und dem Temperprogramm. Die Temperbox diente zum Heizen der Sensorsubstrate über deren integrierten Heizer durch Anlegen einer Spannung. Über das Temperprogramm konnte diese Spannung gesteuert werden. Zur Entfernung des Dispersionsmittels wurde eine periodische Rechteckpulsspannung von 3 V mit einer Frequenz von einem Hertz und einem Tastverhältnis von 30 % genutzt (0,7 s liegen 0 V an der Sensorheizung an; 0,3 s liegen 3 V an der Sensorheizung an). Nach 10 Minuten Pulstrocknung wurde die Heizspannung innerhalb einer Stunde von 0 auf 2,5 V erhöht und 3 Stunden gehalten. In Abbildung 30 ist die verwendete Temperbox gezeigt.

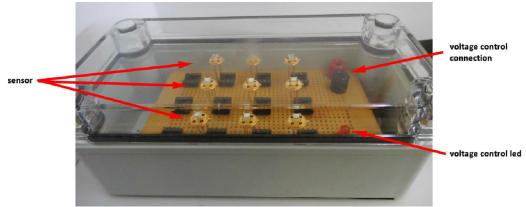


Abbildung 30: Temperbox zur Trocknung der nass präparierten Sensoren.

## 5.3 Materialen

Die Herstellung des mesoporösen Materials erfolgte an der Uni Paderborn in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Thorsten Wagner im Kit-6-Verfahren.

Als weiteres Material wurde Indium(III)-oxid der Firma ABCR GmbH & Co.KG mit der Bezeichnung AB102311 verwendet. Es handelt sich dabei um 99,99 % reines Indium(III)-oxid. In den folgenden Beschreibungen wird dieses als unporöses Indium(III)-oxid bezeichnet.

## 5.4 Analytische Messungen

#### 5.4.1 Rasterelektronenmikroskop

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wurden an dem HREM MERLIN von Zeiss der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Janek der Justus-Liebig-Universität Gießen erstellt.

## 5.4.2 Physisorption

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden an der Universität Paderborn von der Arbeitsgruppe Dr. Thorsten Wagner durchgeführt. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden an den Geräten der Firma Quanatchrome (NOVA 4000e und Auosorb-6B) bei einer Temperatur von 77 *K* untersucht. Die Materialien wurden vor jeder Messung 12 Stunden unter Vakuum bei 120 °*C* ausgeheizt.

Die Physisorption Isotherme wurden im Bereich von 0,05 und 0,995 des Relativdrucks ( $p/p_0$ ) gemessen. Für die Adsorption wurden 33 und für die Desorption 40 Datenpunkte aufgenommen. Die spezifische Oberfläche wurde mithilfe der BET-Methode im Bereich der Relativdrücke von 0,01 und 0,03 bestimmt.

Das Porenvolumen wurde über den adsorbierten Stickstoff bei einem Relativdruck von 0,099 bestimmt. Die Porendurchmesser-Verteilung wurde mittels der BJH-Methode berechnet.

## 5.4.3 Pulver-Röntgendiffraktogramme (XRD)

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme wurden an der Universität Paderborn von der Arbeitsgruppe Dr. Thorsten Wagner an dem Pulver-Röntgendiffraktometer AXS D8 Advance mit Sekundärmonochromator aufgenommen. Die Cu-K $\alpha$  Röhre wurde bei 40 kV und 40 mA betrieben.

Die Kleinwinkel-Messungen erfolgten im Winkelbereich von  $2\theta = 0^{\circ}$  -  $5^{\circ}$  mit einer Schrittweite von  $0,0075^{\circ}$ .

Die Weitwinkel-Messungen wurden im Bereich von  $2\theta = 20^{\circ}$  -  $80^{\circ}$  mit einer Schrittweite von  $0.02^{\circ}$  durchgeführt.

## 5.4.4 Wellenlängenspektren der Lichtquellen

Die Wellenlängenspektren der verwendeten Lichtquellen wurden an der Universität Gießen am Institut für Organische Chemie von der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Peter R. Schreiner aufgenommen. Hierzu wurde ein faseroptisches Spektrometer SD2000, Ocean Optics, mit einer Integrationszeit von 60 ms verwendet.

## 6 Ergebnisse

# 6.1 Charakterisierung des im Kit-6-Verfahren hergestellten mesoporösen Indium(III)-oxids

Im Folgenden werden kurz die Strukturanalysen des in dieser Arbeit verwendeten mesoporösen Indium(III)-oxids vorgestellt. Das Material wurde an der Uni Paderborn in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Thorsten Wagner in einer Kit-6-Synthese hergestellt. Die Physisorption-Messungen und Aufnahme der Pulver-Röntgendiffraktogramme erfolgten ebenfalls in dieser Arbeitsgruppe. Die Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop wurden an der Universität Gießen erstellt.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme des synthetisierten Indium(III)-oxids sind im Kleinwinkelbereich in Abbildung 31 und im Weitwinkelbereich in Abbildung 32 gezeigt.

Im Kleinwinkelbereich ist ein Reflex bei  $2\theta = 1,025^{\circ}$  zu erkennen, dies lässt auf eine langreichweitige Ordnung des Systems schließen.

Mittels des Programms Diamond der Firma Crystal Impact GbR wurde anhand der Strukturdaten aus der Arbeit von Marezio [25] (Tabelle 1) ein Pulver-Röntgendiffraktogramm erstellt (Abbildung 2). Im Vergleich zeigt das aufgenommene Weitwinkel Pulver-Röntgendiffraktogramm (Abbildung 32) die für kubisches Indium(III)-oxid typischen Reflexe für die Raumrichtungen: 222, 400, 440 und 622. In den Arbeiten von Wagner et al. und Waitz et al. [88, 89] sind ebenfalls ähnliche Pulver-Röntgendiffraktogramme für im Kit-6-Verfahren hergestellte mesoporöse Indium(III)-oxide zu finden.

Die Stickstoff-Physisorptionsmessung ist in Abbildung 33 dargestellt. Die Isotherme hat die Form des Typ IV nach *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [62]. Die erkennbare Hysterese zwischen der Adsorption und Desorption ist charakteristisch für eine mesoporöse Struktur.

Die mittels der BJH-Methode berechnete Porendurchmesser-Verteilung ist in Abbildung 34 aufgetragen. Es sind Poren mit einem Durchmesser von 4,1 nm, 5,4 nm und 13 nm vorzufinden. Allerdings ist zu beachten, dass die mittels der BJH-Methode berechneten Werte um bis zu 25 % unterschätzt werden [90].

Das Porenvolumen des mesoporösen Indium(III)-oxides beträgt 0,38 ml/g und die mittels der BET-Methode bestimmte Oberfläche wurde zu  $100 \ m^2/g$  berechnet.

Zur Berechnung der Wandstärke der Poren werden die Gitterkonstante (a) des kubischen Systems und die Porendurchmesser ( $d_{pore}$ )der Proben genutzt.

Es gilt für ein kubisches System:

$$a = d_{211} \cdot \sqrt{6} \tag{1}$$

Aus der Bragg-Gleichung ergibt sich:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \tag{2}$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \tag{3}$$

Somit folgt für die Porenwandstärke ( $t_{pore}$ ) eines kubischen Systems:

$$t_{pore} = \frac{a}{2} - d_{pore} \tag{4}$$

$$t_{pore} = \frac{\lambda}{4 \cdot \sin \theta} \cdot \sqrt{6} - d_{pore} \tag{5}$$

Zur Berechnung der Porenwandstärke des für diese Arbeit synthetisierten Indium(III)-oxids wird der mittlere Porenradius von 4,75 nm angenommen, damit ergibt sich eine Porenwandstärke von 5,8 nm.

Mit einem Rastelektronenmikroskop wurden Aufnahmen des verwendeten Materials angefertigt (Abbildung 35). Diese bestätigen die Annahme, dass die Synthese eines mesoporösen m Indium(III)-oxids erfolgreich war. Mittels Auszählung wurde die mittlere Partikelgröße zu 175 ±90 nm bestimmt.

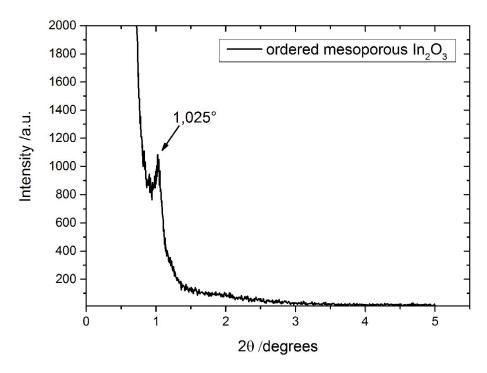


Abbildung 31: Pulver-Röntgendiffraktogramme im Kleinwinkelbereich eines in einer Kit-6-Synthese hergestellten Indium(III)-oxids.

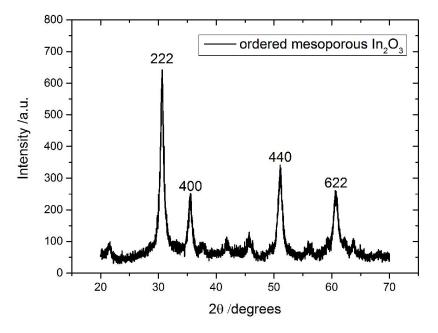


Abbildung 32: Pulver-Röntgendiffraktogramme im Weitwinkelbereich eines in einer Kit-6-Synthese hergestellten Indium(III)-oxids

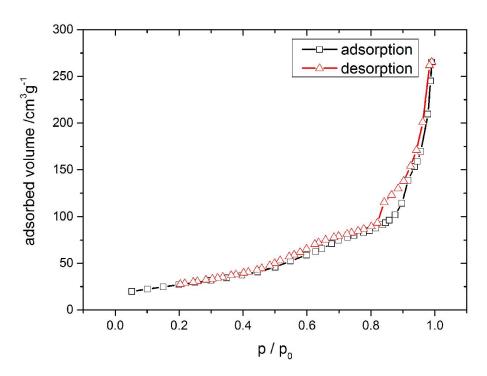
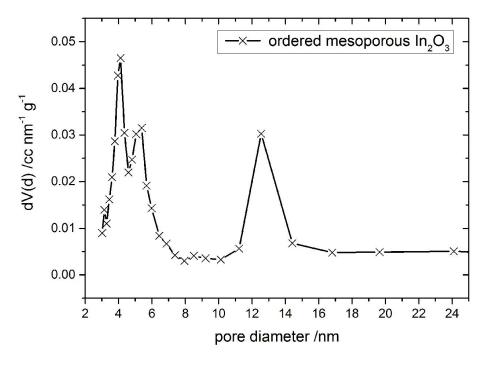


Abbildung 33: N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme eines im Kit-6-Verfahren hergestellten mesoporösen Indium(III)-oxids



 $Abbildung\ 34:\ \ Porendurchmesser-Verteilung\ eines\ im\ Kit-6-Verfahren\ hergestellten\ mesopor\"{o}sen\ Indium(III)-oxids$ 

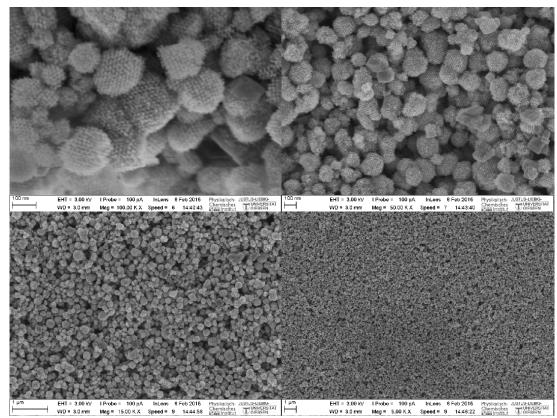


Abbildung 35: Rasterelektronen-Aufnahmen des für die Sensoren verwendeten mesoporösen Indium(III)-oxids. In allen Bildern ist dieselbe Probe in unterschiedlichen Auflösungen zu sehen.

## 6.2 Charakterisierung eines unstrukturierten Indium(III)-oxids

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme des industriell hergestelltem Indium(III)-oxids (AB102311 der Firma ABCR GmbH & Co.KG) und eine Probe des Materials, die für 24 Stunden bei 500  $^{\circ}C$  getempert wurde, sind im Weitwinkelbereich in Abbildung 36 dargestellt.

Ein Vergleich mit dem theoretischen erstellten Pulver-Röntgendiffraktogramm aus Abbildung 2 macht sichtbar, dass die charakteristischen Reflexe des Indium(III)-oxids vorhanden sind. Ein Unterschied in den Halbwertsbreiten der beiden Proben ist nicht festzustellen.

Die REM-Aufnahmen der beiden Proben in Abbildung 37 zeigen, dass in beiden Proben Partikel unterschiedlicher Größe vorhanden sind. Bei der ungetemperten Probe bestehen die größeren Partikel aus Clustern, welche nach der Temperung der Probe nicht mehr zu erkennen sind.

Mittels Auszählung wurde die mittlere Partikelgröße der kleineren Partikel, die in beiden Proben zu finden sind, zu  $85 \pm 35 \, nm$  bestimmt.

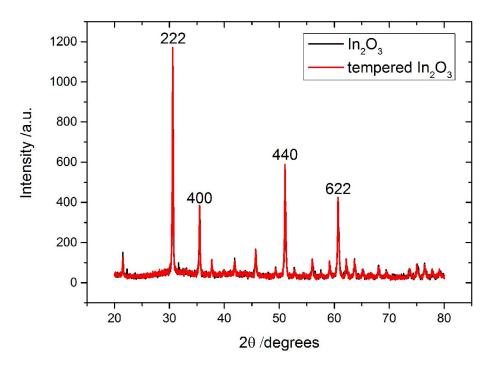


Abbildung 36: Pulver-Röntgendiffraktogramme im Weitwinkelbereich eines kommerziell hergestellten Indium(III)-oxides (AB102311 der Firma ABCR GmbH & Co.KG) und einer für 24 Stunden bei 500 °C getemperten Indium(III)-oxid-Probe aus der gleichen Batchproduktion.

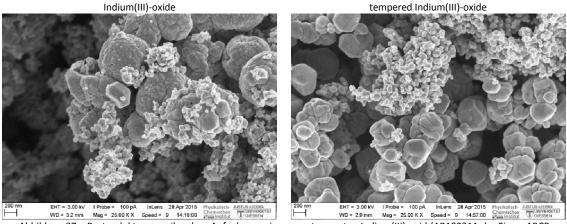


Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer ungetemperten Indium(III)-oxid (AB102311 der Firma ABCR GmbH & Co.KG) Probe (links) und einer für 10 Stunden bei 500 °C getemperter Indium(III)-oxid-Probe derselben Charge (rechts).

## 6.3 Morphologie der Sensorschichten

Die in dieser Arbeit untersuchten Sensoren wurden mittels Auftropfen aus dispergiertem Indium(III)-oxid hergestellt (Abschnitt 5.2). Die Sensorschichten weisen Hohlräume zwischen den benachbarten Partikeln auf, diese werden im Folgenden als interpartikuläre Poren bezeichnet. Eine einfache Abschätzung der Porengröße wird unter der Annahme erstellt, dass alle Partikel den gleichen Radius aufweisen, diese kugelförmig sind und sich in der dichtesten Kugelpackung anordnen. Mithilfe der schematischen Abbildung 38 ergibt sich Folgendes:

$$\alpha = \beta = \gamma = 60^{\circ} \tag{6}$$

$$\alpha/2 = 30^{\circ} \tag{7}$$

$$\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{r_{grain}}{r_{grain} + r_{pore}} \tag{8}$$

$$r_{pore} = \frac{r_{grain}}{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} - r_{grain} \tag{9}$$

$$r_{pore} = 0.15 \cdot r_{grain} \tag{10}$$

Damit ergibt sich ein interpartikularer Porenradius für die unstrukturierten Materialien von  $(12,8\pm5,3)$  nm und für die strukturierten mesoporösen Proben  $(26\pm14)$  nm. Die interpartikularen Poren der Sensorschichten aus strukturiertem Indium(III)-oxid sind also doppelt so groß wie die Poren in einer Sensorschicht aus dem unstrukturierten Material.

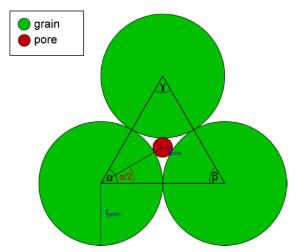


Abbildung 38: Schematische Abbildung zur Abschätzung des interpartikularen Porenradius

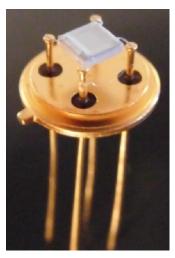


Abbildung 39: Aufnahmen einer Sensorschicht hergestellt aus 5  $\mu l$  Suspension.

## 6.4 Spektrum der Lichtquellen

Die Spektren der genutzten Lichtquellen sind in Abbildung 40 ersichtlich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Intensitätsmaxima liegen alle im Wellenlängenbereich der vom Hersteller angegebenen Bereiche.

	Wellenlänge der maximalen Intensität [nm]	Energie [eV]	Halbwertsbreite [nm]
UVx-340HL5N	339,2	3,655	15,1
LL-504BC2E-B4-2GC	468,3	2,647	39,5

Tabelle 3: Wellenlänge der Intensitätsmaxima und Halbwertsbreiten der Spektralanalyse der verwendeten Lichtquellen

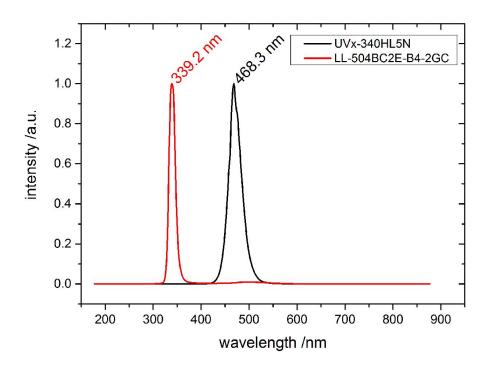


Abbildung 40: Spektren der verwendeten Lichtquellen. Aufgenommen bei 20  $^{\circ}$ C Raumtemperatur und einer Stromstärke von 26 mA für die LED: UVx-340HL5N und 26 mA für die LED: LL-504BC2E-B4-2GC

## 6.5 Periodisch, symmetrische Pulsbeleuchtung

#### 6.5.1 Unstrukturiertes Indium(III)-oxid

Es wurden Sensoren, wie zuvor beschrieben, mit 2  $\mu l$  einer Dispersion aus unstrukturiertem Indium(III)-oxid (AB102311 der Firma ABCR GmbH & Co.KG) und Wasser hergestellt. Einer dieser Sensoren wurde nach dem Standard Temperprogramm (5.2) für weitere 24 Stunden bei 500 °C getempert. Beide Sensoren wurden nacheinander in dem Gasprüfplatz installiert und es wurde zweimal der Leitwertverlauf als Reaktion auf ein einfaches Gasprofil aufgenommen, jeweils mit einer unterschiedlichen Beleuchtung. Die Messungen lagen 11 Stunden auseinander. In der ersten Messung wurde die 460 nm LED als Lichtquelle genutzt, in der zweiten Messung die 340 nm LED. Die Beleuchtung erfolgte in einem periodischen Rechteckprofil mit  $0.1 \, Hz$ , bestehend aus einem unbeleuchteten 5 Sekunden Abschnitt, gefolgt von einer 5 Sekunden langen Beleuchtung. Die 460 nm sowie die 340 nm LED wurden mit 26±1 mA Strompulsen betrieben. Die Messungen (Einlaufen, Reaktion und Regeneration) erfolgten bei einem konstanten Fluss von 200 ml/min und 20 % relativer Feuchte. Nach einer Stunde wurde der

Ozon-Generator mit Shield-Stellung 0,5 ( $\triangleq$  410 ppb) für 20 Minuten aktiviert, die Regeneration wurde eine weitere Stunde aufgezeichnet.

Die Daten dieser Messungen sind für den im Standardverfahren getemperten Sensor in Abbildung 41 geplottet, Abbildung 42 zeigt den Leitwertverlauf des bei 500 °C getemperten Sensors. Die Bereiche nach 50 Minuten und 15 Minuten nach Ozonaufgabe sind gesondert in höherer Auflösung abgebildet. Die blauen Bereiche markieren die Beleuchtungszeiten des Sensors.

Aus beiden Messungen wurde die Leitwerterhöhung des Sensors als Reaktion auf einen Beleuchtungspuls bei 3005 und 4505 Sekunden sowie der Leitwert nach 3010 und 4505 Sekunden ermittelt (Tabelle 4). Des Weiteren wurde für jeden Sensor das Verhältnis der Leitwertänderungen ( $\Delta\sigma_{340}/\Delta\sigma_{460}$ ) zu den Zeitpunkten 3005 und 4505 Sekunden und dem Leitwert ( $\sigma_{340}/\sigma_{460}$ ) zum Zeitpunkt 3010 Sekunden zwischen den Beleuchtungen gebildet (Tabelle 5).

Die berechneten Verhältnisse der Leitwerterhöhungen und des Leitwerts sind für den getemperten Sensor um 30 bis 500 % erhöht.

Für den im Standardverfahren getemperten Sensor steigt der Leitwert des Sensors zu Beginn der Messung und der Beleuchtung innerhalb von einer Minute um eine Größenordnung an. Nach 20 Minuten stellt sich für die 340 nm Beleuchtung ein Gleichgewicht der Leitwertreaktion auf das An- und Ausschalten der Lichtquelle ein, der Leitwert erreicht ein Plateau. Dies ist bei einer Beleuchtung mit 460 nm nicht festzustellen. Nach 50 Minuten bildet der Leitwert sowohl für die 340 als auch die 460 nm Beleuchtung eine Dreiecks-Funktion als Reaktion auf die symmetrische Pulsbeleuchtung (Abbildung 41 a), c)). Unter dem Angebot von 410 ppb Ozon ändert sich diese Dreiecksform zu einer Sägezahnform. Nachdem der Ozongenerator ausgeschaltet wurde (Abbildung 41 (80 min)), erhöht sich der Leitwert wieder. Hierbei ist kein signifikanter Unterschied in der absoluten Regenerationsrate zwischen den Beleuchtungen zu erkennen. Eine relative Aussage über die Regeneration erscheint nicht sinnvoll, da der Leitwert bei einer Beleuchtung mit 460 nm innerhalb einer Stunde kein Plateau erreichte.

Der getemperte Sensor zeigt einen sprunghaften Anstieg des Leitwerts innerhalb der ersten Minute der Messung als Reaktion auf die Beleuchtung. Eine Messung ohne Beleuchtung zeigte diesen Sprung zu Beginn nicht. Bei einer symmetrischen Pulsbeleuchtung mit 340 nm fällt der Leitwert des Sensors nach dem ersten Anstieg wieder ab. Der Leitwertanstieg und Leitwertabfall als Reaktion auf An- und Ausschalten der Lichtquelle erreichen ein Gleichgewicht nach ca. 20 Minuten, ebenso bei einer Beleuchtung mit 460 nm. Nach 50 Minuten gleicht die Leitwertreaktion auf die Pulsbeleuchtung mit 340 nm als auch 460 nm einer abgeschwächten Sägezahnfunktion (Abbildung 42 a), c)). Die Beaufschlagung des Sensors mit Ozon führt zu einem

Abfall des Leitwerts. Im Verlauf des Ozonangebotes erhöht sich der Leitwert des Sensors bei einer 340 nm Beleuchtung. In beiden Fällen prägt sich die Sägezahnfunktion des Leitwertes als Reaktion auf die Pulsbeleuchtung weiter aus (Abbildung 42 b), d)).

Nach dem Ausschalten des Ozongenerators steigt der Leitwert des Sensors wieder an. Bei der Beleuchtung des Sensors mit 340 nm steigt der Leitwert über den ursprünglichen Wert und fällt dann wieder, ähnlich dem Leitwertverlauf zu Beginn der Messung. Bei der Pulsbeleuchtung durch eine 460 nm-LED steigt der Leitwert in diesem Bereich exponentiell an und geht dann in einen linearen Verlauf über.

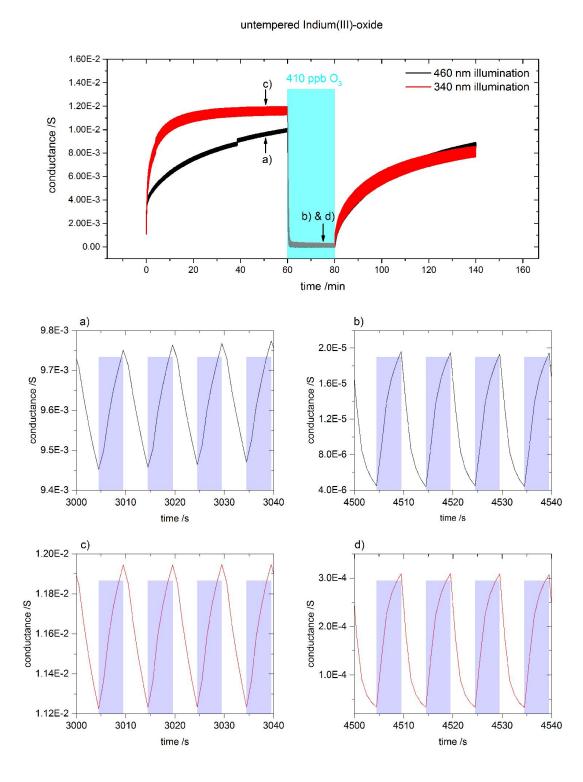


Abbildung 41: Charakterisierung eines Sensors aus unporösem Indium(III)-oxid. Der Sensor wurde mit unterschiedlichen Wellenlängen beleuchtet und die Reaktion auf 410 ppb Ozon aufgenommen. Die Messung erfolgte bei konstantem Fluss von 200 ml/min mit einer relativen Feuchte von 20 % bei Raumtemperatur. Die Lichtquellen wurden periodisch und symmetrisch 5 Sekunden an- und 5 Sekunden ausgeschaltet. Der obere Graph zeigt den Leitwertverlauf der beiden Messungen und die Aufgabe von 85 ppb Ozon. Der Graph a) illustriert den Leitwert nach 50 Minuten des Sensors bei einer Beleuchtung mit einer 460 nm LED, der Graph c) denselben Ausschnitt bei einer Beleuchtung durch eine 340 nm LED. In den Graphen b) und d) ist der Leitwert des Sensors nach 15 Minuten Ozonaufgabe abgebildet (b) bei 460 nm; d) bei 340 nm). Die blauen Balken in den Graphen a) – d) zeigen die periodische Beleuchtung des Sensors.

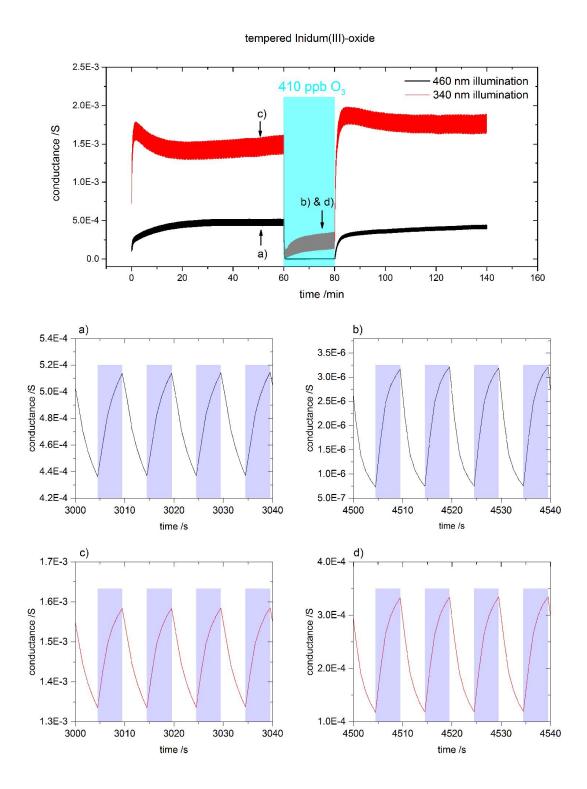


Abbildung 42: Charakterisierung eines bei 500 °C getemperten Sensors aus unporösem Indium(III)-Oxid. Der Sensor wurde mit unterschiedlichen Wellenlängen beleuchtet und die Reaktion auf 85 ppb Ozon aufgenommen. Die Messung erfolgte bei konstantem Fluss von 200 ml/min mit einer relativen Feuchte von 20 % bei Raumtemperatur. Die Lichtquellen wurden periodisch und symmetrisch 5 Sekunden an- und 5 Sekunden ausgeschaltet. Der obere Graph zeigt den Leitwertverlauf der beiden Messungen und die Aufgabe von 410 ppb Ozon. Der Graph a) zeigt den Leitwert nach 50 Minuten des Sensors bei einer Beleuchtung mit einer 460 nm LED, der Graph c) denselben Ausschnitt bei einer Beleuchtung durch eine 340 nm LED. In den Graphen b) und d) ist der Leitwert des Sensors nach 15 Minuten Ozonaufgabe abgebildet (b) bei 460 nm; d) bei 340 nm). Die blauen Balken in den Graphen a) – d) zeigen die periodische Beleuchtung des Sensors.

### 6.5.2 Strukturiertes mesoporöses Indium(III)-oxid

Es wurde ein Sensor, wie zuvor beschrieben, mit 2  $\mu l$  einer Dispersion aus strukturiertem mesoporösen Indium(III)-oxid und Wasser hergestellt. Dieser Sensor wurde im Gasprüfplatz installiert und es wurde zweimal der Leitwertverlauf als Reaktion auf ein einfaches Gasprofil aufgenommen, jeweils mit einer unterschiedlichen Beleuchtung.

In der ersten Messung wurde die 460 nm LED als Lichtquelle genutzt, in der zweiten Messung die niederwellige 340 nm LED. Die Beleuchtung erfolgte in einem periodischen Rechteckprofil mit 0,1 Hz, bestehend aus einem unbeleuchteten 5-Sekunden-Abschnitt, gefolgt von einer 5 Sekunden langen Beleuchtung. Die 460 nm sowie die 340 nm LED wurden mit 26±1 mA Strompulsen betrieben. Die Messungen (Einlaufen, Reaktion und Regeneration) erfolgten bei einem konstanten Fluss von  $200 \, ml/min$  und 20 % relativer Feuchte. Nach einer Stunde wurde der Ozon-Generator mit Shield-Stellung 0,5 ( $\triangleq$  410 ppb) für 20 Minuten aktiviert, die Regeneration wurde eine weitere Stunde aufgezeichnet. Die Daten der Messung sind in Abbildung 43 abgebildet.

Die Bereiche nach 50 und 15 Minuten nach Ozonaufgabe sind gesondert in höherer Auflösung gezeigt. Die grauen Balken markieren die Beleuchtungszeiten des Sensors.

Aus beiden Messungen wurden die absolute Leitwertreaktion des Sensors als Reaktion auf einen Beleuchtungspuls bei 3005 und 4505 Sekunden sowie der absolute Leitwert nach 3010 und 4505 Sekunden ermittelt (Tabelle 4). Des Weiteren wurde für jeden Sensor das Verhältnis der Leitwertreaktionen ( $\Delta\sigma_{340}/\Delta\sigma_{460}$ ) zu den Zeitpunkten 3005 und 4505 Sekunden und dem absoluten Leitwert ( $\sigma_{340}/\sigma_{460}$ ) zum Zeitpunkt 3010 Sekunden zwischen den Beleuchtungen gebildet (Tabelle 5).

Der Leitwert des Sensors steigt zu Beginn der Messung innerhalb der ersten 10 Minuten bei einer Beleuchtung mit der 460 nm LED stärker an als bei einer Beleuchtung mit der 340 nm LED. Nach 50 Minuten erreicht der Leitwert mit der niederwelligen Beleuchtung ca. 30 % des Leitwertes bei der Beleuchtung durch die 460 nm LED. Ebenso wie bei den unstrukturierten Proben zeigt sich eine erhöhte Reaktion auf die Beleuchtung mit einer 340 nm LED unter einer oxidierenden Atmosphäre. Unter dem Angebot einer synthetischen Luft ist die Leitwertreaktion des Sensors im Gegensatz zur unstrukturierten Proben größer bei der Beleuchtung durch die 460 nm LED. Nach Abschalten des Ozongenerators ist die Regenerationszeit des Sensors bei einer Beleuchtung durch die 340 nm LED absolut und relativ betrachtet schneller als bei einer Beleuchtung mit der 460 nm LED.

Die Leitwert-Reaktion auf die symmetrische Pulsbeleuchtung mit der 460 nm LED zeigt zu Beginn der Messung eine Sägezahnform sowohl für Anstieg als auch Abfall, diese prägt sich unter dem Angebot von Ozon weiter aus (Abbildung 43 a) & b)). Bei einer symmetrischen Pulsbeleuchtung mit einer 340 nm LED unterscheiden sich die Formen für An- und Abstieg des Leitwertes zu Beginn der Messung unter dem Angebot der synthetischen Luft. Innerhalb von 1,5 Sekunden erreicht der Leitwert 90 % des endgültigen Maximalwertes des Zyklus. Bei einer Beleuchtung durch die 460 nm LED werden ca. 3,5 Sekunden benötigt. Nach dem Ausschalten der LED fällt der Leitwert bei beiden Beleuchtungen innerhalb von ca. 3,5 Sekunden um 90 % der gesamten Leitwertreaktion des Zyklus ab. Unter dem Angebot von Ozon ändert sich die Form der Leitwertreaktion auf die Beleuchtung mit der 340 nm LED. Es zeigt sich ein linearer Anstieg des Leitwertes unter Beleuchtung und nach Ausschalten der LED ein schneller Abfall innerhalb von 1,5 Sekunden auf 90 % der Gesamtänderung.

Probe	Beleuchtung [nm]	Leitwertreaktion Δσ (3005 s) [S]	Leitwertreaktion Δσ (4505 s) [S]	Leitwert σ (3010 s) [S]	Leitwert σ (4510 s) [S]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	460	2,99E-04	1,51E-05	9,75E-03	, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
$In_2O_3$	340	7,20E-04	27,63E-05	1,19E-02	
Getempertes In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	460	0,78E-04	2,29E-06	5,14E-04	
Getempertes In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	340	2,48E-04	215,05E-06	1,58E-03	
Strukturiertes In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	460	1,02E-05	4,70E-08	4,04E-05	6,88E-08
Strukturiertes In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	340	0,60E-05	62,00E-08	1,27E-05	6,30E-07

Tabelle 4: Daten der in Abbildung 41, Abbildung 42 und Abbildung 43 gezeigten Messungen. Die Leitwertreaktion beschreibt die Änderung des Leitwertes als Reaktion auf das Einschalten der Beleuchtung zum angegebenen Zeitpunkt.

Probe	Leitwertreaktion (3005 s) $\Delta\sigma_{340}/\Delta\sigma_{460}$	Leitwertreaktion (4505 s) $\Delta\sigma_{340}/\Delta\sigma_{460}$	Leitwert (3010 s) $\sigma_{340}/\sigma_{460}$	Leitwert (4510 s) $\sigma_{340}/\sigma_{460}$
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,41E+00	1,82E+01	1,22E+00	
Getempertes In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20E+00	9,40E+01	3,08E+00	
Strukturiertes In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,59E+00	1,31E+01	0,31E+00	9,17E+00

Tabelle 5: Verhältnisse der Leitwertreaktion und des absoluten Leitwertes der in Tabelle 4 ermittelten Werte. Es wurde jeweils das Verhältnis des Wertes der Messung bei 340 nm zu dem Wert der Messung mit 460 nm gebildet.

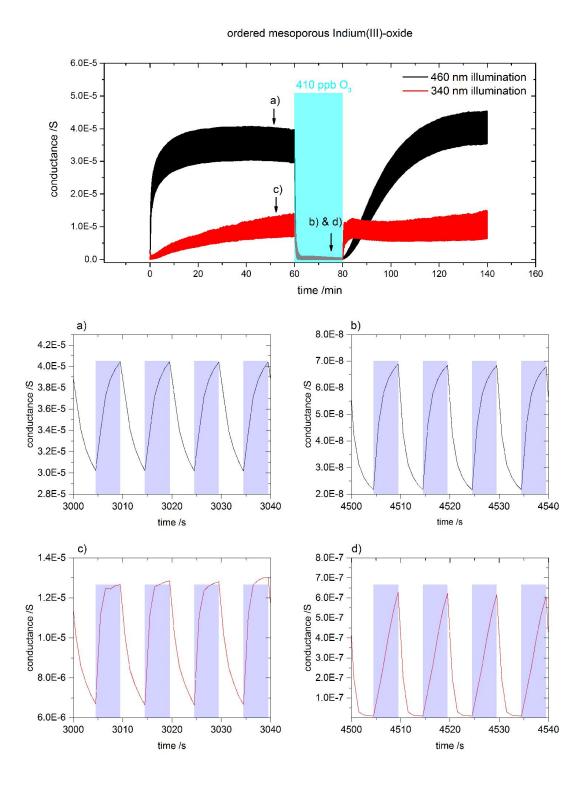


Abbildung 43: Charakterisierung eines Sensors aus strukturiertem mesoporösen Indium(III)-oxid. Der Sensor wurde mit unterschiedlichen Wellenlängen beleuchtet und die Reaktion auf 410 ppb Ozon aufgenommen. Die Messung erfolgte bei konstantem Fluss von 200 ml/min mit einer relativen Feuchte von 20 % bei Raumtemperatur. Die Lichtquellen wurden periodisch und symmetrisch 5 Sekunden an- und 5 Sekunden ausgeschaltet. Der obere Graph zeigt den Leitwertverlauf der beiden Messungen und die Aufgabe von 85 ppb Ozon. Der Graph a) illustriert den Leitwert nach 50 Minuten des Sensors bei einer Beleuchtung mit einer 460 nm LED, der Graph c) denselben Ausschnitt bei einer Beleuchtung durch eine 340 nm LED. In den Graphen b) und d) ist der Leitwert des Sensors nach 15 Minuten Ozonaufgabe abgebildet (b) bei 460 nm; d) bei 340 nm). Die blauen Balken in den Graphen a) – d) zeigen die periodische Beleuchtung des Sensors.

# 6.6 Oberflächenreaktionen an unstrukturiertem Indium(III)oxid

## 6.6.1 Katalytische Umsetzung

Zur Untersuchung der katalytischen Umsetzung von Methan an Indium(III)-oxid wurde 0,9987 g unstrukturiertes Indium(III)-oxid (AB102311 der Firma ABCR GmbH & Co.KG) in einer Keramikschale abgewogen und in der Quarzglasröhre des Gasprüfplatz-Ofens platziert (Abbildung 18). Die Probe wurde auf 150 °C geheizt und die Röhre mit trockener, synthetischer Luft mit einem Fluss von 200 ml/min für 2 Stunden gespült.

Anschließend wurde die Temperatur auf 300 °C erhöht und ein Gasprofil abgefahren. Dabei wurde der Fluss konstant bei 50 *ml/min* gehalten und keine angefeuchtete Luft hinzugemischt. Der Kohlendioxidgehalt des austretenden Gasgemischs wurde mit dem Massenspektrometer aufgenommen. Gasprofil und Kohlendioxidgehalt dieser Messung sind in Abbildung 44 zu sehen.

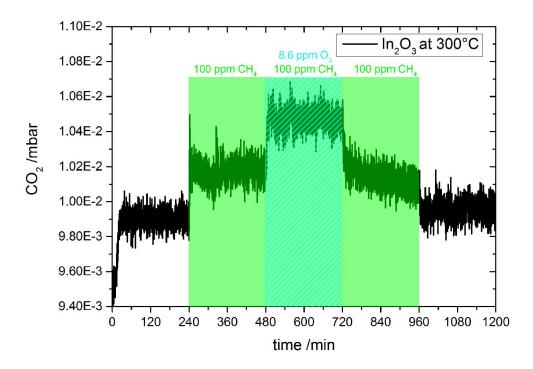


Abbildung 44: Kohlendioxidgehalt in Abhängigkeit eines angebotenen Gasgemisches. Der Gasstrom wurde über eine Indium(III)-oxid Probe bei 300 °C geleitet.

Die Messung zeigt einen Anstieg des Kohlendioxidgehaltes um zwei Prozent nach der Aufgabe von 100 ppm Methan, nach zwei Stunden wurde der Ozongenerator aktiviert und in dem Gasgemisch 8,6 ppm Ozon hinzugefügt, die Kohlendioxidkonzentration erhöhte sich um zwei Pro-

zent, nach der Deaktivierung des Ozongenerators sank die Kohlendioxidkonzentration wieder auf den ursprünglichen Wert.

In einem weiteren Versuch wurden der Probe jeweils Gasgemische bestehend aus 2500 *ppm* CH<sub>4</sub> mit und ohne 8,6 *ppm* O<sub>3</sub> angeboten und die Temperatur innerhalb von drei Stunden auf 350 °C erhöht. Die Konzentration des Kohlendioxidgehaltes in der Abluft wurde mit dem Massenspektrometer aufgezeichnet und gegen die Temperatur aufgetragen, wobei die beiden Messungen im Abstand von 10 Stunden durchgeführt wurden. In Abbildung 45 ist das Ergebnis der beiden Messungen gezeigt. Es wurde eine erhöhte Kohlendioxidkonzentration aufgezeichnet, wenn dem Gasgemisch Ozon hinzugefügt wurde. Bei ca. 255 °C bildet sich für das Methan-Ozon-Gemisch ein lokales Maximum aus und erst bei 300 °C steigt die Kohlendioxidkonzentration weiter an. Ein ähnlicher Verlauf wurde für das Gasgemisch ohne Ozon aufgenommen, das lokale Maximum liegt bei ca. 260 °C und der weitere Anstieg der Kohlendioxidkonzentration beginnt erst bei 320 °C.

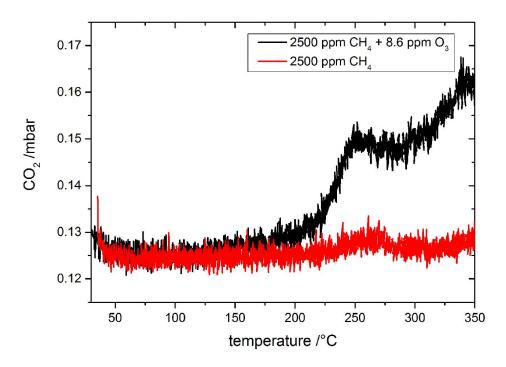


Abbildung 45: Kohlendioxidgehalt in Abhängigkeit der Probentemperatur. Der Gasstrom wurde über eine Indium(III)oxid-Probe geleitet.

## 6.6.2 Leitwertmessung

Wie zuvor beschrieben, wurde ein Sensor mit 2  $\mu l$  einer Dispersion aus unstrukturiertem Indium(III)-oxid (AB102311 der Firma ABCR GmbH & Co.KG) und Wasser hergestellt. Dieser Sensor wurde auf 300 °C geheizt und die Leitwertreaktion auf Ozon, Methan und ein Ozon/Methan-

Gemisch aufgenommen. Abbildung 46 zeigt den Leitwertverlauf und die angebotenen Gase dieser Messung. Die  $T_{90}$  Zeiten der Reaktion und Regenration sowie die Reaktion ( $R/R_0$ ) dieser Messung sind in Tabelle 6 aufgelistet. Der Sensor zeigt eine Leitwertreaktion auf alle angebotenen Gase. Bei dem Angebot von  $0.4\,ppm$  Ozon reduziert sich der Leitwert um einen Faktor von 1638 bis 1815, bei dem Angebot von  $2500\,ppm$  Methan erhöht sich der Leitwert um den Faktor 1,5. Bei dem Angebot eines Prüfgasgemisches aus  $2500\,ppm$  Methan mit  $0.4\,ppm$  Ozon reduziert sich der Leitwert um den Faktor 280. Eine selektive Messung der beiden Prüfgase ist bei einer Sensortemperatur von  $300\,^{\circ}C$  nicht möglich.

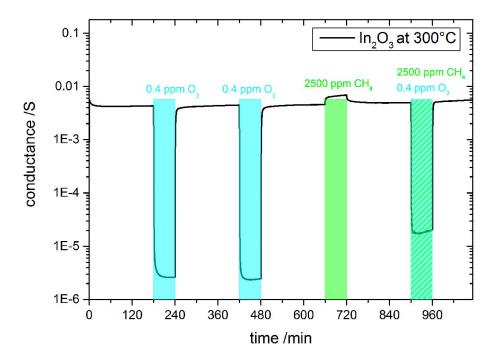


Abbildung 46: Leitwertreaktion eines Sensors aus unstrukturiertem Indium(III)-oxid auf das Angebot von den Prüfgasen Methan und Ozon, bei einem konstantem Glasfluss von 200 *ml/min* und einer relativen Feuchte von 20 %. Die Sensortemperatur liegt bei 300 °C.

Gasangebot	T <sub>90</sub> Reaktion [s]	T <sub>90</sub> Regeneration [s]	Reaktion (R/R <sub>0</sub> )
Ozon I (0,4 ppm)	55	540	1638
Ozon II (0,4 ppm)	69	782	1815
Methan (2500 ppm)	2325	1663	0,67
Methan (2500 ppm) und Ozon (0,4 ppm)	42	465	280

Tabelle 6: Reaktion und Reaktionszeiten eines Sensors mit unstrukturierter Wirkschicht aus Indium(III)-oxid bei 300 °C auf Ozon und Methan. Der Leitwertverlauf der Messung ist in Abbildung 46 zu sehen. Ozon I bezeichnet die erste Ozonbeaufschlagung nach 180 Minuten, Ozon II das zweite Ozonangebot nach 420 Minuten.

## 6.7 Lichtunterstützte Methan- und Ozonmessung eines Sensors im zyklischen Temperaturbetrieb

Es wurde ein Sensor, wie zuvor beschrieben, mit 2  $\mu l$  einer Dispersion aus strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid und Wasser hergestellt. Dieser Sensor wurde im Gasprüfplatz installiert und die Reaktion auf Methan und Ozon untersucht. Dabei wurde der Sensor zyklisch im 10-Sekunden-Takt mit symmetrischen Rechteck-Lichtpulsen beleuchtet, sowohl mit der 460 nm LED als auch der 340 nm LED. Gleichzeitig wurde die Temperatur des Sensors zyklisch innerhalb von einer Minute von 100 °C auf 300 °C erhöht und anschließend wieder innerhalb einer Minute auf 100 °C abgesenkt. Drei Temperaturzyklen sind in Abbildung 47 gezeigt. Die vollständigen Messungen sind in Abbildung 48 und Abbildung 51 zu sehen. Die Prüfgaskonzentrationen sind in den jeweiligen Graphen der Messung angegeben. Der Fluss betrug bei beiden Messungen 200 ml/min mit einer relativen Feuchte von 20 %. Der Leitwertverlauf innerhalb eines Temperaturzyklus ist für die angebotenen Prüfgase in Abbildung 49, Abbildung 50, Abbildung 52 und Abbildung 53 gezeigt. Die minimalen (bei 100 °C) und maximalen (bei 300 °C) Werte des Leitwertes innerhalb eines Temperaturzyklus sind für beide Messungen in Abbildung 54 aufgetragen. In dieser Darstellung ist zu erkennen, dass der Sensor mit einer Leitwertänderung auf alle angeboten Prüfgase sowohl bei 300 als auch bei 100 °C reagiert. Der Leitwert sinkt bei einem Ozon-Angebot und steigt in der reduzierenden Methan-Atmosphäre. Der Leitwert des Sensors bei einer 340 nm Beleuchtung steigt nach einem Ozon-Angebot über den ursprünglichen Wert an und fällt dann wieder ab, dabei regeneriert sich der Leitwert jedoch nicht vollständig. Bei der Beleuchtung mit der 460 nm LED tritt ein ähnlicher Effekt auf, nach dem Angebot von Ozon steigt der Leitwert über seinen ursprünglichen Wert an. Der Maximalwert, bei einer Sensortemperatur von 300 °C, erreicht bei keiner der beiden Beleuchtungen einen konstanten Wert während des Angebots von Ozon. Im Gegensatz dazu steht der Minimalwert, der bereits nach einem Temperaturzyklus (120 Sekunden) ein Plateau erreicht.

Der Leitwertverlauf des maximalen Wertes der Temperaturzyklen zeigt, dass der Sensor bei 300 °C nicht selektiv auf Methan oder Ozon reagiert. Für den Minimalwert bei 100 °C unterscheidet sich der Leitwert für das Prüfgasgemisch aus Methan und Ozon hingegen nur um eini-

ge Prozent von dem Leitwert bei dem Angebot von reinem Ozon. Da der Leitwert des Sensors bei 100 °C auch bei dem Angebot von Methan steigt, ist davon auszugehen, dass mit dem Angebot von 0,4 ppm Ozon die Dynamik des Sensors überschritten wurde. Die relative Reaktion des Sensors ( $\sigma/\sigma_0$ ) auf Ozon liefert bei allen drei Angeboten unterschiedliche Werte, da, wie zuvor beschrieben, nach jedem Ozon-Angebot der Grundleitwert höher liegt.

Die Betrachtung der Zyklen (Abbildung 49, Abbildung 50, Abbildung 52 und Abbildung 53) zeigt, dass der Beitrag zum Leitwert durch optische Anregung durch die 340 nm LED mit steigender Temperatur abnimmt. Dies ist bei der Beleuchtung mit durch die 460 nm LED nicht zu beobachten. Im ersten Teil des Temperaturzyklus von 100 °C bis 300 °C bewegt sich die Form der Leitwertreaktion auf eine Beleuchtung zwischen den zwei Formen: einer Sägezahnform und einem Verlauf, der in zwei lineare Steigungsbereiche aufgeteilt werden kann, einen steilen zu Beginn der Beleuchtung und einen flacheren zweiten Abschnitt. Bei Temperaturen kleiner als 200 °C und in einer neutralen sowie der reduzierenden Methan-Atmosphäre bildet sich eine Sägezahnform aus, bei höheren Temperaturen geht diese in die zweigeteilte Form mit zwei linearen Anstiegen über. Bei dem Angebot von Ozon und dem Ozon-Methan-Gemisch bildet sich diese Form bereits bei den niedrigen Temperaturen aus. Für den zweiten Bereich des Temperaturzyklus (300 °C bis 100 °C) zeigen sich ähnliche Leitwertreaktionen auf die Beleuchtung.

Im Falle der zweiten Form, die aus zwei Steigungsbereichen besteht, ist der Beitrag des ersten Abschnitts zum Gesamtanstieg des Leitwerts während der Beleuchtung bei der 460 nm LED höher als bei der Beleuchtung durch die 340 nm LED.

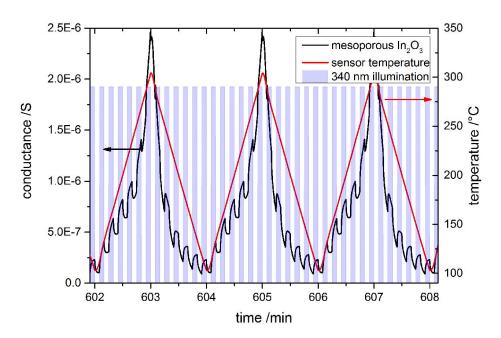


Abbildung 47: Leitwertreaktion von mesoporösem Indium(III)-oxid auf eine symmetrische Pulsbeleuchtung mit synchroner Temperaturvariation des Sensors. Die blauen Balken zeigen die Beleuchtung des Sensors an.

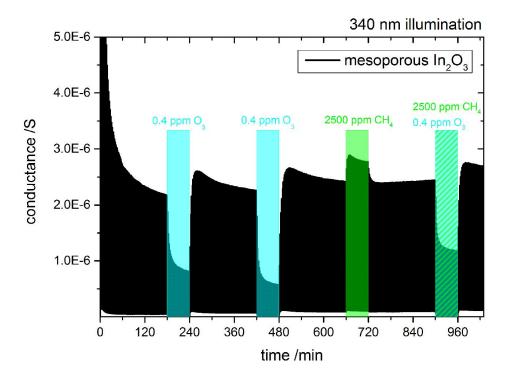


Abbildung 48: Leitwertreaktion eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem Indium(III)-oxid auf Methan und Ozon, bei Variation der Sensortemperatur und gleichzeitiger symmetrischer Pulsbeleuchtung mit einer 340 nm LED. In Abbildung 47 sind drei Temperaturzyklen in hoher Auflösung abgebildet.

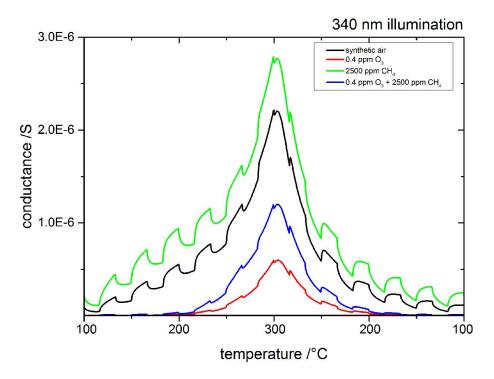


Abbildung 49: Leitwertverlauf eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem Indium(III)-oxid auf unterschiedliche Gasangebote bei dem Durchlauf eines Temperaturzyklus (Anstieg: 100 °C auf 300 °C innerhalb einer Minute, Abfall 300 °C auf 100 °C innerhalb einer Minute) und gleichzeitiger symmetrischer Pulsbeleuchtung mit einer 340 nm LED. Die vollständige Messung wird in Abbildung 48 gezeigt.

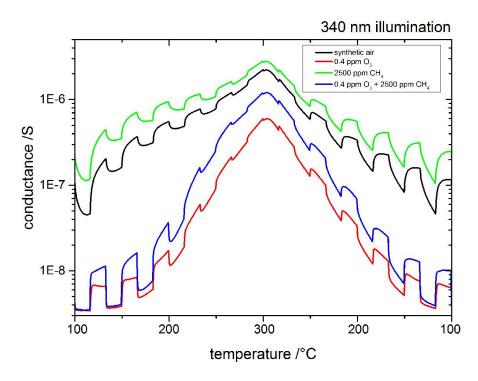


Abbildung 50: Leitwertverlauf eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem Indium(III)-oxid auf unterschiedliche Gasangebote bei dem Durchlauf eines Temperaturzyklus (Anstieg: 100 °C auf 300 °C innerhalb einer Minute, Abfall 300 °C auf 100 °C innerhalb einer Minute) und gleichzeitiger symmetrischer Pulsbeleuchtung mit einer 340 nm LED. Die vollständige Messung wird in Abbildung 48 gezeigt.

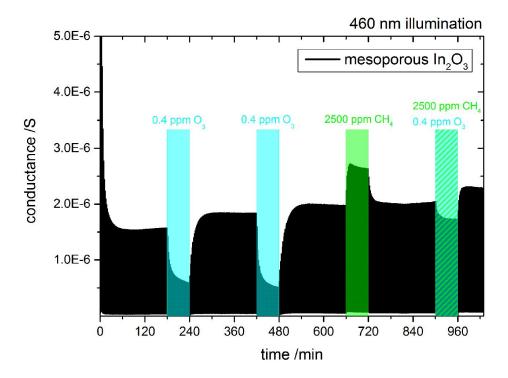


Abbildung 51: Leitwertreaktion eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem Indium(III)-oxid auf Methan und Ozon, bei Variation der Sensortemperatur und gleichzeitiger symmetrischer Pulsbeleuchtung mit einer 460 nm LED.

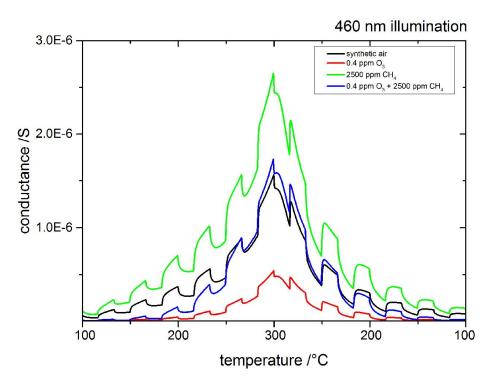


Abbildung 52: Leitwertverlauf eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem Indium(III)-oxid auf unterschiedliche Gasangebote bei dem Durchlauf eines Temperaturzyklus (Anstieg: 100 °C auf 300 °C innerhalb einer Minute, Abfall 300 °C auf 100 °C innerhalb einer Minute) und gleichzeitiger symmetrischer Pulsbeleuchtung mit einer 460 nm LED Die vollständige Messung wird in Abbildung 51 gezeigt.

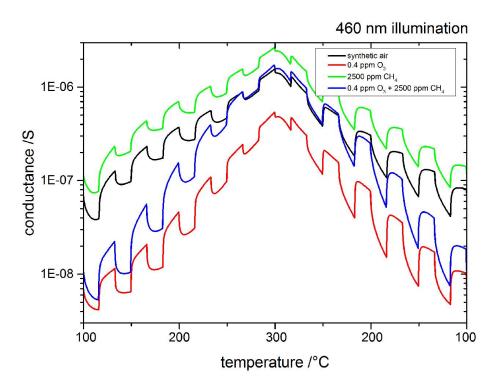


Abbildung 53: Leitwertverlauf eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem Indium(III)-oxid auf unterschiedliche Gasangebote bei dem Durchlauf eines Temperaturzyklus (Anstieg: 100 °C auf 300 °C innerhalb einer Minute, Abfall 300 °C auf 100 °C innerhalb einer Minute) und gleichzeitiger symmetrischer Pulsbeleuchtung mit einer 460 nm LED. Die vollständige Messung ist in Abbildung 51 gezeigt.

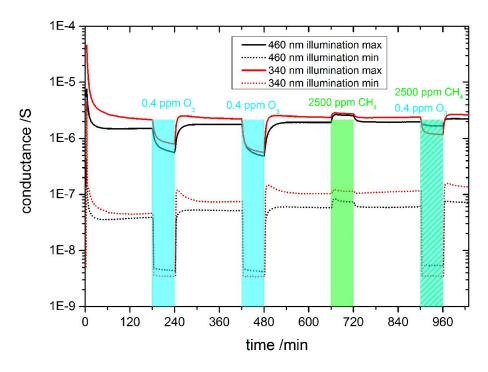


Abbildung 54: Darstellung der Maximal- und Minimalwerte der Temperaturzyklen der Messungen aus Abbildung 48 und Abbildung 51.

## 6.8 Einfluss der relativen Feuchte auf die optische Aktivierung

Wie zuvor beschrieben, wurde ein Sensor mit 5  $\mu l$  einer Dispersion aus strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid und Wasser hergestellt. Dieser Sensor wurde im Gasprüfplatz installiert und der Einfluss der relativen Feuchte auf die optische Aktivierung durch eine symmetrische Pulsbeleuchtung im 5-zu-5-Sekunden-Takt mit 460 nm untersucht.

Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur und einem Gasfluss von 200 *ml/min*. Beginnend bei 20 % relativer Feuchte wurde die relative Feuchte des Gasflusses jede Stunde um 20 % erhöht. Abbildung 55 zeigt den Leitwert-Verlauf der Messung. Der Leitwert zeigt eine Drift während der gesamten Datenaufnahme. Nach jeder Erhöhung der Feuchte springt der Leitwert kurzzeitig an und sinkt dann wieder ab. In dem Plot des Leitwerts lässt sich erkennen, dass die Amplitude der Leitwertreaktion auf die Beleuchtung mit steigender Feuchte sinkt.

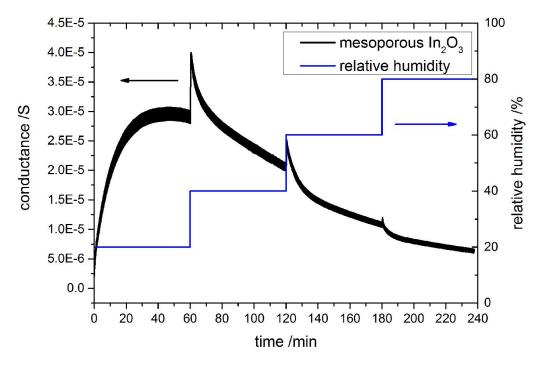


Abbildung 55: Leitwertverlauf eines Sensors aus mesoporösem Indium(III)-oxid bei stufenhafter Erhöhung der relativen Feuchte und symmetrischer Rechteckbeleuchtung mit 0,1 Hz durch eine 460 nm LED. Der Gasfluss liegt bei 200 ml/min.

#### 6.9 Einfluss der Beleuchtung auf die Sensorkinetik

Wie zuvor bereits ausgeführt, wurde ein Sensor mit 5  $\mu l$  einer Dispersion aus strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid und Wasser hergestellt. Dieser Sensor wurde im Gasprüfplatz installiert und der Einfluss der Beleuchtung durch die 460 nm LED auf die Kinetik des Sensors

untersucht. Hierzu wurde dem Sensor nach einer Einlaufphase von 20 Minuten 100 ppb Ozon für 20 Minuten angeboten. Die Regeneration wurde 20 Minuten lang aufgezeichnet. Der Fluss war konstant bei 200 ml/min und einer reaktiven Feuchte von 20 %. Dieser Gastest wurde dreimal durchgeführt, im ersten Durchlauf wurde der Sensor dauerhaft beleuchtet, im zweiten wurde die LED mit 0,1 Hz an- und ausgeschaltet, im letzten Durchlauf wurde der Sensor ohne LED betrieben. Die drei Messungen sind in Abbildung 56 im oberen Graphen abgebildet. Die unteren beiden Graphen zeigen die Leitwertreaktion auf die symmetrische Pulsbeleuchtung in synthetischer Luft (Abbildung 56, mittlerer Graph grün) und das Angebot von 100 ppb Ozon (Abbildung 56, unterer Graph rot). Zu Beginn und Ende einer Beleuchtungsphase lässt sich ein Unterschied in der Zyklenform erkennen. Unter dem Angebot von Ozon ist die Steigung innerhalb dieser Bereiche erhöht.

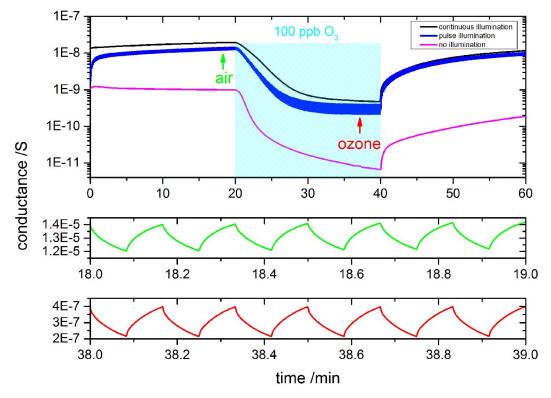


Abbildung 56: Vergleich der Reaktion eines Sensors mit strukturierter mesoporöser Indium(III)-oxid Wirkschicht auf ein 100 ppb Ozon-Angebot, unter einer kontinuierlichen (magenta), einer zyklischen (blau) und ohne Beleuchtung durch eine 460 nm LED. Im mittleren Graphen (grün) ist die Leitwertreaktion auf die zyklische Beleuchtung in synthetischer Luft abgebildet, im unteren die Leitwertreaktion während des Ozonangebotes.

In Tabelle 7 sind die Reaktions- und Regenerationszeiten sowie die Sensorreaktion der Messung aufgelistet. Ohne Beleuchtung konnte aufgrund der nicht eintretenden Leitwertstabilisierung keine Reaktionszeit exakt angegeben werden, diese wurde somit auf über 1100 Sekunden geschätzt. Im zyklischen Betrieb zeigt der Sensor die schnellsten T<sub>90</sub> Zeiten. Ebenso ist die Reaktion des Sensors im zyklischen Betrieb größer als bei einer kontinuierlichen Beleuchtung.

Beleuchtung	Reaktion $(\sigma_0/\sigma)$	T <sub>90</sub> Reaktion [s]	T <sub>90</sub> Regeneration [s]	T <sub>95</sub> Regeneration [s]
Ohne	150	>>1100	350	770
Zyklische	55	700	100	250
Kontinuierliche	40	900	230	480

Tabelle 7: Ergebnisse der vergleichenden Ozonmessung (Abbildung 56)

#### 6.10 Variation der Beleuchtungsintensität

Es wurde ein Sensor, wie zuvor beschrieben, mit 2 µl einer Dispersion aus strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid und Wasser hergestellt. Dieser Sensor wurde in die Sensorhalterung des in Kapitel 5.1.4 beschriebenen Aufbaus integriert. Als Beleuchtungsquelle wurde die 460 nm LED gegenüber dem Sensor platziert. Eine Abschätzung des Messaufbaus mit einem Messschieber ergab, dass der eingestellte Abstand der ersten Messung zwischen LED-Lichtquelle und dem Sensor ca. (11,5±0,5) cm betrug. Alle weiteren Abstände wurden über die Relativänderung der Manipulatoren ermittelt. Nach Abschottung des Aufbaus durch die Edelstahlbox wurde die Messkammer mit 200 ml/min mit 30 % relativer Feuchte eine Stunde lang geflutet, anschließend der Fluss auf 50 ml/min mit 30 % relativer Feuchte reduziert und Datenaufnahmen unter einer periodischen Pulsbeleuchtung mit 0,1 Hz und 26±1 mA gestartet. Nach fünf Stunden wurde die Messung beendet und ein neuer Abstand zwischen LED und Sensor eingestellt. Nach weiteren 18 Stunden wurde der Vorgang von Neuem begonnen. In Abbildung 58 sind die aufgenommenen Daten zu sehen. Es ist zu erkennen, dass der absolut Leitwert des Sensors nach 300 Minuten nicht in Korrelation zu dem Abstand zwischen LED und Sensor steht. Zur weiteren Analyse wurde die Leitwertreaktion auf die Beleuchtung durch die 460 nm LED der letzten Stunde einer jeden Messung gemittelt und gegen den Abstand zur Beleuchtungsquelle aufgetragen. Die Daten sind in Tabelle 7 aufgelistet und in Abbildung 58 geplottet.

Abstand [mm]	Leitwertreaktion Δσ [S]	Fehler [S]	
8,5,5	4,72E-5	9,71E-7	-
15,5	1,23E-5	3,77E-7	
20,5	8,99E-6	1,50E-7	
25,5	4,28E-6	4,27E-7	
30,5	3,66E-6	3,96E-7	

Tabelle 8: Leitwertreaktion eines Sensors auf eine periodische Pulsbeleuchtung einer 460 nm LED mit 0,1 Hz in Abhängigkeit zur Distanz zwischen Sensor und Lichtquelle. (Auswertung der in Abbildung 57 gezeigten Messung).

Es wurde ein Fit der Daten an einer Funktion der Form:

$$y(x) = 4.72E - 5 \cdot \left(\frac{x}{a}\right)^b \tag{11}$$

erstellt. Origin lieferte als Ergebnis des Fit mithilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus folgende Werte:

$$a = 8.4 \pm 0.4 \tag{12}$$

$$b = 1.92 \pm 0.13 \tag{13}$$

Der Fit ist ebenfalls in Abbildung 58 dargestellt.

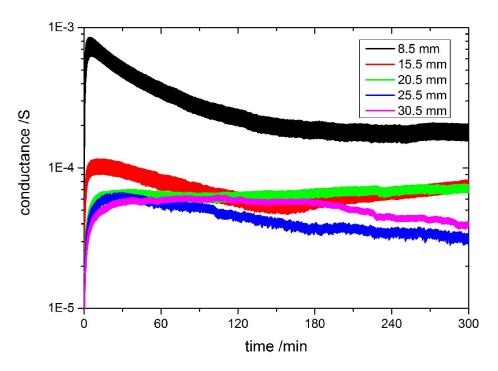


Abbildung 57: Leitwertverlauf eines Sensors mit einer Wirkschicht aus strukturiert mesoporösem Indium(III)-oxid, bei einer periodischen Pulsbeleuchtung mit 460 nm und Variation des Abstands zwischen Sensor und Beleuchtungsquelle.

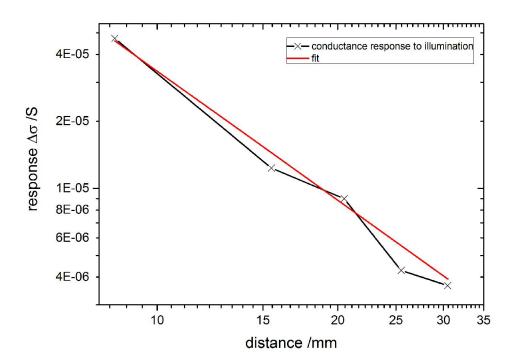


Abbildung 58: Leitwertreaktion eines Sensors auf eine periodische Pulsbeleuchtung einer 460 nm LED mit 0,1 Hz in Abhängigkeit der Distanz zwischen Sensor und Lichtquelle (vollständige Messung in Abbildung 57 gezeigt).

#### 6.11 Konzentrationsabhängige Leitwertmessungen

Es wurde ein Sensor, wie zuvor beschrieben, mit 5  $\mu$ l einer Dispersion aus strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid und Wasser hergestellt. Dieser Sensor wurde im Gasprüfplatz installiert und der Leitwert bei unterschiedlichen Konzentrationen nach jeweils 20 Minuten bestimmt. Es wurden zwei Messungen durchgeführt, in der ersten Messung wurde der Sensor symmetrisch periodisch gepulst und mit einer Frequenz von 0,1 Hz mit 460 nm beleuchtet. In der zweiten Messung wurde der Sensor auf 200 °C geheizt. Der Gasfluss betrug 500 ml/min bei einer relativen Feuchte von 30 %.

Mit der Annahme, dass die Änderung der Elektronenmobilität im Vergleich zur Partialdruckänderung von Ozon nur einen verschwindend geringen Einfluss hat, gilt folgende Beziehung zwischen dem Leitwert (G) und der angebotenen Ozonkonzentration ( $C(O_3)$ ):

$$G \propto c(O_3)^n \tag{14}$$

$$\Rightarrow \log G \propto n \log c(O_3) \tag{15}$$

Dies lässt in der doppellogarithmischen Darstellung der Leitwerte gegen die angeboten Ozonkonzentration einen linearen Zusammenhang erwarten. Abbildung 59 zeigt die aufgenommenen Daten. Die Ergebnisse für die berechneten Steigungen *n* der durchgeführten Analysen der Daten sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Messungsbezeichnung	Steigung <i>n</i>
pulse illumination max	-0,55 ± 0,02
pulse illumination min	-0,67 ± 0,03
473,15 Kelvin Bereich I	-0,26 ± 0,08
473,15 Kelvin Bereich II	-7,26 ± 0,10

Tabelle 9: Ergebnisse der Analyse der in Abbildung 59 gezeigten

Im pulsbeleuchteten Betrieb ergibt sich für die Minimal- und Maximal-Werte eines Beleuchtungszyklus eine konstante Steigung für den untersuchten Konzentrationsbereich. Im unbeleuchteten, aber geheizten Betrieb sind zwei Steigungsbereiche zu erkennen, die sich um einen Faktor von ca. 30 voneinander unterscheiden. Der Übergang zwischen den Bereichen befindet sich bei einem Angebot von ca. 200 bis 300 ppb Ozon.

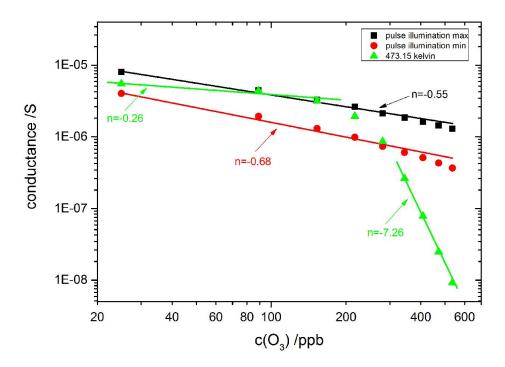


Abbildung 59: Auftragung des Leitwerts eines Sensors aus strukturiert mesoporösem Indium(III)-oxid gegen die angebotene Ozonkonzentration. Die gezeigten Geraden zeigen die im Text beschriebenen Fits der Datenpunkte.

#### 6.12 Leitwertzyklen-Auswertung

Im folgenden Abschnitt wird das Signal der Indium(III)oxid-Sensoren mit gepulster UV-Beleuchtung bei dem Angebot von Ozon, Methan und unterschiedlicher Feuchte des Trägergases analysiert.

## 6.12.1 Reaktion auf Ozon bei 460 *nm* Beleuchtung von strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid

Die in Abbildung 43 dargestellte Messung mit einer 460 nm Beleuchtung zeigt im Vergleich zur Messung mit 340 nm Beleuchtung eine hohe Regenerationszeit nach dem Angebot von Ozon. Mittels einer Analyse der Zyklen konnte ein Signal berechnet werden, das eine deutlich geringere Regenerationszeit aufweist. Es wurde der Quotient aus den Leitwertänderungen jeweils zwei Sekunden nach An- und Ausschalten der LED gebildet. In Abbildung 60 sind die verwendeten Leitwertänderungen (grün und rot) gezeigt. Der Quotient ist in Abbildung 61 aufgetragen. Die Regenerationszeit des Signals liegt unterhalb von 5 Minuten, die T<sub>90</sub> Zeit der Regeneration des Sensorleitwerts bei etwa 20 Minuten.

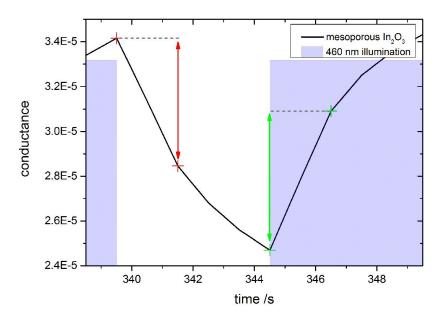


Abbildung 60: Reaktion eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem Indium(III)-oxid auf eine symmetrische Pulsbeleuchtung mit einer 460 nm LED. Der blaue Bereich zeigt die Beleuchtung des Sensors. Zur weiteren Auswertung wurde aus jedem Beleuchtungszyklus der Quotient aus den rot und grün markierten Leitwertänderungen gebildet (siehe Abbildung 61).

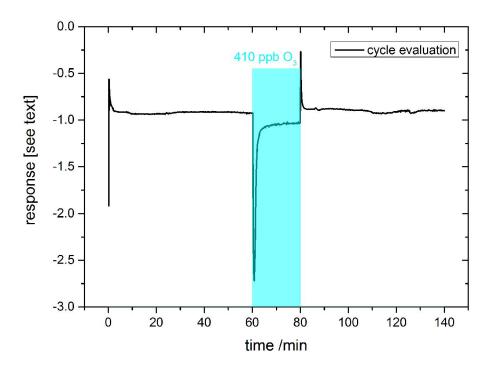


Abbildung 61: Zyklen-Auswertung der in Abbildung 43 gezeigten Messung mit 460 nm. Eine Beschreibung der Auswertung ist im Abschnitt 6.12.1 zu finden.

## 6.12.2 Reaktion auf Variation der relativen Feuchte bei 460 *nm*Beleuchtung von strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid

Durch eine Auswertung der Leitwertreaktion des Sensors auf die Beleuchtung, der in Abbildung 55 gezeigten Messung, lässt sich eine Korrelation zur relativen Feuchte des Trägergases erstellen. Hierzu wurde aus jedem Beleuchtungszyklus die Leitwertdifferenz des 50ten Messpunktes (Abbildung 62 rotes Kreuz) und des 73ten Messpunktes (Abbildung 62 grünes Kreuz) gebildet, beide Messpunkte liegen 2,3 Sekunden auseinander. Abbildung 63 beinhaltet das Ergebnis dieser Berechnung. Auch dieses Signal zeigt bei jeder Änderung der relativen Feuchte einen kurzen Peak, dies ist auf die starke Variation des Leitwerts zurückzuführen.

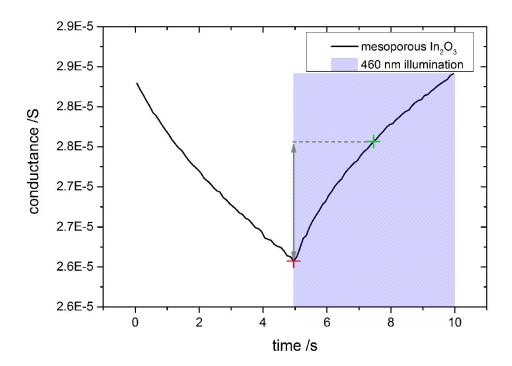


Abbildung 62: Reaktion eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem Indium(III)-oxid auf eine symmetrische Pulsbeleuchtung mit einer 460 nm LED. Der blaue Bereich zeigt die Beleuchtung des Sensors. Zur weiteren Auswertung der Feuchte-Messung (Abbildung 55) wurde aus jedem Beleuchtungszyklus die Leitwertdifferenz (grauer Doppelpfeil) zwischen dem 50ten Messpunkt (rotes Kreuz) und dem 73ten Messpunkt (grünes Kreuz) bestimmt und aufgetragen (Abbildung 63).

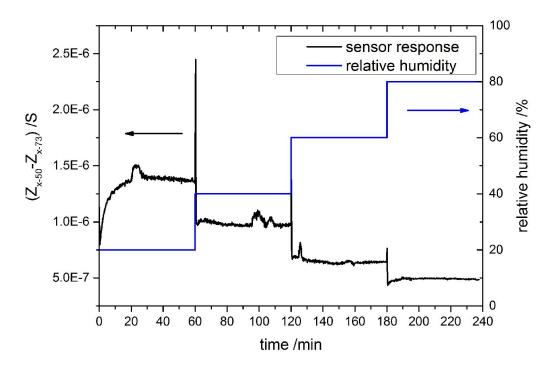


Abbildung 63: Auswertung der Messung aus Abbildung 55. Leitwertanstieg innerhalb von 2,3 Sekunden bei Beleuchtung mit einer 460 nm LED.

# 6.12.3 Reaktion auf Methan und Ozon bei 460 *nm* Beleuchtung und Variation der Sensortemperatur von strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid

Ozon und Methan können mithilfe einer Leitwertmessung unter gepulster Bestrahlung mit 340 nm Licht und variierender Temperatur selektiv gemessen werden. In Kapitel 6.6 und 6.7 sind entsprechende Messungen angeführt.

Die in Kapitel 6.7 gezeigte Messung mit einer periodischen 340 nm Beleuchtung wird im Nachfolgenden mit einer einfachen Berechnung ausgewertet.

In Abbildung 64 wird der Leitwertverlauf innerhalb eines Temperaturzyklus dargestellt. Bildet man den Quotienten der rot und grün markierten Leitwertänderung aus jedem Zyklus, erhält man den in Abbildung 65 gezeigten Verlauf. Hieraus wird ersichtlich, dass mittels der Zyklen-Auswertung der Temperatur und Beleuchtung eine selektive Messung von Ozon und Methan mit einem Sensor möglich ist.

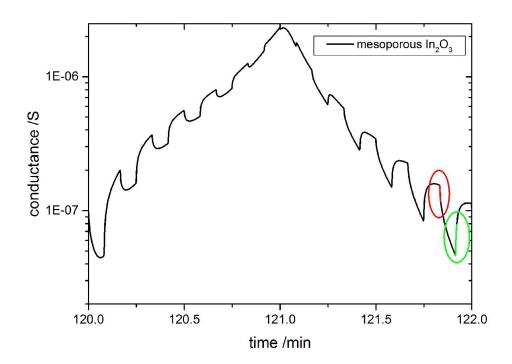


Abbildung 64: Zur weiteren Auswertung der Messung (Abbildung 48) wurden aus jedem Temperaturzyklus die Leitwertdifferenzen im roten und grünen Bereich ermittelt und der Quotient gebildet. Abbildung 65 zeigt den Verlauf dieser Daten.

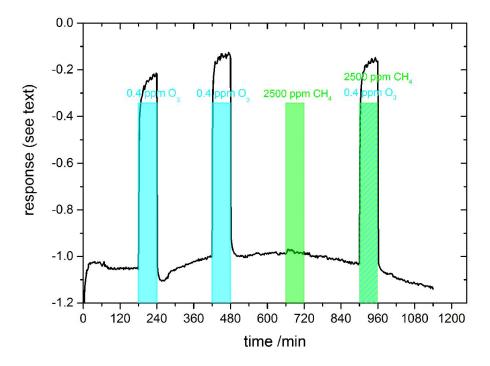


Abbildung 65: Quotient der in Abbildung 64 rot und grün markierten Leitwertreaktionen.

#### 7 Diskussion

#### 7.1 Material-Synthesen

Die XRD-Untersuchungen in einem weiten Winkelbereich an den KIT-6-Proben zeigen, dass es sich bei dem Material um Indium(III)-oxid handelt. Es sind alle markanten Peaks des Indium(III)-oxids der Bixbyit-Modifikation der Kristallrichtungen 222, 400, 440 und 622 vorhanden (Abbildung 32).

Die XRD-Kleinwinkeluntersuchung (Abbildung 31) ergibt, einen Peak bei  $2\theta = 1,025^{\circ}$ . Dies ist ein Hinweis auf die periodische Struktur der Probe in der Größenordnung einiger nm. Sowohl die aufgenommenen REM-Bilder (Abbildung 35) als auch die Physisorptions-Messung (Abbildung 33) bestätigen, dass es sich bei der im KIT-6-Verfahren synthetisierten Probe um mesoporöses Material handelt.

Die mittels BJH-Methode berechnete Porendurchmesserverteilung (Abbildung 34) zeigt, dass in der Probe auch Poren mit einem Durchmesser von 13 nm zu finden sind. In der hier vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um Abformungsfehler handelt. Diese können im hardtemplate-Verfahren entstehen, wenn die Füllung der Silikamatrix unvollständig ist, oder der Precursor nicht vollständig umgesetzt wird und beim Entfernen der Matrix die Struktur lokal gestört wird. Diese Abformungsfehler zeigen sich auch in der Physisorptions-Messung (Abbildung 33) durch eine vergleichsweise geringe Hysterese.

#### 7.2 Temperung von unstrukturiertem Indium(III)-oxid

Die Temperung des unstrukturierten Indium(III)-oxids führte zu keiner merkbaren Vergrößerung der Halbwertsbreiten der in der XRD-Weitwinkel-Untersuchung (Abbildung 36) gezeigten Peaks. Es wird somit davon ausgegangen, dass sich die einkristallinen Bereiche innerhalb der Partikel durch die Temperung nicht vergrößert haben.

Die REM-Aufnahmen des getemperten und ungetemperten Indium(III)-oxids (Abbildung 37) zeigen, dass sich in der ungetemperten Indium(III)-oxid-Probe ca. 600 nm große Partikel befinden, die aus Clustern von kleineren ca. 50 nm großen Partikeln bestehen. Nach der Temperung ist ein Großteil der großen Partikel vollständig versintert und es sind keine in dieser Auflösung

erkennbaren Clusterpartikel mehr zu sehen. In beiden Proben sind Partikel in der Größe von 50 nm zu finden.

#### 7.3 Morphologie der Sensorschichten

Anhand der Aufnahmen der Sensorwirkschichten (Abbildung 39) wird die Höhe dieser auf unter  $5~\mu m$  geschätzt. Die Abschätzung der interpartikularen Poren der Sensorschichten der in dieser Arbeit verwendeten Sensoren zusammen mit der geschätzten Höhe führt zu der Annahme, dass die Schichten vollständig von den angebotenen Gasen durchdrungen werden und keine Konzentrationsgefälle innerhalb der Schichten existieren.

Die intrinsische Mesoporösität der strukturierten Partikel führt zu einem hierarchischen Porensystem in den Sensorwirkschichten aus strukturiertem, mesoporösem Indium(III)-oxid.

#### 7.4 Beleuchtung der Indium(III)-oxid-Partikel

Die Eindringtiefe des Lichtes in Indium(III)-oxid wird wie in Kapitel 4.1.7 beschrieben mit 10 nm angenommen. Damit ergibt sich, dass sich in den großen Partikeln des unstrukturiertem Indium(III)-oxides (≈600 nm) ein innerer, unbeleuchteter Kern befindet. Da keine weitere Daten zur Bestimmung der Eindringtiefe in mesoporöses Indium(III)-oxid vorhanden sind, wird an dieser Stelle vermutet, dass die Eindringtiefe aufgrund der durch die Poren verursachten geringeren Materialdichte und auftretender Reflexe innerhalb der Partikelporen größer sein wird als bei massiven Partikeln aus Indium(III)-oxid. In Abbildung 66 ist dieses symbolisch gezeigt. Eine exakte Rechnung ist aufgrund der komplexen Struktur nur mit erheblichem Mehraufwand möglich. In der zu betrachtenden Struktur spielen Nahfeldeffekte eine Rolle.

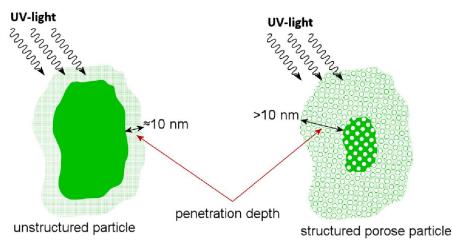


Abbildung 66: Eindringtiefe des Lichtes in massives (links) und strukturiert mesoporöses (rechts) Indium(III)-oxid Partikel.

Der innere, unbeleuchtete Bereich der Partikel ist dunkelgrün gefärbt.

#### 7.5 Sauerstoffdiffusion im Bixbyit Indium(III)-oxid Kristall

Ein Vergleich zwischen den in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Experimenten mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigt, dass bei dem gegebenen Sauerstoffpartialdruck der Sauerstoff im Wesentlichen über Zwischengitterplätze im Kristall diffundiert. Für diesen Fall geben Wirtz et al. [35] eine Diffusionskonstante an:

$$D = 0.01 cm^2 s^{-1} \cdot e^{-1.7 \frac{2^{eV}}{k_B T}}$$
 (16)

Daraus folgt eine Diffusionskonstante bei Raumtemperatur:

$$D \sim 5 \cdot 10^{-32} cm^2 s^{-1} \tag{17}$$

Demnach wäre die Diffusion im Kristall zu vernachlässigen. Harvey et al. beschreiben jedoch einen schnellen Sauerstoffeinbau in das Kristallgitter über Zwischengitterplätze der Bixbyit-Struktur. Dies führt zu dem in Kapitel 4.1.5 veranschaulichten Modell eines niedrig dotierten Bereiches. Anhand der Daten der Arbeiten von Hervey et al. [49] und Klein et al. [48] lässt sich die untere Grenze der Ausdehnung des Grenzflächenbereichs zu 1 nm abschätzen. Dies hat für die in dieser Arbeit verwendeten strukturierten mesoporösen Materialien zur Folge, dass sich der Grenzflächenbereich über annähernd das gesamte Material erstreckt und somit die Aktivierungsenergie der Diffusion reduziert ist.

#### 7.6 Einfluss der Materialstruktur auf die optische Aktivierung

Im Grundlagenteil wurde die Bandstruktur von Indium(III)-oxid beschrieben. Die dort getroffene Annahme des direkten Bandlückenübergangs von 2,6 eV (Kapitel 4.1.2), der aus optischen

Gründen verboten ist und nur über Störstellen erzeugt werden kann, sowie der erlaubte Übergang mit einer Energie >3,5 eV, wurde untersucht.

Hierzu wurden Sensoren aus unstrukturiertem Indium(III)-oxid, getempertem unstrukturierten Indium(III)-oxid und strukturiert mesoporösem Indium(III)-oxid jeweils mit zwei Lichtquellen der Energie 2,7 eV (460 nm LED) und 3,6 eV (340 nm LED) mit symmetrisch periodischen Pulsen mit 0,1 Hz beleuchtet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 6.5 dargestellt.

Die in Kapitel 7.2 diskutierten Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass die Sauerstofffehlstellendichte von unstrukturiertem Indium(III)-oxid beim Versintern bedingt durch eine thermische Behandlung abnimmt. Es wird weiter davon ausgegangen, dass die Strukturierung des Materials und die damit einhergehende Steigerung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses zu einer erhöhten Sauerstofffehlstellendichte führt.

Um die in Kapitel 6.5 gezeigten Messungen vergleichen zu können, wurde von jeder Messung das Verhältnis der Amplituden der Beleuchtungszyklen zwischen 3,6 eV (340 nm LED) und 2,7 eV (460 nm LED) ermittelt und in Tabelle 5 aufgelistet.

Wie erwartet ist das Verhältnis für das Material mit den wenigsten Störstellen am höchsten: das getemperte unstrukturierte Indium(III)-oxid. Das unstrukturierte und ungetemperte Indium(III)-oxid weist ein geringeres, aber immer noch größeres Verhältnis als 1 auf, der Sensor mit strukturiert mesoporösem Material ein Verhältnis kleiner als 1. Diese Eigenschaft wird den unterschiedlichen Intensitäten der LED zugeschrieben (Kapitel 5.1.3). Die verwendete 460 nm LED hat eine vielfach höhere Intensität als die 340 nm LED.

#### 7.7 Oberflächenreaktion von Methan und Ozon

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Umsetzung von Methan zu Kohlestoffdioxid an der Oberfläche von Indium(III)-oxid untersucht. Zu erwarten war eine Umsetzung der folgenden Form:

$$CH_4 + 4O \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$$

Mit dem in dieser Arbeit genutzten Versuchsaufbau war es nicht möglich, den genauen Ursprung des bei der Reaktion teilhabenden Sauerstoffs zu ermitteln – dieser kann aus der Luft bzw. aus dem Indium(III)-oxid-Gitter stammen.

Die präsentierte Messung der Umsetzung bei einer konstanten Temperatur von 300 °C und einer konstanten Methan-Konzentration (Abbildung 44) zeigt, dass die Umsetzung von Methan zu Kohlenstoffdioxid an Indium(III)-oxid durch die Beimischung von Ozon in das Gasgemisch erhöht wird.

Die Leitwertmessung eines Indium(III)-oxid-Sensors bei einer Sensortemperatur von 300  $^{\circ}$ C in Kapitel 6.6.2 ergibt, dass der Sensor auf 2500 ppm Methan seinen Leitwert um 2,2E-5 S erhöht, die Leitwertreaktion des Sensors auf 0,4 ppm Ozon wird durch 2500 ppm Methan nur um 1,54E-5 S abgeschwächt. Auch zeigt sich bei der Reaktion auf Methan eine Drift im Leitwert, der bei dem Angebot des Gasgemischs aus Ozon und Methan nur in mehreren Größenordnungen kleiner vorzufinden ist. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich Methan an der Oberfläche des Indium(III)-oxids zuerst an dem energetisch günstig liegenden Sauerstoff bedient, und erst im Laufe der Gleichgewichtseinstellung mit den energetisch höher liegenden Sauerstoffatomen des Kristalls direkt oder über oberflächennahe Diffusion reagiert. Der Einbau der Sauerstoffatome des Ozons in das Indium(III)-oxid erfolgt, wie schon im Grundlagenteil beschrieben, schnell, somit werden auch die für die Methan-Umsetzung günstigen Plätze rasch wieder mit Sauerstoff aufgefüllt. Es stellt sich also nur ein Gleichgewicht der Ad- und Desorption für die energetisch günstigen Plätze ein.

#### 7.8 Variation der Beleuchtungsintensität

Um den Einfluss der Beleuchtungsintensität auf einen Sensor mit einer Indium(III)-oxid Wirkschicht zu untersuchen, wurde der Abstand zwischen Sensor und Lichtquelle variiert. Aufgrund der Abstrahlungscharakteristik besteht zwischen der Intensität I und dem Abstand r folgender Zusammenhang:

$$I \sim \frac{1}{r^2} \tag{18}$$

Eine Änderung der Intensität sollte – wegen der in dieser Arbeit getroffenen Annahmen – zu einer Änderung der Leitwertreaktion des Sensors führen. Die in Abbildung 57 abgebildete Messung zeigt, dass sich keine Korrelation zwischen Leitwert und Strahlungsintensität erstellen lässt.

Die Betrachtung der Leitwertreaktion  $\Delta \sigma$  auf die Pulsbeleuchtung in Abbildung 58 liefert:

$$\Delta\sigma \sim \frac{1}{r^{1,93\pm0,13}}\tag{19}$$

Es wird also verdeutlicht, dass die Leitwertänderung  $\Delta\sigma$  auf die Pulsbeleuchtung direkt proportional zur Strahlungsintensität I ist.

Aus der Arbeit von T. Wagner et al. [91] ist bekannt, dass der Leitwertverlauf eines Indium(III)-oxid-Sensors bei einer Langzeitbestrahlung mit UV-Licht abhängig von dessen vorherigen Beleuchtungszyklen ist.

Die präsentierten Ergebnisse führen zu der Annahme, dass mindestens zwei Prozesse zum Leitwert beitragen. Ein Effekt mit einer kleinen Zeitkonstante <10 s, der direkt von der Beleuchtungsintensität abhängt und ein weiterer, der den absoluten Leitwert des Sensors beeinflusst, mit einer weitaus größeren Zeitkonstante. Zwischen dem zweitgenannten Effekt und der Beleuchtungsintensität lässt sich jedoch keine direkte Korrelation bilden.

Die Pulsbeleuchtung ermöglicht eine selektive Betrachtung der zwei Effekte.

## 7.9 Einfluss der optischen Aktivierung auf die sensorischen Eigenschaften

Zur Untersuchung des Einflusses der Beleuchtung auf die Sensorkinetik und die Sensitivität wurde die Reaktion eines Sensors auf Ozon bei einer kontinuierlichen, einer Pulsbeleuchtung sowie ohne Beleuchtung untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 6.9 beschrieben. Nach der Einlaufphase von 20 Minuten beträgt der Leitwert des mit symmetrischen Pulsen (50 % Beleuchtungszeit) beleuchteten Sensors etwa 70 % des Leitwerts eines kontinuierlich beleuchteten. Auch zeigt sich, dass die Einlaufphase des Sensors nach 20 Minuten sowohl bei einer kontinuierlichen als auch bei einer Pulsbeleuchtung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Ein Grund hierfür liegt in der hohen Wirkschicht des Sensors, da für diesen Versuch ein Sensor verwendet wurde, der aus 5  $\mu$ l der Dispersion hergestellt wurde und seine Dicke etwa 20  $\mu$ m beträgt. Es ist zu erkennen, dass sich die Leitwerte des Sensors für beide Beleuchtungsbetriebe in der Einlaufphase immer weiter annähern. Dies führt zu der Annahme, dass neben dem im Grundlagenteil beschriebenen, direkten Einfluss der Beleuchtung auf den Leitwert ein weiterer Effekt existiert, der jedoch eine wesentlich höhere Zeitkonstante besitzt und durch die Beleuchtung hervorgerufen wird.

Die Reaktion des Sensors auf eine oxidierende Ozon-Atmosphäre ist im unbeleuchteten Betrieb ca. 300 % größer als bei beiden beleuchteten Betriebsvarianten. Der Leitwertverlauf zeigt jedoch mindestens zwei den Leitwert beeinflussende Reaktionen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten zwischen dem Sensor und Ozon. Die T<sub>90</sub> Zeiten der Reaktion zeigen, dass der Sensor im zyklischen Betrieb schneller als bei einer kontinuierlichen Beleuchtung arbeitet. Es kann davon ausgegangen werden, dass die dunklen Perioden der zyklischen Beleuchtung die Reaktion des Sensors mit Ozon begünstigen.

Die Regenerationsphase zeigt, dass im unbeleuchteten Betriebsmodus innerhalb der Messdauer keine vollständige Regeneration stattfindet. Auch in der Regeneration sind wieder mindestens zwei Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten zu finden. Durch eine Pulsbeleuchtung reduziert sich im Vergleich zur kontinuierlichen Beleuchtung die Regenerationszeit des Sensors. Dies kann in der gezeigten Messung auf die nicht abgeschlossene Einlaufphase des Sensors zurückzuführen sein.

Die Pulsbeleuchtung eines Sensors mit symmetrischen Hell-/Dunkelperioden wirkt sich nicht negativ auf die Reaktionskinetik aus.

#### 7.10 Konzentrationsabhängige Leitwertmessung

Die in Kapitel 6.11 präsentierten Ergebnisse für einen beleuchteten Sensor bestätigen den erwarteten Zusammenhang zwischen der angebotenen Konzentration und dem gemessenen Leitwert des Sensors. Im Bereich der Ozon-Konzentrationen kleiner als 200 ppb zeigt der Sensor im beheizten Betrieb eine geringere Konzentrationsauflösung (Steigung der gezeigten Geraden) als im pulsbeleuchteten Betrieb. Bei höheren Konzentrationen weist der geheizte Sensor eine größere Sensitivität auf. Dies lässt auf einen zusätzlichen, den Leitwert beeinflussenden Effekt schließen. Eine Erklärung hierfür wäre, dass die durch die erhöhte Temperatur ermöglichte Diffusion der Sauerstofffehlstellen im Material zu einem geringen Konzentrationsgradienten der Sauerstofffehlstellen führt. Bei dem Angebot von Ozonkonzentrationen von mehr als 200 ppb ist das Material annähernd gesättigt und adsorbierte Ozonmoleküle können nicht mehr in das Oxidgitter eingebaut werden. Die erhöhte Anzahl an Adsorbaten führt neben der im Grundlagenteil beschriebenen chemischen Verarmungszone zu einer elektrischen Verarmungsrandschicht.

#### 7.11 Leitwertzyklen Auswertung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Auswertung der durch die Pulsbeleuchtung hervorgerufenen Leitwertzyklen vorgenommen.

#### 7.11.1 Relative Feuchte

Die Leitwertreaktion eines Indium(III)-oxid Sensors auf unterschiedlichen relativen Feuchten unter einer Pulsbeleuchtung ist in Kapitel 6.8 präsentiert. Der gezeigte absolute Leitwert steht in keiner Korrelation zur angebotenen Feuchte.

Eine Auswertung der Leitwertänderung direkt nach dem Anschalten der Beleuchtung ergibt, dass eine Korrelation zwischen dem Leitwert und der umgebenden Feuchte existiert (Ergebnisse aus Kapitel 6.12.2). Mit Ansteigen der relativen Feuchte verringert sich die Amplitude des Leitwerts.

#### 8 Referenzen

- [1] T. Wagner, C.-D. Kohl, S. Morandi, C. Malagù, N. Donato, M. Latino, G. Neri, and M. Tiemann, "Photoreduction of mesoporous In2O3: mechanistic model and utility in gas sensing," (eng), *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 18, no. 26, pp. 8216–8223, 2012.
- [2] T. Nakazawa, K. Takamizawa, and K. Ito, "High efficiency indium oxide/cadmium telluride solar cells," *Appl. Phys. Lett*, vol. 50, no. 5, p. 279, 1987.
- [3] K. Ellmer, "Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes," *Nature Photon*, vol. 6, no. 12, pp. 809–817, 2012.
- [4] J. He, Y. Liu, and R. Funahashi, "Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook," *J. Mater. Res*, vol. 26, no. 15, pp. 1762–1772, 2011.
- [5] A. Gurlo, "Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity. SnO2, In2O3, ZnO and WO3 case studies," (eng), *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 154–165, 2011.
- [6] W.-Y. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D.-D. Lee, and N. Yamazoe, "Preparation of indium oxide thin film by spin-coating method and its gas-sensing properties," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 46, no. 2, pp. 139–145, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400598001002, 1998.
- [7] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavschi, M. Ivanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, and J. Arbiol, "In2O3 films deposited by spray pyrolysis: gas response to reducing (CO, H2) gases," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 98, no. 2–3, pp. 122–129, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400503007329, 2004.
- [8] H. Yamaura, T. Jinkawa, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, and N. Yamazoe, "Indium oxide-based gas sensor for selective detection of CO," *Proceedings of the Sixth International Meeting on Chemical Sensors*, vol. 36, no. 1–3, pp. 325–332, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400597800901, 1996.
- [9] T. Doll, A. Fuchs, I. Eisele, G. Faglia, S. Groppelli, and G. Sberveglieri, "Conductivity and work function ozone sensors based on indium oxide," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 49, no. 1–2, pp. 63–67, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400598000379, 1998.

- [10] M. Ivanovskaya, A. Gurlo, and P. Bogdanov, "Mechanism of O3 and NO2 detection and selectivity of In2O3 sensors," *Proceeding of the Eighth International Meeting on Chemical Sensors IMCS-8 Part 2*, vol. 77, no. 1–2, pp. 264–267, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400501007080, 2001.
- [11] T. Takada, K. Suzuki, and M. Nakane, "Highly sensitive ozone sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 13, no. 1–3, pp. 404–407, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925400593854124, 1993.
- [12] A. Gurlo, N. Bârsan, M. Ivanovskaya, U. Weimar, and W. Göpel, "In2O3 and MoO3– In2O3 thin film semiconductor sensors: interaction with NO2 and O3," Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 47, no. 1–3, pp. 92–99, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400598000331, 1998.
- [13] Z. Zeng, K. Wang, Z. Zhang, J. Chen, and W. Zhou, "The detection of H2S at room temperature by using individual indium oxide nanowire transistors," (eng), *Nanotechnology*, vol. 20, no. 4, p. 045503, 2009.
- [14] W.-Y. Chung, Y.-S. Lee, and D.-D. Lee, "Indium oxide thin film sensors for ozone monitoring produced by a sol-gel method," (English), *Journal of Materials Science Letters*, vol. 22, no. 12, pp. 907-909, http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1024439509733, 2003.
- [15] M. Epifani, S. Capone, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. Faglia, P. Nelli, and G. Sberveglieri, "In2O3 Thin Films Obtained Through a Chemical Complexation Based Sol-Gel Process and Their Application as Gas Sensor Devices," (English), *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 26, no. 1-3, pp. 741-744, http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1020754306392, 2003.
- [16] T. Wagner, J. Hennemann, C.-D. Kohl, and M. Tiemann, "Photocatalytic ozone sensor based on mesoporous indium oxide: Influence of the relative humidity on the sensing performance," Special Section: Proceedings of 7th International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, vol. 520, no. 3, pp. 918–921, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609011010224, 2011.
- [17] A. F. Reid and A. E. Ringwood, "High-pressure scandium oxide and its place in the molar volume relationships of dense structures of M2X3 and ABX3 type," *J. Geophys. Res,* vol. 74, no. 12, pp. 3238–3252, 1969.

- [18] R. D. Shannon, "New high pressure phases having the corundum structure," *Solid State Communications*, vol. 4, no. 12, pp. 629–630, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109866900585, 1966.
- [19] Z. Zhuang, Q. Peng, J. Liu, X. Wang, and Y. Li, "Indium hydroxides, oxyhydroxides, and oxides nanocrystals series," (eng), *Inorg. Chem*, vol. 46, no. 13, pp. 5179–5187, 2007.
- [20] T. Atou, K. Kusaba, K. Fukuoka, M. Kikuchi, and Y. Syono, "Shock-induced phase transition of M2O3 (M = Sc, Y, Sm, Gd, and In)-type compounds," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 89, no. 2, pp. 378–384, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002245969090280B, 1990.
- [21] A. Gurlo, P. Kroll, and R. Riedel, "Metastability of corundum-type In2O3," (eng), *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 14, no. 11, pp. 3306–3310, 2008.
- [22] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers, and A. W. Sleight, "C rare earth oxide-corundum transition and crystal chemistry of oxides having the corundum structure," *Inorg. Chem,* vol. 8, no. 9, pp. 1985–1993, 1969.
- [23] M. F. Bekheet, M. R. Schwarz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, P. Kroll, R. Riedel, and A. Gurlo, "Orthorhombisches In 2 O 3 ein metastabiles Indiumsesquioxid- Polymorph," *Angew. Chem,* vol. 125, no. 25, pp. 6659–6663, 2013.
- [24] H. Yusa, "α-Gd 2 S 3 -type structure in In 2 O 3 : Experiments and theoretical confirmation of a high-pressure polymorph in sesquioxide," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 9, p. 092107, 2008.
- [25] M. Marezio, "Refinement of the crystal structure of In2O3 at two wavelengths," *Acta Cryst*, vol. 20, no. 6, pp. 723–728, 1966.
- [26] Y. Mi, H. Odaka, and S. Iwata, "Electronic Structures and Optical Properties of ZnO, SnO 2 and In 2 O 3," *Jpn. J. Appl. Phys*, vol. 38, no. Part 1, No. 6A, pp. 3453–3458, 1999.
- [27] F. Matino, "Electronic structure of indium-tin-oxide films fabricated by reactive electron-beam deposition," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 8, p. 085437, 2005.
- [28] C. Xirouchaki, G. Kiriakidis, T. F. Pedersen, and H. Fritzsche, "Photoreduction and oxidation of as-deposited microcrystalline indium oxide," *J. Appl. Phys*, vol. 79, no. 12, p. 9349, 1996.
- [29] R. L. Weiher, "Optical Properties of Indium Oxide," J. Appl. Phys, vol. 37, no. 1, p. 299, 1966.

- [30] P. Erhart, A. Klein, R. Egdell, and K. Albe, "Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 15, 2007.
- [31] A. Walsh, J. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. Piper, A. DeMasi, K. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. Payne, A. Bourlange, and R. Egdell, "Nature of the Band Gap of In2O3 Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett*, vol. 100, no. 16, 2008.
- [32] P. King, T. Veal, F. Fuchs, C. Wang, D. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. Egdell, F. Bechstedt, and C. McConville, "Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In2O3," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 20, 2009.
- [33] P. Ágoston, "Ab initio modeling of diffusion in indium oxide," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 19, p. 195205, 2010.
- [34] J. H. W. De Wit, G. van Unen, and M. Lahey, "Electron concentration and mobility in In2O3," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 38, no. 8, pp. 819–824, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369777901172, 1977.
- [35] G. P. WIRTZ and H. P. TAKIAR, "Oxygen Diffusion in Vapor-Deposited Indium Oxide Films," *J American Ceramic Society*, vol. 64, no. 12, pp. 748–752, 1981.
- [36] H. Morikawa and M. Fujita, "Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium-tin-oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 359, no. 1, pp. 61–67, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060909900749X, 2000.
- [37] R. L. Weiher, "Electrical Properties of Single Crystals of Indium Oxide," *J. Appl. Phys*, vol. 33, no. 9, p. 2834, 1962.
- [38] A. Ambrosini, G. B. Palmer, A. Maignan, K. R. Poeppelmeier, M. A. Lane, P. Brazis, C. R. Kannewurf, T. Hogan, and T. O. Mason, "Variable-Temperature Electrical Measurements of Zinc Oxide/Tin Oxide-Cosubstituted Indium Oxide," *Chem. Mater*, vol. 14, no. 1, pp. 52–57, 2002.
- [39] J. H. W. De Wit, "Electrical properties of In2O3," Journal of Solid State Chemistry, vol. 8, no. 2, pp. 142–149, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459673900078, 1973.
- [40] J. H. W. De Wit, "The high temperature behavior of In2O3," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 192–200, 1975.

- [41] P. Agoston, P. Erhart, A. Klein, and K. Albe, "Geometry, electronic structure and thermodynamic stability of intrinsic point defects in indium oxide," (eng), *Journal of physics*.

  Condensed matter: an Institute of Physics journal, vol. 21, no. 45, p. 455801, 2009.
- [42] S. Lany and A. Zunger, "Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides," *Phys. Rev. Lett*, vol. 98, no. 4, 2007.
- [43] T. Tomita, K. Yamashita, Y. Hayafuji, and H. Adachi, "The origin of n-type conductivity in undoped In[sub 2]O[sub 3]," *Appl. Phys. Lett*, vol. 87, no. 5, p. 051911, 2005.
- [44] Cox, S F J, "The shallow-to-deep instability of hydrogen and muonium in II–VI and III–V semiconductors," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 15, no. 46, pp. R1727, 2003.
- [45] S. Cox, E. Davis, S. Cottrell, P. King, J. Lord, J. Gil, H. Alberto, R. Vilão, J. Piroto Duarte, Ayres de Campos, N, A. Weidinger, R. Lichti, and S. Irvine, "Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide," *Phys. Rev. Lett*, vol. 86, no. 12, pp. 2601–2604, 2001.
- [46] P. D. C. King, "Shallow donor state of hydrogen in," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 8, p. 081201, 2009.
- [47] L. E. Halliburton, N. C. Giles, N. Y. Garces, M. Luo, C. Xu, L. Bai, and L. A. Boatner, "Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor," *Appl. Phys. Lett*, vol. 87, no. 17, p. 172108, 2005.
- [48] A. Klein, "Electronic properties of In2O3 surfaces," *Appl. Phys. Lett,* vol. 77, no. 13, p. 2009, 2000.
- [49] S. P. Harvey, T. O. Mason, Y. Gassenbauer, R. Schafranek, and A. Klein, "Surface versus bulk electronic/defect structures of transparent conducting oxides: I. Indium oxide and ITO," J. Phys. D: Appl. Phys, vol. 39, no. 18, pp. 3959–3968, 2006.
- [50] M. Ivanovskaya, P. Bogdanov, G. Faglia, and G. Sberveglieri, "The features of thin film and ceramic sensors at the detection of CO and NO2," Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 68, no. 1–3, pp. 344–350, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540050000455X, 2000.
- [51] M. Epifani, E. Comini, J. Arbiol, E. Pellicer, P. Siciliano, G. Faglia, and J. R. Morante, "Nanocrystals as Very Active Interfaces: Ultrasensitive Room-Temperature Ozone Sensors with In 2 O 3 Nanocrystals Prepared by a Low-Temperature Sol–Gel Process in a Coordinating Environment," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 37, pp. 13967–13971, 2007.

- [52] G. Korotcenkov, A. Cerneavschi, V. Brinzari, A. Vasiliev, M. Ivanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, and J. Arbiol, "In2O3 films deposited by spray pyrolysis as a material for ozone gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 99, no. 2–3, pp. 297–303, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400503008700, 2004.
- [53] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavschi, M. Ivanov, V. Golovanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, and J. Arbiol, "The influence of film structure on In2O3 gas response," Thin Solid Films, vol. 460, no. 1–2, pp. 315–323, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609004002457, 2004.
- [54] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavschi, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, and J. Arbiol, "Crystallographic characterization of In2O3 films deposited by spray pyrolysis," *E-MRS 2001 conference papers*, vol. 84, no. 1, pp. 37–42, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400502000084, 2002.
- [55] V. Golovanov, M. A. Mäki-Jaskari, T. T. Rantala, G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cornet, and J. Morante, "Experimental and theoretical studies of indium oxide gas sensors fabricated by spray pyrolysis," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 106, no. 2, pp. 563–571, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540050400512X, 2005.
- [56] H. Fritzsche, B. Pashmakov, and B. Claflin, "Reversible changes of the optical and electrical properties of amorphous InOx by photoreduction and oxidation," *Special Issue Dedicated to Professor Bernhard Seraphin*, vol. 32, no. 4, pp. 383–393, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927024894901015, 1994.
- [57] B. Pashmakov, B. Claflin, and H. Fritzsche, "Photoreduction and oxidation of amorphous indium oxide," *Solid State Communications*, vol. 86, no. 10, pp. 619–622, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109893908269, 1993.
- [58] C. Y. Wang, V. Cimalla, T. Kups, C.-C. Röhlig, T. Stauden, O. Ambacher, M. Kunzer, T. Passow, W. Schirmacher, W. Pletschen, K. Köhler, and J. Wagner, "Integration of In 2O3 nanoparticle based ozone sensors with GalnN/GaN light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett*, vol. 91, no. 10, p. 103509, 2007.
- [59] T. Wagner, C.-D. Kohl, C. Malagù, N. Donato, M. Latino, G. Neri, and M. Tiemann, "UV light-enhanced NO2 sensing by mesoporous In2O3: Interpretation of results by a new sensing model," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 187, pp. 488–494, 2013.
- [60] M. Bender, N. Katsarakis, E. Gagaoudakis, E. Hourdakis, E. Douloufakis, V. Cimalla, and G. Kiriakidis, "Dependence of the photoreduction and oxidation behavior of indium oxide

- films on substrate temperature and film thickness," *J. Appl. Phys*, vol. 90, no. 10, p. 5382, 2001.
- [61] T. H. Fleisch, G. W. Zajac, J. O. Schreiner, and G. J. Mains, "An XPS study of the UV photo-reduction of transition and noble metal oxides," *Applied Surface Science*, vol. 26, no. 4, pp. 488–497, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0169433286901200, 1986.
- [62] Sing, K. S. W, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, no. 4, 1985.
- [63] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, Chu, C. T. W, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843, 1992.
- [64] M. E. Davis, "Ordered porous materials for emerging applications," (eng), *Nature*, vol. 417, no. 6891, pp. 813–821, 2002.
- [65] Soler-Illia, Galo J de A A, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, "Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures," (eng), *Chem Rev*, vol. 102, no. 11, pp. 4093–4138, 2002.
- [66] F. Schüth, "Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials †," *Chem. Mater*, vol. 13, no. 10, pp. 3184–3195, 2001.
- [67] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, "Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials," (eng), *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 45, no. 20, pp. 3216–3251, 2006.
- [68] M. Tiemann, "Repeated Templating," Chem. Mater, vol. 20, no. 3, pp. 961–971, 2008.
- [69] F. Schüth, "Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials," (eng), Angewandte Chemie (International ed. in English), vol. 42, no. 31, pp. 3604–3622, 2003.
- [70] U. Ciesla, M. Fröba, G. Stucky, and F. Schüth, "Highly Ordered Porous Zirconias from Surfactant-Controlled Syntheses: Zirconium Oxide–Sulfate and Zirconium Oxo Phosphate," *Chem. Mater*, vol. 11, no. 2, pp. 227–234, 1999.

- [71] T. Wagner, C.-D. Kohl, M. Fröba, and M. Tiemann, "Gas Sensing Properties of Ordered Mesoporous SnO2," *Sensors*, vol. 6, no. 4, pp. 318–323, 2006.
- [72] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework," *Chem. Mater*, vol. 11, no. 10, pp. 2813–2826, 1999.
- [73] T. Brezesinski, J. Wang, J. Polleux, B. Dunn, and S. H. Tolbert, "Templated nanocrystal-based porous TiO(2) films for next-generation electrochemical capacitors," (eng), *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 5, pp. 1802–1809, 2009.
- [74] D. M. Antonelli, A. Nakahira, and J. Y. Ying, "Ligand-Assisted Liquid Crystal Templating in Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieves," (ENG), *Inorg. Chem*, vol. 35, no. 11, pp. 3126–3136, 1996.
- [75] D. M. Antonelli and J. Y. Ying, "Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO2 by a Modified Sol–Gel Method," Angew. Chem. Int. Ed. Engl, vol. 34, no. 18, pp. 2014–2017, 1995.
- [76] P. Selvam, S. K. Bhatia, and C. G. Sonwane, "Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves," *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 40, no. 15, pp. 3237–3261, 2001.
- [77] V. R. Choudhary and S. D. Sansare, "Thermal, hydrothermal and acid-base stability of highly siliceous MCM-41 mesoporous material," (English), *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, vol. 109, no. 4, pp. 229-233, http://dx.doi.org/10.1007/BF02872560, 1997.
- [78] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, Van Der Voort, P, P. Cool, and E. F. Vansant, "A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas," *Chem. Mater*, vol. 14, no. 5, pp. 2317–2324, 2002.
- [79] F. Kleitz, S. Hei Choi, and R. Ryoo, "Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubesElectronic supplementary information (ESI) available: TEM images of mesoporous cubic silica and Pt networks, XRD patterns during formation of the cubic phase. See http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b306504a," Chem. Commun, no. 17, p. 2136, 2003.
- [80] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrother-

- mally Stable, Mesoporous Silica Structures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998.
- [81] C. G. Göltner, S. Henke, M. C. Weißenberger, and M. Antonietti, "Mesoporöse Silicate aus lyotrop-flüssigkristallinen Blockcopolymertemplaten," *Angew. Chem*, vol. 110, no. 5, pp. 633–636, http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3757(19980302)110:5<633::AID-ANGE633>3.0.CO;2-O, 1998.
- [82] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, "Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures," (eng), Science (New York, N.Y.), vol. 261, no. 5126, pp. 1299–1303, 1993.
- [83] B. Tian, X. Liu, H. Yang, S. Xie, C. Yu, B. Tu, and D. Zhao, "General Synthesis of Ordered Crystallized Metal Oxide Nanoarrays Replicated by Microwave-Digested Mesoporous Silica," *Adv. Mater*, vol. 15, no. 16, pp. 1370–1374, 2003.
- [84] T. Waitz, "Ordered mesoporous oxides of zinc, indium and tin: Synthesis by structure replication, charkacterization and gas sensing," Dissertation, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität Gießen, Giessen, 2009.
- [85] H. Yang, Yan, Y. Liu, F. Zhang, R. Zhang, Y. Yan, M. Li, S. Xie, B. Tu, and D. Zhao, "A Simple Melt Impregnation Method to Synthesize Ordered Mesoporous Carbon and Carbon Nanofiber Bundles with Graphitized Structure from Pitches," J. Phys. Chem. B, vol. 108, no. 45, pp. 17320–17328, 2004.
- [86] Jörg Hennemann, "Perkolationseffekte in Kupferoxiden," Dissertation, Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen, Giessen, 2014.
- [87] Marco Bauer, "Selektive Messung organischer Rauchgaskomponenten mittels halbleitender mesoporöser WO3-Schichten," Dissertation, Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen, Giessen, 2015.
- [88] T. Waitz, T. Wagner, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, and M. Tiemann, "Ordered Mesoporous In 2 O 3: Synthesis by Structure Replication and Application as a Methane Gas Sensor,"
  Adv. Funct. Mater, vol. 19, no. 4, pp. 653–661, 2009.
- [89] T. Wagner, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, T. Waitz, C. Weidmann, and M. Tiemann, "Gas sensor based on ordered mesoporous In2O3," *Proceedings of VI International Workshop on Semiconductor Gas Sensors SGS 2008*, vol. 517, no. 22, pp. 6170–6175, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609009007354, 2009.

- [90] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark, "Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 29, pp. 6817–6823, 2001.
- [91] Thorsten Wagner, "Photokatalytischer Ozonsensor auf der Basis von mesoporösem Indiumoxid," Dissertation, Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen, Giessen, 2010.

### 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildu	Atome	Kubische Elementartzelle der Bixbyit-Struktur von Indium(III)-oxid mit 80 n. Hervorgehoben sind die nicht äquivalenten Plätze des Indiums im gitter	.17
Abbildu	1,5405	Berechnetes Pulver-Röntgendiffraktogramm (Cu-Kα Wellenlänge: 98 Å) für In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in der kubischen Bixbyit Struktur. (Erstellt mit: Diamond der Crystal Impact GbR)	.18
Abbildu	Bixbyit-	Theoretisch berechnete Bandstruktur von Indium(III)-oxid Kristall in Modifikation. Als Energiebezugspunkt wurde die Oberkannte des pandes gewählt [26]	.19
Abbildu	Indium	Experimentell von King et al. bestimmte Absorptionskoeffizienten für (III)-oxid in Bixbyit-Struktur (a) und Korund (b). Die berechneten Werte sind nsert zu sehen [32].	.20
Abbildu	experin markie	DFT-berechnete Bandschema von Indium(III)-oxid in Bixbyit-Struktur. Der nentell am stärksten beobachtete Übergang findet zwischen den grün rten Niveaus statt. Wegen der starken Unterschätzung der Bandlücke bei chnungen wurde die Lage des Leitungsbands angepasst [31]	.20
Abbildu	•	Ergebnisse der Arbeit von Wirtz et al. [35]. Diffusionskoeffizienten in gigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.	.22
Abbildu	Sauerst	Theoretisch berechnete Bandstruktur von Indium(III)-oxid mit offfehlstellen (links) und Zwischengitter-Indium (rechts), jeweils in gigkeit des Ladungszustands [41].	.23
Abbildu	Bandlü Kröger- Wyckot Zuständ	Theoretisch berechnete Lage der Defekte im Indium(III)-oxid-Kristall in der cke von Tomita et al. [43]. Die Defekte sind im oberen Bereich in der Vink-Notation benannt. Die Lage in der Einheitszelle wird durch die ff-Notation angehängt. (A) bezeichnet Akzeptoren und (D) Donatoren. de mit * befinden sich im Valenzband. Die Energien sind von der spandunterkante aus gemessen.	.24
Abbildu	ing 9: Randsc Gitter e	Schematische Darstellung der Ausbildung einer niedrig dotieren hicht von Indium(III)-oxid. Sauerstoff wird adsorbiert und schnell in das eingebaut. Da Sauerstoff nur bei Raumtemperatur langsam in den reich diffundiert, bildet sich eine Verarmungsrandschicht aus.	
Abbildu	Absche	Einfluss der In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Korngröße auf die Ozon-Reaktion. (1) Filme durch idung von 0,2 M InCl <sub>3</sub> -Wasserlösung; (2) 1,0 M InCl <sub>3</sub> Lösung; (3) blierte Kurve zu S~t <sup>3</sup> Abhängigkeit [53]	.26
Abbildu	_	Zusammenstellung fundamentaler Effekte in Metalloxiden, gerufen durch optische Aktvierung mit niederwelligem UV-Licht	.26
Abbildu	synthet	Änderung des elektronischen Widerstands von mesoprösem In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in (a) ischer Luft und (b) Stickstoff direkt nach dem Ausschalten der UV-elle mit einer Energie größer als die Bandlücke [1].	.27
Abbildu	_	Schematische Darstellung des Struktur-Rekonstruktionskonzepts	.29

Raumgrup	strukturen des mesoporösen M41S Materials: a) MCM-41 (2D hexagonal, ope p6mm), b) MCM-48 (kubisch, Raumgruppe la3d) und c) MCM-50 Raumgruppe p2) [67]29
Moleküle:	Strukturierung von mesoporösem Material durch strukturgebende a) true liquid-crystal template b) cooperative liquid-crystal template
Gaspfad, s zwischen z	ichematischer Plan des Gasprüfplatzes. Blaue Pfeile symbolisieren einen schwarze Pfeile zeigen eine bestehende Kommunikationsschnittstelle zwei Geräten. μC: Mikrocontroller; MFC: Massenflussregler; MS: ektrometer33
Abbildung 17: A	Aufbau zur Charakterisierung von gassensitiven Materialien33
_	Carbolite-Ofen (HSTS 15/150) mit Probe / Platzierung des urfühlers34
	Temperaturschwankungen des Carbolite-Ofens vor (rot) und nach (grün) nierung des Temperaturfühlers35
Leitwertes Alternativ betrieben	schematischer Aufbau der Eigenbau-Elektronik zur Bestimmung des s eines resistiven Sensors und Steuerung der Sensortemperatur. zu einem Sensor kann eine Lichtquelle wie zum Beispiel eine LED werden. Der Multiplexer (MUX) wird in der Firmware der verwendeten er realisiert35
Leitwerts Alternativ betrieben Pfeile Kom µControlle	ichematischer Aufbau der konstruierten Elektronik zur Bestimmung des eines resistiven Sensors und Steuerung der Sensortemperatur.  zu einem Sensor kann auch eine Lichtquelle, wie zum Beispiel eine LED, werden. Grüne Linien zeigen elektrische Verbindungen und schwarze munikationsschnittstellen zur Datenübertragung zwischen dem er und den Digital Analog Convertern (DAC) und den Analog Digital (ADC).
_	lektronik zur Bestimmung des Leitwerts eines resistiven Sensors und ger Sensortemperatur oder einer stromgesteuerten Lichtquelle38
Sensorten	Arbeitsbeispiele der in dieser Arbeit verwendeten PID Steuerung der nperatur. a) Anfahren einer konstanten Temperatur, b) Ausreglung einer nfolge einer Fluss-Änderung von 50 auf 500 <i>ml/min</i> , c) Temperaturzyklus39
Beleuchtu	Abbildung des verwendeten Sensorblocks mit einer LED als Ingsmittel gegenüber dem Sensor. Links ist der Sensorblock überlichtet m Sensor und LED zu zeigen40
Abbildung 25: B	Bild der zwei LEDs41
_	inear-Manipulatoren zur Variation des Abstandes eines Sensors zu einer ingsquelle42
Abbildung 27: S	schematischer Aufbau zur Aufnahme von Kennlinien des Ozongenerators43
abgeschiri	Kennlinien der erzeugten Ozonkonzentration in Abhängigkeit der nicht mten UV-Lampe (entspricht der <i>Shield Position</i> + Offset in Inch) des erators SOG-143
sichtbarer	Substrat der Firma UST Umweltsensortechnik GmbH. Oben: Substrat mit Elektrodenstruktur, unten: Querschnitt entlang der roten Linie der im Elektrodenstruktur, unten: Querschnitt entlang der roten Linie der im

Abbildung 30:	Temperbox zur Trocknung der nass präparierten Sensoren.	45
Abbildung 31: 6-Synthe	Pulver-Röntgendiffraktogramme im Kleinwinkelbereich eines in einer Kitese hergestellten Indium(III)-oxids	49
Abbildung 32: 6-Synthe	Pulver-Röntgendiffraktogramme im Weitwinkelbereich eines in einer Kitese hergestellten Indium(III)-oxids	49
Abbildung 33: mesopo	N₂-Physisorptionsisotherme eines im Kit-6-Verfahren hergestellten rösen Indium(III)-oxids	50
_	Porendurchmesser-Verteilung eines im Kit-6-Verfahren hergestellten rösen Indium(III)-oxids	50
•	Rasterelektronen-Aufnahmen des für die Sensoren verwendeten rösen Indium(III)-oxids. In allen Bildern ist dieselbe Probe in niedlichen Auflösungen zu sehen.	51
kommer Co.KG) u	Pulver-Röntgendiffraktogramme im Weitwinkelbereich eines ziell hergestellten Indium(III)-oxides (AB102311 der Firma ABCR GmbH & und einer für 24 Stunden bei 500°C getemperten Indium(III)-oxid-Probe gleichen Batchproduktion.	52
einer fü	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer ungetemperten II)-oxid (AB102311 der Firma ABCR GmbH & Co.KG) Probe (links) und r 10 Stunden bei 500°C getemperter Indium(III)-oxid-Probe derselben rechts).	52
Abbildung 38: Porenra	Schematische Abbildung zur Abschätzung des interpartikularen dius	53
Abbildung 39:	Aufnahmen einer Sensorschicht hergestellt aus 5 $\mu l$ Suspension	54
	Spektren der verwendeten Lichtquellen. Aufgenommen bei 20° <i>C</i> mperatur und einer Stromstärke von 26 <i>mA</i> für die LED: UVx-340HL5N <i>nA</i> für die LED: LL-504BC2E-B4-2GC	55
Sensor v auf 410 200 ml/v Lichtque ausgescl und die Minuter denselbe Grapher abgebild	Charakterisierung eines Sensors aus unporösem Indium(III)-oxid. Der vurde mit unterschiedlichen Wellenlängen beleuchtet und die Reaktion ppb Ozon aufgenommen. Die Messung erfolgte bei konstantem Fluss von min mit einer relativen Feuchte von 20 % bei Raumtemperatur. Die ellen wurden periodisch und symmetrisch 5 Sekunden an- und 5 Sekunden haltet. Der obere Graph zeigt den Leitwertverlauf der beiden Messungen Aufgabe von 85 ppb Ozon. Der Graph a) illustriert den Leitwert nach 50 in des Sensors bei einer Beleuchtung mit einer 460 nm LED, der Graph c) en Ausschnitt bei einer Beleuchtung durch eine 340 nm LED. In den in b) und d) ist der Leitwert des Sensors nach 15 Minuten Ozonaufgabe det (b) bei 460 nm; d) bei 340 nm). Die blauen Balken in den Graphen a) — in die periodische Beleuchtung des Sensors.	58
beleuch erfolgte % bei Ra Sekunde Leitwert	Charakterisierung eines bei 500 °C getemperten Sensors aus unporösem III)-Oxid. Der Sensor wurde mit unterschiedlichen Wellenlängen tet und die Reaktion auf 85 ppb Ozon aufgenommen. Die Messung bei konstantem Fluss von 200 ml/min mit einer relativen Feuchte von 20 numtemperatur. Die Lichtquellen wurden periodisch und symmetrisch 5 en an- und 5 Sekunden ausgeschaltet. Der obere Graph zeigt den verlauf der beiden Messungen und die Aufgabe von 410 ppb Ozon. Der 2 zeigt den Leitwert nach 50 Minuten des Sensors bei einer Beleuchtung	

mit einer 460 nm LED, der Graph c) denselben Ausschnitt bei einer Beleuchtung durch eine 340 nm LED. In den Graphen b) und d) ist der Leitwert des Sensors nach 15 Minuten Ozonaufgabe abgebildet (b) bei 460 nm; d) bei 340 nm). Die blauen Balken in den Graphen a) – d) zeigen die periodische Beleuchtung des Sensors. 59

- Abbildung 43: Charakterisierung eines Sensors aus strukturiertem mesoporösen Indium(III)-oxid. Der Sensor wurde mit unterschiedlichen Wellenlängen beleuchtet und die Reaktion auf 410 ppb Ozon aufgenommen. Die Messung erfolgte bei konstantem Fluss von 200 ml/min mit einer relativen Feuchte von 20 % bei Raumtemperatur. Die Lichtquellen wurden periodisch und symmetrisch 5 Sekunden an- und 5 Sekunden ausgeschaltet. Der obere Graph zeigt den Leitwertverlauf der beiden Messungen und die Aufgabe von 85 ppb Ozon. Der Graph a) illustriert den Leitwert nach 50 Minuten des Sensors bei einer Beleuchtung mit einer 460 nm LED, der Graph c) denselben Ausschnitt bei einer Beleuchtung durch eine 340 nm LED. In den Graphen b) und d) ist der Leitwert des Sensors nach 15 Minuten Ozonaufgabe abgebildet (b) bei 460 nm; d) bei 340 nm). Die blauen Balken in den Graphen a) d) zeigen die periodische Beleuchtung des Sensors. 62
- Abbildung 44: Kohlendioxidgehalt in Abhängigkeit eines angebotenen Gasgemisches. Der Gasstrom wurde über eine Indium(III)-oxid Probe bei 300 °C geleitet......63 Kohlendioxidgehalt in Abhängigkeit der Probentemperatur. Der Abbildung 45: Leitwertreaktion eines Sensors aus unstrukturiertem Indium(III)-oxid auf Abbildung 46: das Angebot von den Prüfgasen Methan und Ozon, bei einem konstantem Glasfluss von 200 ml/min und einer relativen Feuchte von 20 %. Die Sensortemperatur liegt bei 300 °C......65 Abbildung 47: Leitwertreaktion von mesoporösem Indium(III)-oxid auf eine symmetrische Pulsbeleuchtung mit synchroner Temperaturvariation des Sensors. Abbildung 48: Leitwertreaktion eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem Indium(III)-oxid auf Methan und Ozon, bei Variation der Sensortemperatur und gleichzeitiger symmetrischer Pulsbeleuchtung mit einer 340 nm LED. In Abbildung Leitwertverlauf eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem Abbildung 49:

- Abbildung 51: Leitwertreaktion eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem Indium(III)-oxid auf Methan und Ozon, bei Variation der Sensortemperatur und gleichzeitiger symmetrischer Pulsbeleuchtung mit einer 460 nm LED......70

Abbildu	Indium(I Tempera 300°C a Pulsbele	Leitwertverlauf eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem II)-oxid auf unterschiedliche Gasangebote bei dem Durchlauf eines aturzyklus (Anstieg: 100°C auf 300°C innerhalb einer Minute, Abfall uf 100°C innerhalb einer Minute) und gleichzeitiger symmetrischer uchtung mit einer 460 nm LED Die vollständige Messung wird in ng 51 gezeigt.	.71
Abbildu	Indium(I Tempera 300°C a Pulsbele	Leitwertverlauf eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem II)-oxid auf unterschiedliche Gasangebote bei dem Durchlauf eines aturzyklus (Anstieg: 100°C auf 300°C innerhalb einer Minute, Abfall uf 100°C innerhalb einer Minute) und gleichzeitiger symmetrischer uchtung mit einer 460 nm LED. Die vollständige Messung ist in Abbildung gt.	.72
Abbildu	_	Darstellung der Maximal- und Minimalwerte der Temperaturzyklen der gen aus Abbildung 48 und Abbildung 51	.72
Abbildu	stufenha Rechteck	Leitwertverlauf eines Sensors aus mesoporösem Indium(III)-oxid bei after Erhöhung der relativen Feuchte und symmetrischer kbeleuchtung mit 0,1 <i>Hz</i> durch eine 460 <i>nm</i> LED. Der Gasfluss liegt bei min.	.73
Abbildu	Indium(I kontinui eine 460 zyklische	Vergleich der Reaktion eines Sensors mit strukturierter mesoporöser II)-oxid Wirkschicht auf ein 100 ppb Ozon-Angebot, unter einer erlichen (magenta), einer zyklischen (blau) und ohne Beleuchtung durch mm LED. Im mittleren Graphen (grün) ist die Leitwertreaktion auf die Beleuchtung in synthetischer Luft abgebildet, im unteren die reaktion während des Ozonangebotes	.74
Abbildu	mesopoi	Leitwertverlauf eines Sensors mit einer Wirkschicht aus strukturiert rösem Indium(III)-oxid, bei einer periodischen Pulsbeleuchtung mit und Variation des Abstands zwischen Sensor und Beleuchtungsquelle	.76
Abbildu	einer 46	Leitwertreaktion eines Sensors auf eine periodische Pulsbeleuchtung 0 <i>nm</i> LED mit 0,1 <i>Hz</i> in Abhängigkeit der Distanz zwischen Sensor und elle (vollständige Messung in Abbildung 57 gezeigt)	.77
Abbildu	Indium(I	Auftragung des Leitwerts eines Sensors aus strukturiert mesoporösem II)-oxid gegen die angebotene Ozonkonzentration. Die gezeigten Geraden ie im Text beschriebenen Fits der Datenpunkte	.78
Abbildu	Indium(I Der blau wurde a	Reaktion eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem II)-oxid auf eine symmetrische Pulsbeleuchtung mit einer 460 nm LED. e Bereich zeigt die Beleuchtung des Sensors. Zur weiteren Auswertung us jedem Beleuchtungszyklus der Quotient aus den rot und grün en Leitwertänderungen gebildet (siehe Abbildung 61)	.79
Abbildu	Ū	Zyklen-Auswertung der in Abbildung 43 gezeigten Messung mit 460 nm. chreibung der Auswertung ist im Abschnitt 6.12.1 zu finden.	.80
Abbildu	Indium(I Der blau der Feuc Leitwert	Reaktion eines Sensors mit einer Wirkschicht aus mesoporösem II)-oxid auf eine symmetrische Pulsbeleuchtung mit einer 460 nm LED. e Bereich zeigt die Beleuchtung des Sensors. Zur weiteren Auswertung chte-Messung (Abbildung 55) wurde aus jedem Beleuchtungszyklus die differenz (grauer Doppelpfeil) zwischen dem 50ten Messpunkt (rotes nd dem 73ten Messpunkt (grünes Kreuz) bestimmt und aufgetragen	Я1

Abbildung 63: Auswertung der Messung aus Abbildung 55. Leitwertanstieg innerhal von 2,3 Sekunden bei Beleuchtung mit einer 460 nm LED	
Abbildung 64: Zur weiteren Auswertung der Messung (Abbildung 48) wurden aus je Temperaturzyklus die Leitwertdifferenzen im roten und grünen Bereich ermitt und der Quotient gebildet. Abbildung 65 zeigt den Verlauf dieser Daten	elt
Abbildung 65: Quotient der in Abbildung 64 rot und grün markierten Leitwertreaktionen	83
Abbildung 66: Eindringtiefe des Lichtes in massives (links) und strukturiert mesopore (rechts) Indium(III)-oxid Partikel. Der innere, unbeleuchtete Bereich der Partikel ist dunkelgrün gefärbt	el

#### **Danksagung**

Am Ende meiner Arbeit möchte ich all jenen danken, die mich bei der Erstellung dieser unterstützt haben.

Mein Dank gilt insbesondere Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl, für die Möglichkeit, diese Dissertation anzufertigen und die zahlreichen, wertvollen Gespräche, die maßgeblich zur Vollendung dieser Arbeit beigetragen haben.

Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Thorsten Wagner für die hervorragende Unterstützung, die vielen Diskussionen und Ideen, welche ebenso einen großen Beitrag zur erfolgreichen Durchführung meiner Arbeit geliefert haben.

Meinen Kommilitonen Dr. Jörg Hennemann, Dr. Christoph Wehrenfennig, Dr. Marco Bauer und Alexander Weiß danke ich für das schöne Arbeitsklima und die Unterstützung in den vergangenen Jahren.

Für die Unterstützung bei allen organisatorischen Tätigkeiten danke ich Frau Alexandra Gabriel.

Dank gilt auch meinen Eltern, die mich immer und zu jeder Zeit unterstützt haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Ellen für die Geduld und Beistand während der Durchführung meiner Arbeit.