

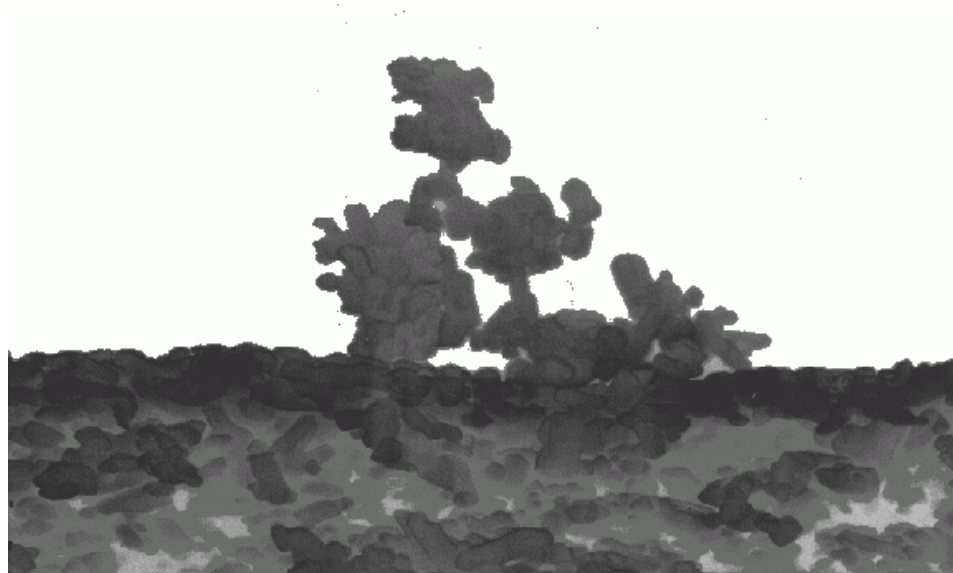
# Die Untersuchung der Karbonat–Kohlendioxid–Wechselwirkung im Feuchtfilm der Oberfläche

Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
an den naturwissenschaftlichen Fachbereichen

vorgelegt von Bernhard Ostrick

Gießen den 05.04.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 05.06.2000



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

Titelbild: REM Aufnahme (Negativ) einer nicht hinreichend metallisierten Bariumkarbonat-Oberfläche: Durch elektrostatische Aufladung bildeten Korn-Agglomerate an der Oberfläche eine schöne Skulptur aus.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
1.1	Motivation zur Untersuchung realer Oberflächen: Applikationsfelder der Gassensorik . . . . .	4
1.2	Einordnung des Messprinzips: Gassensitive Feldeffekttransistoren . . . . .	6
1.3	Untersuchungen an Karbonaten . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Charakterisierung der Karbonate und ihrer Wechselwirkung mit der Gasatmosphäre</b>	<b>8</b>
2.1	Eigenschaften der untersuchten Karbonate . . . . .	8
2.2	Eigenschaften und typische Reaktionen von BaCO <sub>3</sub> . . . . .	8
2.3	Gaswechselwirkungen bei Karbonaten . . . . .	12
2.3.1	Gassensoren mit Festkörperelektrolyten . . . . .	12
2.3.2	CO <sub>2</sub> -Austausch bei Raumtemperatur . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Experimentelle Untersuchungsmethoden</b>	<b>16</b>
3.1	Austrittsarbeitsmessung mit der Kelvinsonde . . . . .	16
3.1.1	Aufbau von Kelvinsonde und -elektronik . . . . .	18
3.1.2	Analyse der Meßgenauigkeit des verwendeten Aufbaus	21
3.1.3	Problematik der Goldreferenz bei Gasmessungen . .	27
3.1.4	Vergleich von Kelvinsonde und Feldeffekttransistor	30
3.2	Oberflächenanalyse mit DRIFT-Spektroskopie . . . . .	31
3.2.1	Verwendetes FTIR-Meßsystem . . . . .	32
3.2.2	Eignung des Meßsystems unter Gasatmosphäre . .	33
3.3	Gasmischsysteme . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Die Austrittsarbeit als gassensitive Größe bei Adsorption</b>	<b>35</b>
4.1	Die Kelvinmethode zur Messung der Kontaktpotentialdifferenz . . . . .	36
4.1.1	Begriffsbildung der betrachteten Potentiale . . . . .	36

4.1.2	Potentialverläufe von Metallen und Halbleitern . . .	38
4.1.3	Voltapotalential von Isolatoren . . . . .	39
4.2	Änderungen des Oberflächenpotentials bei Gaswechselwirkung . . . . .	42
4.2.1	Gasreaktionen an der Oberfläche . . . . .	44
4.2.2	Adsorption bei vorbelegten Oberflächen . . . . .	50
4.2.3	Gaswechselwirkungen mit dem Bulk . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Aufbau und Charakterisierung der untersuchten Proben</b>	<b>60</b>
5.1	Präparation der Karbonatproben . . . . .	60
5.1.1	Presslinge aus Pulverproben . . . . .	61
5.1.2	Präparation der BaCO <sub>3</sub> Filme . . . . .	61
5.2	Proben für Referenzmessungen . . . . .	63
5.3	Auswahl des metallischen Untergrundes . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Die Gassensitivität der Austrittsarbeit von Bariumkarbonat</b>	<b>70</b>
6.1	Basiswert und Definition der Sensitivität . . . . .	72
6.2	Einfluß der Präparation auf die Gassensitivität . . . . .	75
6.3	Die Sensitivität auf CO <sub>2</sub> . . . . .	77
6.3.1	Temperaturabhängigkeit der CO <sub>2</sub> -Sensitivität . . .	77
6.3.2	Querempfindlichkeit zu Feuchte und zu Sauerstoff .	79
6.3.3	Antwortzeiten der CO <sub>2</sub> -Sensitivität . . . . .	85
6.4	Die Sensitivität auf NO <sub>2</sub> . . . . .	88
<b>7</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen der Adsorbate</b>	<b>91</b>
7.1	Untersuchung der Feuchtebelegung auf BaCO <sub>3</sub> . . . . .	91
7.1.1	Thermogravimetrie . . . . .	91
7.1.2	Kapazitätsmessung . . . . .	93
7.2	DRIFT-Spektroskopie zur Oberflächenanalyse . . . . .	94
7.2.1	Untersuchung der Feuchtebelegung der Oberfläche .	96

---

7.2.2	Oberflächenspezies unter CO <sub>2</sub> -Begasung . . . . .	98
<b>8</b>	<b>Diskussion des Sensorverhaltens und Modellbildung</b>	<b>101</b>
8.1	Feuchteabhängige CO <sub>2</sub> -Reaktion . . . . .	101
8.1.1	Kapazitive Feuchtereaktion . . . . .	102
8.1.2	Feuchteaktivierte CO <sub>2</sub> -Reaktion . . . . .	104
8.2	Übergang zur Festelektrolytreaktion über 200°C . . . . .	108
8.3	Die NO <sub>2</sub> -Reaktion . . . . .	112
<b>9</b>	<b>Probenstabilität und Lagerungseinfluß</b>	<b>114</b>
9.1	Alterungsphänomene . . . . .	114
9.2	Reaktivierung gealterter Proben . . . . .	119
9.3	Diskussion der Probenalterung . . . . .	120
9.3.1	Probenalterung und Ionengleichgewicht . . . . .	120
9.3.2	Beschreibung des Meßeffectes und der Alterung auf der Basis von pH-Änderungen . . . . .	121
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>124</b>
<b>A</b>	<b>BaCO<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> in wässriger Lösung</b>	<b>127</b>
A.1	Löslichkeit von CO <sub>2</sub> . . . . .	127
A.2	Löslichkeit von BaCO <sub>3</sub> . . . . .	129
<b>B</b>	<b>Kleines Glossar</b>	<b>132</b>

# 1 Einleitung

Das Verständnis der Gasreaktionen an realen Oberflächen ist eine zentrale Herausforderung heutiger Chemosensorik. In diesem Zusammenhang soll das Wort *real* mehrere Facetten beinhalten: Zum einen handelt es sich um polykristalline Oberflächen, die zum zweiten geprägt sind von den realen Umweltbedingungen, die sie umgeben: Sie sind Gasatmosphären ausgesetzt, die neben Sauerstoff, Stickstoff, Feuchte und CO<sub>2</sub> auch Spurengase von Kohlenwasserstoffen, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> und sogar feine Partikel enthalten. Die Temperatur der Oberflächen ist an normale Umgebungstemperaturen angeglichen, die typischerweise zwischen -10°C und +40°C liegen. Die Oberflächen werden unter diesen Bedingungen vorbelegt sein mit OH-Gruppen und eventuell Feuchte oder diversen Kohlenwasserstoffen. Die Belegung der Oberfläche mit Gasen ist je nach Zusammensetzung der Atmosphäre Änderungen unterworfen und in starkem Maße bestimmt durch ihre Vorgeschichte. Aufgrund der moderaten Temperatur werden für die Geschwindigkeiten der Oberflächenreaktionen große Zeitkonstanten erwartet.

In dieser Arbeit geht es um die Untersuchung von Reaktionen spezieller Zielgase an solchen Oberflächen. Man könnte dabei erwarten, daß Zielgase entweder einen vernachlässigbar kleinen Effekt auf die elektrischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche haben, da alle Adsorptionsplätze durch stark gebundene Adsorbate vorbelegt sind oder aber Reaktionen langsam und irreversibel die Oberfläche wie bei Korrosion verändern. Es stellt sich also die Frage, ob Oberflächen unter diesen Bedingungen noch sinnvoll zur Gasdetektion eingesetzt werden können oder ob die provokante Aussage gilt: „In dieser Arbeit geht es um Dreckeffekte.“

## 1.1 Motivation zur Untersuchung realer Oberflächen: Applikationsfelder der Gassensorik

Das Interesse an Gasreaktionen der oben beschriebenen Art ist – wie typisch auf dem Arbeitsgebiet der Gassensorik – vor allem geprägt durch Applikationsanforderungen der Sensortechnik. Neben den klassischen Anforderungen an einen Sensor, die in jeder Anwendung gleichermaßen gelten: Sensitivität, Stabilität und Selektivität, treten anwendungsspezifisch

---

weitere Anforderungen in den Vordergrund, wie z.B.:

- Arrayfähigkeit und Pulkfähigkeit
- Baugröße und Miniaturisierbarkeit
- geringe Leistungsaufnahme
- geringe Stückkosten

Arrayfähigkeit bezieht sich dabei auch auf die Baugröße, also auf eine mögliche Integrationsdichte, während Pulkfähigkeit die gegenseitigen Wechselwirkungen von Sensoren auf kleinem Raum beinhaltet. So kann sich, z.B. durch Konvektionsphänomene bei beheizten Sensoren, das Ansprechen im Array gegenüber dem eines Einzelsensors unterscheiden. Baugröße und Miniaturisierbarkeit sind Begriffe, die ebenso im Zusammenhang mit der Frage auftauchen, ob der Sensor z.B. auf einer Platine mit anderen Schaltungen integriert werden soll, oder wo mögliche Einbauorte eines Sensors sind – z.B. in der Steckdose, in Elektrogeräten oder sogar in einer Armbanduhr, als persönlicher Gaswarner. Im letzten Fall ist insbesondere die Leistungsaufnahme des Sensors im Batteriebetrieb entscheidend, die oftmals aus der nötigen Beheizung resultiert. Im Fall beheizter Sensoren (resistive Metalloxidsensoren, calorimetrische Sensoren) kann durch Miniaturisierung oder geeignete Betriebsmodi (z.B. Pulsbetrieb) eine Verringerung der Leistungsaufnahme herbeigeführt werden. In bestimmten Anwendungen mit besonders strengen Anforderungen an die Betriebsleistung sind auch diese Lösungen nicht ausreichend. Insbesondere ist hier der Einsatz in Brandmeldern zu nennen. Neben anderen Einschränkungen – wie zu hohe Stückkosten und mangelnde Langzeitstabilität – behinderte bislang die Leistungsaufnahme den kommerziellen Einsatz von Gassensoren auf diesem Gebiet, obwohl schon seit mehreren Jahren der prinzipielle Vorteil der Gassensorik für diese Anwendung nachgewiesen ist (vgl. [Pfi83]).

Gasreaktionen, die bei Raumtemperatur stattfinden und von einem geeigneten miniaturisierbaren Transducer für die Realisierung von Sensoren ausgelesen werden können, sind von diesen Standpunkten aus ein wichtiges Untersuchungsgebiet der Gassensorik.

## 1.2 Einordnung des Messprinzips: Gassensitive Feldeffekttransistoren

Gasreaktionen bei Raumtemperatur werden ausgenutzt in elektrochemischen Zellen mit Flüssigelektrolyt, in kapazitiven Sensoren zur Feuchtedetektion, in gassensitiven Feldeffekttransistoren oder Dioden, in optochemischen Sensoren, in denen Farbänderungen von Indikatoren optisch ausgelesen werden, in massensensitiven Bauelementen (QMB, SAW<sup>1</sup>) und in Einzelfällen auch in resistiven Sensoren, wo die Grundleitfähigkeit bei Raumtemperatur diese Auslesung zuläßt.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden durchgeführt im Hinblick auf eine Auslesung der Potentialänderung oder Änderung der Austrittsarbeit eines sensitiven Materials, die mit gassensitiven Feldeffekttransistoren erfolgen kann. Im Gegensatz zu den resistiven Sensoren auf Metalloxidbasis sind potentialgesteuerte Sensoren erst in wenigen Fällen untersucht und zur Anwendung gekommen [Kap99]. Dies ist umso erstaunlicher, da Leitwertsänderungen immer mit Änderungen des Oberflächenpotentials einhergehen und es nicht an Aufbauvarianten und Ausführungsformen solcher Sensoren mangelt. Darüber hinaus haben sich diese Sensorvarianten aus Bauelementen der Siliziumtechnologie entwickelt und scheinen daher vom Prinzip her die oben genannten Voraussetzungen der Miniatürisierbarkeit, Arrayfähigkeit und bedingt auch die der geringen Stückkosten zu erfüllen. Ein Überblick über verschiedene Formen gassensitiver Feldeffekttransistoren kann z.B. in [Kap99, Ber85] gefunden werden. Insbesondere in den Varianten als SGFET<sup>2</sup> [Lor90, Fli94] und CCFET<sup>3</sup> [Ger96] ist die Möglichkeit des hybriden Aufbaus besonders attraktiv, da das Gate separat gefertigt werden kann: Der Basistransistor wird dabei in Standard-CMOS-Technologie realisiert und die separate Fertigung des Gates erlaubt eine größere Fülle an sensitiven Materialien und Abscheidetechniken. Es besteht sogar die Möglichkeit bei Fertigung der sensitiv beschichteten Gates auf eine komplett andere Technologie als die Siliziumtechnologie zurückzugreifen wie in [Fle00], wo die Beschichtung und die Endmontage der Gates in Keramiktechnologie erfolgt.

Ein Grund für die bislang stark eingeschränkte Umsetzung dieser Konzep-

---

<sup>1</sup>QMB - quartz micro balance, SAW - surface acoustic wave

<sup>2</sup>SGFET - suspended Gate field effect transistor

<sup>3</sup>CCFET - capacitive coupled field effect transistor

te in Anwendungen ist, daß die Siliziumtechnologie die Arbeitstemperaturen solcher Bauelemente auf unter 200°C beschränkt [Kap99]. Ansätze sind zum einen die Umsetzung des Bauelementes in SiC-Technologie [Arb93] für hohe Temperaturen und zum anderen die Suche nach verwertbaren gassensitiven Reaktionen im Temperaturbereich unter 200°C.

### 1.3 Untersuchungen an Karbonaten

Die Untersuchung von Gasreaktionen bei Raumtemperatur ist aus den eben genannten Gesichtspunkten (fertigungstechnisch, anwendungsspezifisch und wissenschaftlich) interessant. Die vorliegende Arbeit soll durch Untersuchungen am Bariumkarbonat als sensitive Schicht einen Beitrag zu diesem Gebiet liefern. Zum einen werden Karbonate bereits im Arbeitsbereich von ca. 500°C in Festelektrolytsensoren als sensitive Schicht eingesetzt und zum anderen waren bereits Austauschwechselwirkungen der Karbonate mit dem CO<sub>2</sub> der Atmosphäre bekannt, die auch bei Raumtemperatur ablaufen (vgl. Kapitel 2). Im Verlauf der im folgenden beschriebenen Experimente stellte sich heraus, daß es eine Gasreaktion von CO<sub>2</sub> auf Karbonaten gibt, die bevorzugt im Bereich unter 100°C abläuft und zu einer meßbaren Austrittsarbeitsänderung führt. Diese Reaktion wurde im Temperaturbereich bis 250°C eingehend untersucht, wobei ein Hauptaugenmerk auf der Rolle der Feuchte bei der Reaktion lag. Es konnte gezeigt werden, daß die Oberflächenfeuchte hier keineswegs die Reaktionen behindert sondern erst *ermöglicht*. Zur Beschreibung dieser Reaktionen im Oberflächenwasser müssen gleichermaßen Konzepte der Adsorption aus der Gasphase als auch Beschreibungen des Grenzflächenverhaltens in Lösungen herangezogen werden. Experimente mit NO<sub>2</sub> als Zielgas zeigten darüber hinaus einen überraschend starken Einfluß der metallischen Erdung der Proben auf das Gesamtsignal. Dieses Ergebnis ist von fundamentaler Bedeutung für alle Untersuchungen an porösen Sensorschichten für gassensitive Feldeffekttransistoren.

## 2 Charakterisierung der Karbonate und ihrer Wechselwirkung mit der Gasatmosphäre

In diesem Kapitel werden einige Eigenschaften der untersuchten Karbonate aus der Literatur zusammengefaßt. Eine Voruntersuchung von verschiedenen Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallkarbonaten (vgl. Kap. 6) führte zur Auswahl des Bariumkarbonates, an dem umfangreiche Messungen durchgeführt wurden. Die Eigenschaften dieser Karbonate waren im Hinblick auf die Probenpräparation (vgl. Kap. 5.1) und mögliche Meßbedingungen wichtig und werden im folgenden zusammengestellt. Diese Zusammenstellung ist bei Bariumkarbonat umfangreicher und bezieht Daten ein, die für die Diskussion der Austrittsarbeitsmessungen nötig sind. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf den bekannten Wechselwirkungen von Bariumkarbonat mit der umgebenden Gasatmosphäre wie auch typische Bildungs- und Zersetzungsreaktionen. Es wird in diesem Zusammenhang auch auf Festelektrolyt-Gassensoren eingegangen, in denen Karbonate als sensitives Material verwendet werden. Diese typischen Gasreaktionen dienen später als Grundlage bei der Diskussion der Messungen in Kapitel 8.

### 2.1 Eigenschaften der untersuchten Karbonate

Die wichtigsten Parameter für die Probenpräparation und die Meßbedingungen der verschiedenen untersuchten Karbonate sind die Schmelz- oder Zersetzungstemperatur sowie die Löslichkeit in Wasser. Diese Daten sind in Tabelle 2.1 für die untersuchten Verbindungen zusammengetragen. Außerdem sind noch die Reinheiten der verwendeten Chemikalien angegeben.

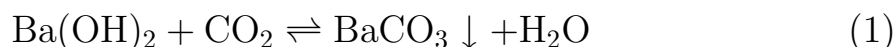
### 2.2 Eigenschaften und typische Reaktionen von $\text{BaCO}_3$

$\text{BaCO}_3$  wird dargestellt aus verschiedenen löslichen Bariumsalzen unter Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die wässrige Lösung.  $\text{BaCO}_3$  fällt dabei wegen seiner

Material	Übergangstemperatur	Löslichkeit g/cm <sup>3</sup>	Reinheit in % <sub>at.</sub>
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	723°C (mp)	1,54	99,99
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	851°C (mp)	21,0	99,95
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	32°C (mp)	16,9	99,95
CaCO <sub>3</sub>	800°C (t)	1,4E-3	99,95
SrCO <sub>3</sub>	345°C (t)	1,1E-3	99,9
<b>BaCO<sub>3</sub></b>	<b>811°C (t)</b>	<b>6,5E-3</b>	<b>99,98</b>
MnCO <sub>3</sub>	(d)	(i)	99,9
CoCO <sub>3</sub>	(d)	9,3E-3	99,99
NiCO <sub>3</sub>	(d)	(i)	99,9
MgCO <sub>3</sub> · MgOH · 4H <sub>2</sub> O	(d)	(i)	99,99
CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	200°C (mp)	(i)	99,9

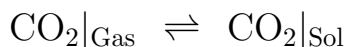
Tabelle 2.1: Vergleich einiger ausgewählter Eigenschaften der untersuchten Karbonate. Die Daten der Übergangstemperaturen und Löslichkeiten sind aus [Lid99]: (mp) bezeichnet den Schmelzpunkt, (t) ist ein kristalliner Phasenübergang und (d) bezeichnet die Zersetzung in einem weiteren Temperaturbereich ab ca. 200°C. Die Löslichkeiten gelten in Wasser bei 25°C und (i) bezeichnet die Unlöslichkeit. Die Reinheiten sind Herstellerangaben (Aldrich)

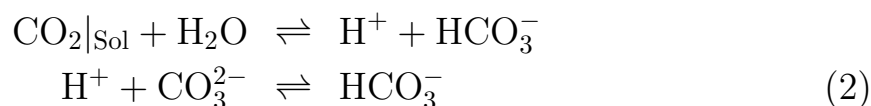
geringen Löslichkeit aus. Die bekannteste Reaktion, die auch zum qualitativen und quantitativen CO<sub>2</sub>-Nachweis verwendet wird, ist die Karbonatbildung aus Bariumhydroxid:



In kristalliner Form liegt BaCO<sub>3</sub> als Witherit bis 811°C rhombisch bipyramidal vor und ist isomorph zu den Karbonaten von Sr, Ca und Pb. Die Dichte von gefälltem BaCO<sub>3</sub> beträgt ca. 4,3 g/cm<sup>3</sup> [Mey32].

**Löslichkeit:** Die in Tabelle 2.1 angegebene Löslichkeit von BaCO<sub>3</sub> entspricht dem Löslichkeitsprodukt von ca.  $L = 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ . Ein direkter Zusammenhang von Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt gilt allerdings nur in reinem Wasser. In CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser erhöht sich die Löslichkeit [Mey32], da Karbonationen zu Hydrogenkarbonationen reagieren können. Die Gleichungen, die diese CO<sub>2</sub>-Wechselwirkung beschreiben sind:





Eine ausführliche Beschreibung dieser Reaktionen und die Reaktionskonstanten können in [Mey73, Ker69] gefunden werden. Mit der Autoprotolyse des Wassers (Daten aus [Rem65]) und dem Löslichkeitsprodukt des  $\text{BaCO}_3$  (Daten aus [Lid99]) können die Konzentrationen der verschiedenen Ionensorten als Funktion des  $\text{CO}_2$  Partialdrucks berechnet werden. Abbildung 2.1 zeigt die Konzentration der gelösten Bariumionen im Wasser bis  $100^\circ\text{C}$  bei verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken. In Abbildung 2.2 ist der pH-Wert bei verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen jeweils mit und ohne gelöstes  $\text{BaCO}_3$  dargestellt. Die Details des Modells und der Rechnung sind in Anhang A beschrieben.

**Zersetzung:** Thermisch zersetzt sich  $\text{BaCO}_3$  unter  $\text{BaO}$ -Bildung. Diese Reaktion ist abhängig vom  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und setzt nach [Mey32] bei einem typischen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 0,3 bis 0,4 mbar ab ca.  $900^\circ\text{C}$  ein. Der Zersetzungsdruck erreicht bei  $1360^\circ\text{C}$  Atmosphärendruck. Über diese Reaktion zersetzt sich das  $\text{BaCO}_3$  allerdings nur in trockener Luft. An feuchter Atmosphäre wird  $\text{BaCO}_3$  ab ca.  $300^\circ\text{C}$  durch die Rückreaktion aus Gleichung (1) zu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  merklich zurückgebildet. Die Umsetzung hängt dann vom  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und vom Feuchtegehalt ab.

Bariumkarbonat wird durch Säuren unter Bildung des jeweiligen Salzes und  $\text{CO}_2$  angegriffen. Mit Salpetersäure reagiert  $\text{BaCO}_3$  z.B. gemäß:



Eine direkte Zersetzung von Bariumkarbonat durch oxidierende saure Gase wie  $\text{NO}_x$  oder  $\text{SO}_2$  findet hingegen nicht statt, vielmehr muß in Anwesenheit von Feuchte zunächst die entsprechende Säure gebildet werden.

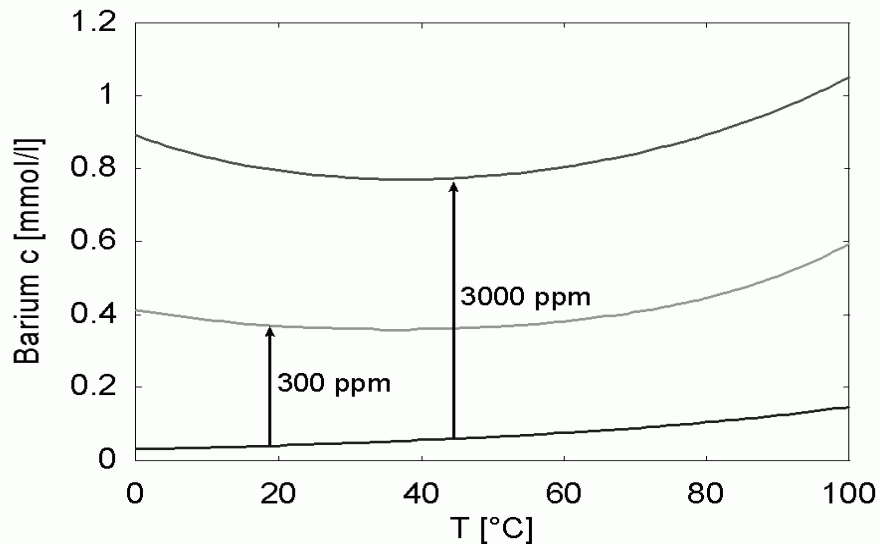


Abbildung 2.1: Erhöhung der Löslichkeit von  $\text{BaCO}_3$  durch gelöstes  $\text{CO}_2$  im Wasser unter Hydrogenkarbonatbildung. Die Abbildung zeigt die Konzentration der  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen ohne  $\text{CO}_2$  und deren Erhöhung bei zwei verschiedenen  $\text{CO}_2$  Partialdrücken.

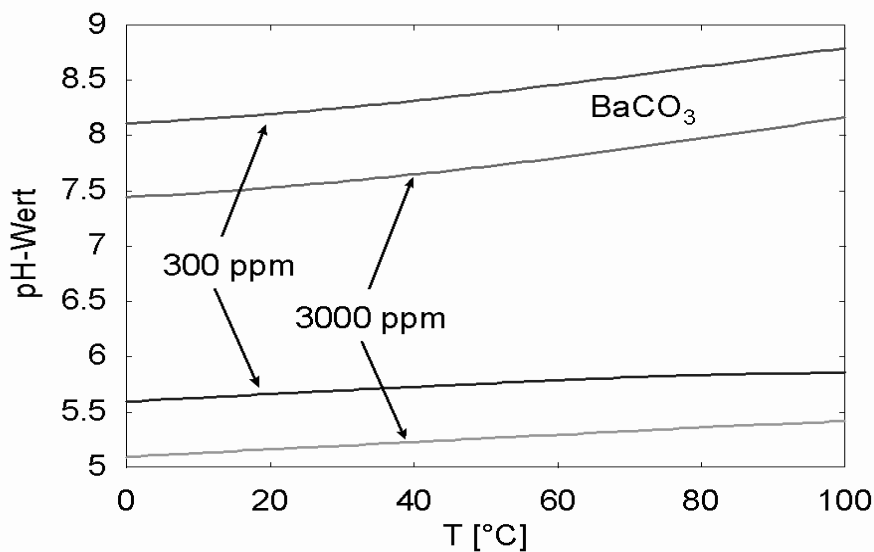


Abbildung 2.2: Erhöhung der Löslichkeit von  $\text{BaCO}_3$  durch gelöstes  $\text{CO}_2$  im Wasser unter Hydrogenkarbonatbildung. Die Abbildung zeigt den pH-Wert von reinem Wasser unter Lösung von  $\text{CO}_2$  (untere Kurven im pH-Bereich 5-6). Durch Präsenz von  $\text{BaCO}_3$  (obere Kurven im pH-Bereich 7-9) tritt eine Pufferwirkung aufgrund der Hydrogenkarbonatbildung ein: Der pH-Wert erhöht sich gegenüber dem reinen kohlesauren Wasser.

## 2.3 Gaswechselwirkungen bei Karbonaten

Neben der qualitativen Eigenschaft, daß sich die Erdalkalikonarbonate je nach Feuchte und  $\text{CO}_2$  Partialdruck bei erhöhten Temperaturen zu zersetzen beginnen, gibt es in allen Temperatur- und  $\text{CO}_2$ -Partialdruckbereichen reversibel Reaktionen dieser Materialien mit dem  $\text{CO}_2$  der Gasatmosphäre. Zum einen wird die Zersetzung und Bildung von Karbonat aus dem Kation,  $\text{CO}_2$  und Sauerstoff bzw. aus dem Oxid und  $\text{CO}_2$  in Festelektrolytsensoren zur  $\text{CO}_2$ -Detektion auch unter  $500^\circ\text{C}$  verwendet. Eine Gasreaktion die aus dem Austausch von  $\text{CO}_2$  sogar bei Raumtemperatur unter Mitwirken von Luftfeuchte abläuft wurde darüber hinaus an radioaktiven, mit  $^{14}\text{C}$  markierten  $\text{BaCO}_3$ -Proben beobachtet. Diese beiden Reaktionen werden im folgenden beschrieben.

### 2.3.1 Gassensoren mit Festkörperelektrolyten

Karbonate werden als sensitive Schichten in Typ III Festelektrolytsensoren verwendet. Die Einsatztemperaturen dieser Sensoren liegen zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$ . Als Typ III Festelektrolytsensoren bezeichnet man Gassensoren auf der Basis von Ionenleitern, bei denen das zu detektierende Gas nicht direkt mit der mobilen (Typ I) oder einer immobilen (Typ II) Komponente des Ionenleiters wechselwirkt, sondern die sensitive Schicht eine Oberflächenmodifizierung des Ionenleiters darstellt [Wep90]. Abbildung 2.3 zeigt die drei erwähnten Varianten im schematischen Aufbau. Zur Detektion von  $\text{CO}_2$  wird dabei oft  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als sensitive Schicht auf einem Natriumionenleiter (NASICON,  $\beta''$ -Alumina) verwendet [Liu90, Kie97, Qiu97, Hol96]. Als Referenzelektrode wird in diesem Fall üblicherweise ein gasdicht eingeschlossenes Oxidgemisch verwendet (z.B. aus den Metalloxiden von Na und Co in [Lan96, Kie97] oder Na und Ti in [Hol96]). Aber auch offene Referenzelektroden sind möglich, falls das Referenzmaterial nicht mit dem  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre reagiert [Hol96]. Im Vergleich zeigen diese jedoch ein schlechteres Driftverhalten als Sensoren mit geschlossener Referenz [Lan96]. Neben dem Natriumkarbonat werden auch andere Karbonate oder Karbonatgemische (vor allem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$ ) als sensitive Schichten eingesetzt [Lan96, Qiu97]. Sowohl die Hilfsschicht als auch die Referenzschicht sind porös mit Platin oder Gold metallisiert.

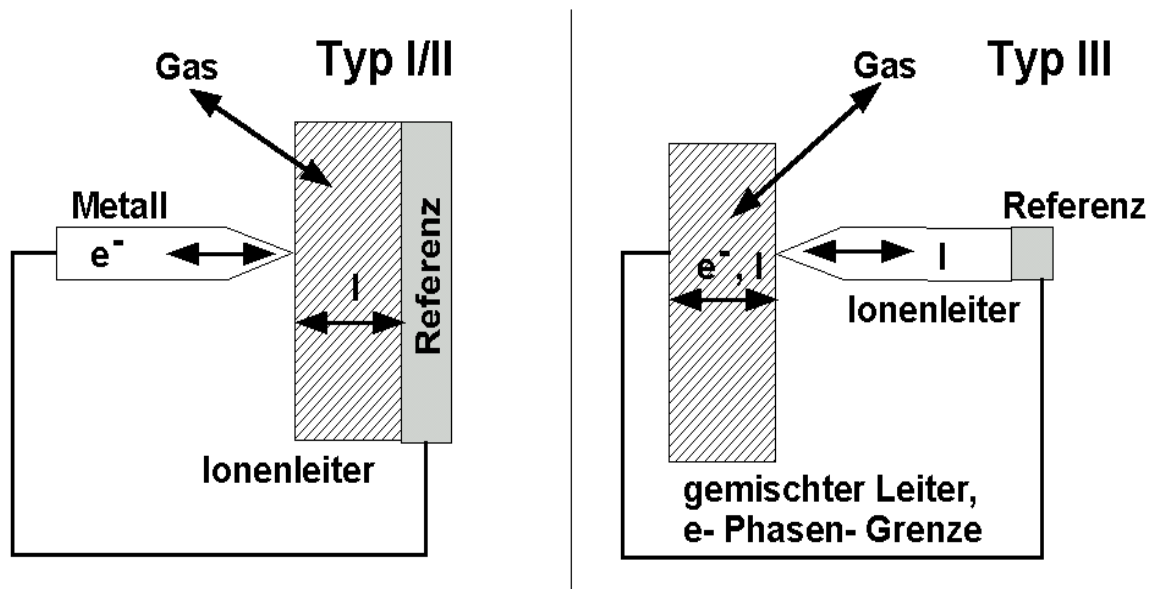
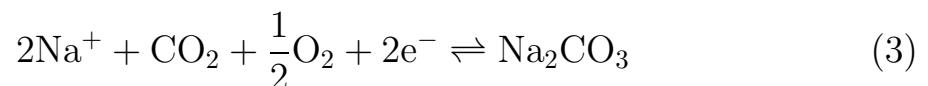


Abbildung 2.3: Bei Typ I und Typ II Festelektrolytsensoren wird das elektrochemische Potential der Elektronen im Elektrolyten mit einer Metallisierung abgegriffen. Es wird determiniert durch das chemische Potential der elektrischen Majoritätsladungsträger im Elektrolyt. Bei Typ III Festelektrolytsensoren wird das elektrochemische Potential einer Spezies einer gemischtleitenden sensitiven Schicht mit einem Elektrolyten abgegriffen (nach [Wep90]).

Die zur Gasmessung genutzte Ausbildung einer Nernstspannung beruht auf der Reaktion:



Wobei der Ionenleiter die  $\text{Na}^{2+}$ -Ionen und das Metall die Elektronen liefert. Die  $\text{Na}^{2+}$ -Ionen stehen über den Ionenleiter im Gleichgewicht mit den Ionen des Oxids der Referenzseite. Aufgrund dieser Reaktion erwartet man im Idealfall bei einer geschlossenen Referenz eine Abhängigkeit der Nernstspannung in der Form:

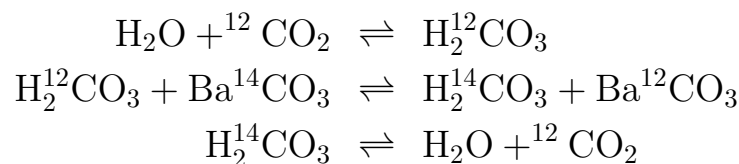
$$U_{\text{Gas}} - U_0 = \frac{k_b T}{2e} \ln(p_{\text{CO}_2}) + \frac{k_b T}{4e} \ln(p_{\text{O}_2}) \quad (4)$$

Damit diese Reaktion ablaufen kann, muß im Idealfall eine 4-Phasengrenze zwischen der Luft, dem Karbonat, dem Metall und dem Festelektrolyt vorhanden sein [Wep90]. Diese wird in guter Näherung durch sehr poröse Karbonatbeschichtungen und Metallisierungen (z.B. in [Lan96]) erreicht oder ausgebildet, indem das Karbonat elektrochemisch direkt am Kornkontakt zwischen Metall und Festelektrolyt abgeschieden wird [Wep90]. In der Praxis findet man oft Abweichungen von dem ideal

erwarteten Zwei-Elektronenprozess des  $\text{CO}_2$ -Signals in Gleichung (4). Als Grund hierfür wird in [Liu90] die Bildung von  $\text{Na}_2\text{O}$ - und  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Phasen an der sensitiven Elektrode angesehen, so daß abhängig vom  $\text{CO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Partialdruck ein Phasengemisch aus Karbonat und geringen oxidischen Beimischungen vorliegt.

### 2.3.2 $\text{CO}_2$ -Austausch bei Raumtemperatur

Ein direkter Austausch zwischen  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre und im  $\text{BaCO}_3$ -Kristallgitter bei Raumtemperatur konnte durch radioaktive Markierung mit  $^{14}\text{C}$  schon in den 40er Jahren nachgewiesen werden [Arm47, Yan48, Sam49]. Ausgangspunkt für diese Untersuchungen war die Beobachtung, daß mit  $^{14}\text{C}$  markiertes  $\text{BaCO}_3$  - welches als Standard für die C-14-Methode verwendet wird - bei Lagerung an feuchter Luft seine Radioaktivität verliert. Dieser Verlust wurde in geschlossenen Gefäßen untersucht und findet nur statt, falls in der Atmosphäre  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  vorliegen. In diesem Fall verloren die Proben innerhalb von 3 Tagen ca. 40% ihrer Radioaktivität, welche sich darauf in der umgebenden Atmosphäre befand [Arm47]. Dieser Effekt wird auf einen  $\text{CO}_2$ -Austausch zwischen Kohlensäure und Karbonat an der Oberfläche zurückgeführt:

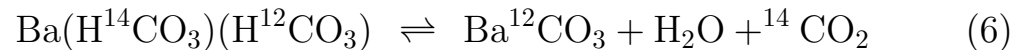


Die qualitativen Beobachtungen aus [Arm47, Yan48, Sam49] können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Ohne Feuchte findet kein  $\text{CO}_2$ -Austausch statt, wogegen zwischen 3% und 75% relativer Feuchte der gleiche Austausch unabhängig von der Luftfeuchte stattfindet [Sam49], d.h. die Radioaktivität gleich stark abnimmt.
2. Proben mit gleicher Radioaktivität aber anderen Gesamtmassen zeigen die gleiche Abnahme der Radioaktivität, daher vermuten die Autoren, daß aller Kohlenstoff im Kornvolumen von dem  $\text{CO}_2$ -Austausch betroffen ist [Arm47, Sam49].
3. Der Effekt wird stark beeinflußt durch die Fällungstemperatur des  $\text{BaCO}_3$  und die Wärmebehandlung der Proben, was die Autoren auf

unterschiedliche resultierende Korn- und Oberflächenbeschaffenheiten zurückführen [Yan48, Sam49].

Die Bildung von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  als Oberflächenspezies ist zunächst wenig wahrscheinlich, da - setzt man ähnliche Verhältnisse wie in Lösungen voraus (vgl. Anhang A) - die Kohlensäure überwiegend dissoziiert oder als nicht hydrolysiertes, gelöstes  $\text{CO}_2$  vorliegt. Auf der anderen Seite führt jedoch die Bildung eines Hydrogenkarbonates als Oberflächenspezies - wie in den DRIFT-Spektren in Kapitel 7 dieser Arbeit nachgewiesen wird - mit der analogen Argumentation zu einem  $\text{CO}_2$ -Austausch. Man kann daher die chemischen Reaktionsgleichungen des radioaktiven Austausches auch wie folgt in symmetrischer Form schreiben:



Dieses Gleichungssystem wird als eine Ausgangsgleichung zur Diskussion der Gassensitivität von  $\text{BaCO}_3$  bei Raumtemperatur in Kapitel 8 verwendet werden.

### 3 Experimentelle Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Meß- und Analysemethoden und das dazu verwendete Equipment charakterisiert. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Meßtechnik für Austrittsarbeitsänderungen durch die Kelvinsonde. Mit diesem Verfahren wurde der Großteil der Messungen in dieser Arbeit durchgeführt. Das Kapitel beginnt mit einer Beschreibung und Diskussion der Kelvinmeßtechnik, deren Ziel es ist, zu einer Abschätzung der Genauigkeit zu gelangen, die mit dem verwendeten Aufbau erzielt werden kann. Anschließend folgt eine Darstellung der Infrarotspektroskopie. Am Ende des Kapitels sind noch einige kürzere Bemerkungen zu den verwendeten Gasmischsystemen dieser Arbeit angefügt.

#### 3.1 Austrittsarbeitsmessung mit der Kelvinsonde

Eine schematische Meßschaltung, wie sie üblicherweise [Nob84, Bau88, Han94, Joh95, Nat98] bei Anwendung der Kelvinmethode verwendet wird, ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Dabei bilden die zu vermessende Probe und die Referenzelektrode einen Kondensator, an dessen Platten die Kontaktpotentialdifferenz<sup>4</sup> der beiden Materialien (Probe und Referenz) anliegt [Sur70, Bon84]. Im Schaltbild 3.1 ist dies durch die Spannungsquelle  $V_P$  versinnbildlicht. Eine Platte des Plattenkondensators - meist die Referenzseite - wird dann in Schwingungen versetzt, so daß für den Abstand zwischen Referenz und Probe gilt:  $d(t) = d_0(1 + \delta \cdot \sin(\omega t))$ . Dabei ist  $d_0$  der mittlere Plattenabstand,  $\delta$  die relative Schwingungsamplitude und  $\omega$  die Kreisfrequenz der Schwingung. Für die Kapazität des Kondensators gilt dann:

$$C(t) = C_0 / (1 + \delta \cdot \sin(\omega t)) \quad (7)$$

wobei  $C_0$  die Kapazität des Kondensators in Ruhe ist, die sich bei Verwendung des mittleren Abstandes als Plattenabstand ergibt.

Durch die Schwingung der Platte wird gemäß dem elektrischen Verschiebungsgesetz (ohne Magnetfelder) ein Strom z.B. an der ruhenden Platte

---

<sup>4</sup>Diese Aussage, daß die Potentialdifferenz zwischen den beiden Platten des Kelvinkondensators der Kontaktpotentialdifferenz der beiden Plattenmaterialien entspricht, gilt sicher nur unter idealisierten Bedingungen im Vakuum. Die Bedeutung der Meßgröße, wie sie unter den in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen erhalten wird, wird in Kapitel 4 gesondert diskutiert

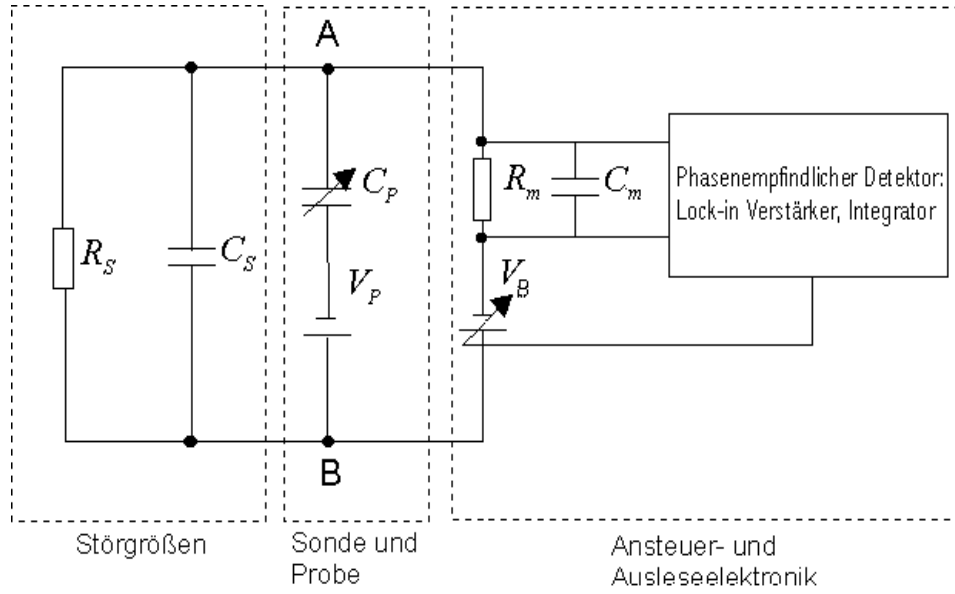


Abbildung 3.1: Typischer Schaltkreis, wie er bei der Kelvinmethode verwendet wird. Die Spannungsquelle  $V_P$  und der Kondensator  $C_P$  symbolisieren dabei Kontaktpotentialdifferenz und Kapazität zwischen der Kelvinsonde und der Probe.  $C_m$  und  $R_m$  sind die Eingangsgrößen der Regelelektronik, und  $C_S$  und  $R_S$  symbolisieren Störgrößen.

induziert:

$$\vec{j} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{mit} \quad |\vec{E}| = \frac{V_P - V_B}{d(t)} \quad (8)$$

Dabei ist das elektrische Feld  $\vec{E}$  im Idealfall homogen und normal zu den Kondensatorplatten.

Ohne die Störgrößen ( $C_S = 0$   $R_S = \infty$ ) in Abbildung 3.1 ergibt sich als Differentialgleichung für die Ladung  $Q$  im *Zweig mit dem Messwiderstand*  $R_m$ :

$$C_0(V_P - V_B) + Q \cdot (1 + \delta \sin(\omega t) + \tau_0 \delta \omega \cos(\omega t)) + \dot{Q} \cdot (\tau_0 + \tau_m(1 + \delta \sin(\omega t))) = 0$$

mit  $\tau_0 = R_m \cdot C_0$  und  $\tau_m = R_m \cdot C_m$ . Diese Gleichung wurde bereits – in dieser oder unter Vernachlässigung von  $C_m$  vereinfachter Form – in vielen Veröffentlichungen diskutiert (vgl. z.B. [Nob84, Bau88, Cra70]). Die erste Harmonische des Regelstroms wird mit einem phasenempfindlichen Detektor in Phase mit der Anregung der Schwingung  $d(t)$  gemessen und stets über die nachgeführte Spannung  $V_B$  zu Null geregelt. Die Amplitude der ersten Harmonischen des Regelstroms  $I$  ist daher ein Maß für die Signalqualität und es gilt im Fall großer Eingangskapazitäten [Cra70] für

$C_m \gg C_p$ :

$$I \approx \frac{V_p - V_B}{R_m} \cdot \delta \cdot \frac{\tau_p}{\tau_m} \quad (9)$$

Die Nullbedingung für die erste Harmonische des Stroms ist daher:  $V_B = V_p$ , so daß die Potentialdifferenz  $V_p$  im Kondensator direkt anhand der Regelgröße  $V_B$  abgelesen werden kann.

### 3.1.1 Aufbau von Kelvinsonde und -elektronik

Die in dieser Arbeit verwendeten Sonden waren *Kelvinsonden S* von der Firma Besocke-DeltaPhi. Dabei handelt es sich um eine Weiterentwicklung der in [Bes76] beschriebenen Anordnung. Die Referenz dieser Sonden besteht aus einem goldbedampften Stahlnetz, das über eine Isolationsperle mechanisch an einen Schwinger gekoppelt ist. Dieser wird mit einer Piezokeramik zu Schwingungen angeregt. Der prinzipielle Aufbau dieser Sonden ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

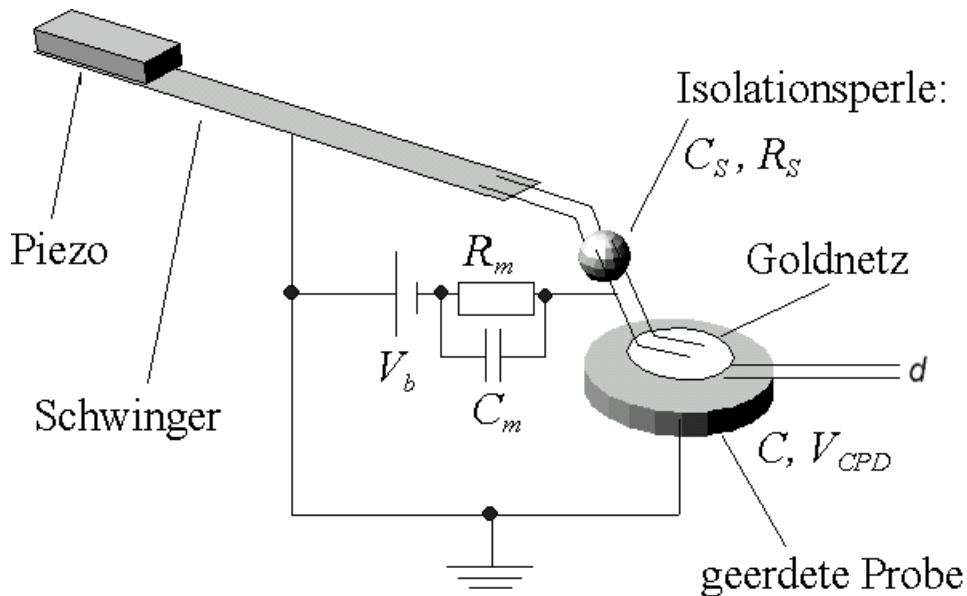


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau einer Kelvinsonde mit piezoelektrischer Keramik, Metallschwinger, Referenznetz und Probe.

Um ein Einstreuen der Ansteuerspannung des Piezos zu verhindern, ist dieser zusammen mit dem Großteil des metallischen Schwingers mit einem Edelstahlrohr umgeben, das genau wie die Probe und der Schwinger selbst mit der gemeinsamen Erde verbunden ist. Diese Meßkonfiguration ist im

Fälle von beheizten Proben nach [Sai84] besser geeignet als eine Anordnung mit geerdetem Schwinger, um Leckströme über die Probenheizung auszuschließen (Probenaufbau vgl. 5.1). Das Referenznetz der Sonde hat einen Durchmesser von ca. 3 mm. Die Sonden haben ihre erste Resonanz bei ca. 160 Hz und die Schwingungsamplitude kann dabei zwischen 60  $\mu\text{m}$  und 1.5 mm liegen. Diese Werte wurden mit einem Laser-Vibrometer (Polytec Vibrometer Serie 3000) im Rahmen dieser Arbeit bestimmt.

**Ansteuerelektronik:** Zum Ansteuern und Auswerten der Kelvinsonden wurde die *Kelvin Control* der Firma Besocke-DeltaPhi verwendet. Die Sonden werden von dieser Elektronik bei ihrer ersten Resonanzfrequenz betrieben. Die Eingangskapazität beträgt in diesem Frequenzbereich nach Herstellerangaben ca.  $C_m = 1$  nF und weist einen Gleichstromwiderstand von ca.  $R_m = 100$  M $\Omega$  auf. In Kombination mit der Kelvinsonde S kann bei 1 sec Integrationszeit eine Genauigkeit von 1 meV erzielt werden. Bei den Messungen wurde mit der kleinstmöglichen Schwingungsamplitude von ca. 60 - 100  $\mu\text{m}$ , einem Verstärkungsfaktor von 60 dB Stromverstärkung und einer Integrationszeit von ca. 0.3 sec (Genauigkeit ca. 3 meV) gearbeitet.

Im automatischen Betriebsmodus regelt die Elektronik den Stromanteil der ersten Harmonischen wie oben beschrieben zu Null, indem eine variable Gegenspannung  $V_B$  an das Goldnetz angelegt wird. Der Wert von  $V_B$  kann an einem Ausgang der Elektronik als  $V_{CPD}$  abgegriffen werden.  $V_{CPD}$  ist dort so gepolt, daß sie der Differenz der äußeren elektrischen Potentiale (vgl. Kap. 4), an der Referenz und an der Probenoberfläche  $V_{CPD} = \Psi_{\text{Referenz}} - \Psi_{\text{Probe}}$  entspricht. Dann gilt für die zu messende Austrittsarbeitsdifferenz  $\phi_{\text{Probe}} - \phi_{\text{Referenz}}$ :

$$\phi_{\text{Probe}} - \phi_{\text{Referenz}} = e \cdot (\Psi_{\text{Referenz}} - \Psi_{\text{Probe}}) = eV_{CPD} \quad (10)$$

Vergleiche hierzu auch Gleichung (17) in Kapitel 4. Zusätzlich zu dieser Regelung kann man eine Vorspannung zwischen -5 V und +5 V an das Referenznetz anlegen, um eine Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Sonde und Probe zu simulieren. Von dieser Möglichkeit wurde beim Probeneinbau zur Abstandsregelung Gebrauch gemacht (siehe unten).

In dem manuellen Betriebsmodus ist die Regelung ausgeschaltet und der zeitliche Signalverlauf des Meßstroms kann an einem Ausgang als propor-

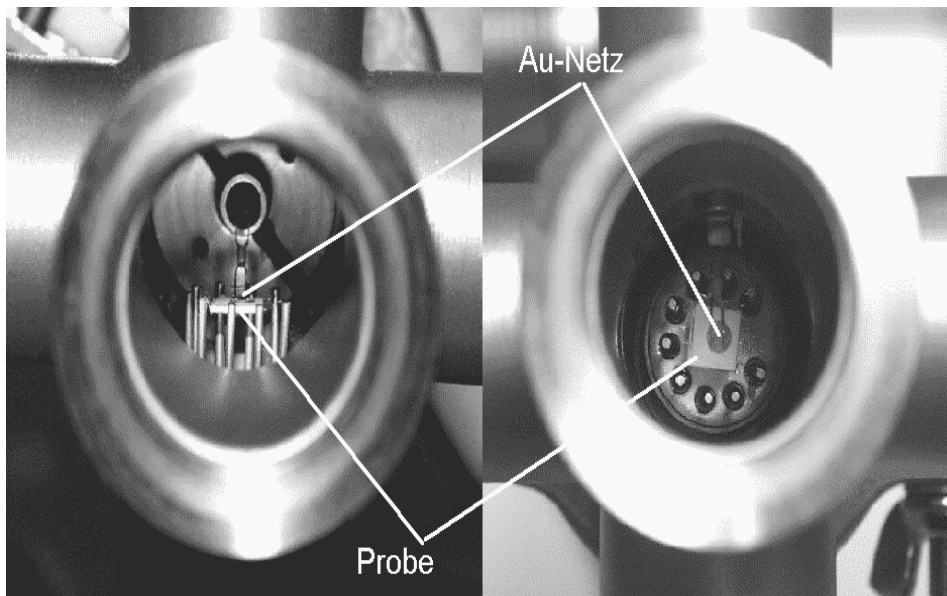


Abbildung 3.3: Fotografie einer Meßkammer mit montierter Kelvinsonde und Probe in Vorderansicht (links) und in Aufsicht (rechts).

tionaler Spannungsverlauf abgegriffen werden bzw. man kann direkt den Effektivwert des Gesamtstromes an einem Elektrometer ablesen.

**Meßkammer:** Als Meßkammern für die Gasmessungen wurden 25 mm Kleinflansch T-Stücke oder Kreuzstücke aus Edelstahl verwendet. Dabei sind die Kelvinsonde und die Probe an je einem Kleinflanschverschluß befestigt und werden, wie in Abbildung 3.3 angedeutet, montiert. Die Beschreibung des Probenaufbaus ist in Kapitel 5.1 zu finden. Die Kleinflanschverschlüsse haben gasdichte Durchführungen für Piezoansteuerung, Signalausgang und Probenheizung. Die rechte Photographie von Abbildung 3.3 zeigt das Goldnetz der Kelvinsonde über der Probe nach dem Einbau in Aufsicht. Bei der verwendeten Konfiguration liegen die Probe, die Meßkammer und die Sondenhalterung auf der gemeinsamen Erde.

Bei Einstellung des Abstandes zwischen Probe und Goldnetz sind zwei Randbedingungen einzuhalten [Bau88]:

1. Das Verhältnis von mittlerem Abstand zwischen Probe und Sonde sollte kleiner sein als ca.  $1/5$  der typischen Abmessungen der Sonde um die Ausbildung eines näherungsweise homogenen Feldes zu erzielen. Als obere Grenze im Fall der Kelvinsonde S von Besocke DeltaPhi GmbH ergibt sich der mittlere Abstand zu  $d_0 \leq 0,3 \text{ mm}$

(mit dem Sondenradius von 1,5 mm).

2. Die Schwingungsamplitude sollte nicht größer sein als  $d_0/\sqrt{2}$ , da zwar der Gesamtstrom erhöht wird, aber ab diesem Wert im wesentlichen Beiträge von höheren Harmonischen hinzukommen. Diese Vorgabe beschränkt den Abstand auf minimal ca.  $d_0 \geq 100\mu\text{m}$  (bei einer Amplitude von  $70\mu\text{m}$ ).

Beim Probeneinbau wurde daher nicht der vom Hersteller empfohlene Wert von 1 mm verwendet, sondern folgendermaßen vorgegangen: zunächst wurden die Sonde und die Probe mit einem Abstand von ca. 1 mm eingebaut und per Augenmaß planparallel ausgerichtet. Darauf wurde eine Vorspannung an das Goldnetz gegeben, so daß die gesamte Potentialdifferenz, die im automatischen Modus gemessen wird, 1 V beträgt. Dann wurde mit der Schraubenschelle, die den Kleinflanschverschluß der gehaltenen Probe über einer Gummidichtung fixiert, der Gummidichtungsring gequetscht, um den Abstand von Probe und Sonde zu variieren. Dabei kann der Meßstrom im manuellen Modus an der Ansteuerelektronik beobachtet werden. Der Abstand wurde solange durch Festziehen der Schraubenschelle verringert, bis der Meßstrom den empfohlenen Wert von ca.  $30\mu\text{A}$  erreichte. Der Abstand betrug dann ca. 150–200  $\mu\text{m}$  zwischen Probenoberfläche und Goldnetz, was den oben genannten Vorgaben entspricht<sup>5</sup>. Danach wurde die Vorspannung wieder auf Null gesetzt und die Messung im automatischen Modus durchgeführt.

### 3.1.2 Analyse der Meßgenauigkeit des verwendeten Aufbaus

Die Größenordnung der zu messenden Effekte sind Änderungen der Kontaktpotentialdifferenz nach Überlegungen in [Gei96, Jan91] von in etwa 50 - 100 meV. In diesem Unterkapitel sollen systematisch verschiedene Störeinflüsse diskutiert werden, um zu einer Fehlerabschätzung von systematischen Fehlern der verwendeten Meßapparatur zu gelangen. Dabei muß zwischen Einflüssen unterschieden werden, die den absoluten Wert der gemessenen Potentialdifferenz zwischen Sonde und Probe ändern und

---

<sup>5</sup>Dieser Abstand kann am einfachsten dadurch bestimmt werden, indem die Schwingungsamplitude solange erhöht wird, bis der Sondenkopf auf der Probe aufzusetzen beginnt. Dieses radikale Verfahren wurde natürlich nicht bei jedem Probeneinbau angewendet.

Einflüssen, die die gemessene *Änderung* der Potentialdifferenz unter Gasbeaufschlagung beeinflussen. Erstere sind dabei weniger kritisch als letztere, denn über die gemessene Änderung der Potentialdifferenz unter Gasbeaufschlagung wird die Gassensitivität, die Gegenstand dieser Arbeit ist, definiert. Es werden folgende Fehlerquellen diskutiert:

1. Der Einfluß von konstanten Störkapazitäten parallel zum Kelvinkondensator (vgl.  $C_S$  in Abb. 3.1) die z.B. auf den Meßkabeln beruhen.
2. Der Einfluß eines festen oder variablen Widerstandes parallel zum Kelvinkondensator. Diesem Fall wird besondere Beachtung geschenkt, da die verwendeten Kelvinsonden zunächst für den Einsatz unter Vakuumbedingungen konzipiert wurden ([Bes76]). Beim Einsatz unter feuchter Atmosphäre stellt sich dann die Frage, ob nicht die Isolationsperle (vgl. Abb. 3.2 und  $R_S$  in Abb. 3.1) eine Oberflächenleitfähigkeit erhält, die sogar als feuchteabhängiger Parallelwiderstand auftritt. Dabei ist nicht nur der Absolutwert der gemessenen Austrittsarbeitsdifferenz betroffen. *Vielmehr ändert sich durch verschiedene Feuchten die gemessenen Potentialdifferenzen*, was zu einem Signal führt, das als Feuchtesensitivität der Probe fehlinterpretiert werden kann.
3. Der dritte Punkt bezieht sich auf Störkapazitäten, die sich mit der Frequenz des Meßstroms ändern und daher nicht vom phasenempfindlichen Detektor eliminiert werden und evtl. selber noch mit einer Austrittsarbeitsänderung beitragen. Dabei wird zum einen an Störkapazitäten gedacht, die durch das Verkippen der Probe relativ zur Sonde zustande kommen, zum anderen werden die Kammerwände diskutiert, die zusammen mit der Probe auf einem Potential liegen und daher als ein - wenn auch vom Referenzgoldnetz der Sonde weit entfernter - Teil der Probe mitgemessen werden.

**parallele Kapazität:** Eine umfangreiche Diskussion der Einflüsse von parallelen Kapazitäten wie etwa  $C_S$  in Abbildung (3.1) ist z.B. in [Bai88] zu finden. Diese ändern nicht die Regelbedingung  $V_p - V_B = 0$ , reduzieren jedoch ähnlich wie in Gleichung 9 die Kapazität  $C_m$  die Größe des Regelstroms. In der hier betrachteten Konfiguration lag die Kabelkapazität  $C_S \sim 100$  pF unter der Eingangskapazität  $C_m$  und lieferte daher keinen wesentlichen Beitrag.

**paralleler Widerstand:** Eine besondere Stellung nimmt diese Fehlerquelle ein, da unter Feuchtebelegung die Isolationsperle in Abbildung 3.2 zu einer hochohmigen Verbindung zwischen Erde und Goldnetz führen kann. Den Einfluß dieses Parameters kann man anhand der Nullbedingung für den Strom abschätzen: Dazu werde im Schaltplan in Abbildung 3.1 nun die Störkapazität  $C_S$  vernachlässigt. Liegt dann zwischen den Punkten A und B die Spannung  $-V_p$  an, so ist im Spalt des Kelvinkondensators  $C_P$  kein Feld mehr vorhanden und es wird auch kein Wechselstrom mehr generiert. Jedoch fließt immer noch der Gleichstrom  $I_s = -V_p/R_s$  über den Störwiderstand  $R_s$ . In diesem reinen Gleichstromfall fließt  $I_s$  komplett über  $R_m$ , so daß gilt:  $V_b + V_p = R_m \cdot I_s$ . Daraus folgt die Regelbedingung für das Verschwinden der Wechselstromanteile:

$$V_b = - \left( 1 + \frac{R_m}{R_s} \right) V_p$$

Das bedeutet, daß bei einer festen Spannung  $V_p$  eine Änderung von  $R_s$  unter Gaswechsel zur Messung einer *scheinbaren Änderung der Austrittsarbeitsdifferenz* führen würde. Um sicherzustellen, daß dieser Effekt nicht auftritt, wurde der Widerstand der Isolationsperle mit einem Keithley Elektrometer<sup>6</sup> unter verschiedenen Gasatmosphären bestimmt: Untersucht wurden relative Feuchten zwischen 10% und 90% bei 25°C an synthetischer Luft und an synthetischer Luft mit 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>7</sup>. In allen Fällen ergab sich ein Widerstand über 100 GΩ, so daß dieser Einfluß weniger als 0,1% beträgt und vernachlässigt werden kann.

**variable Kapazitäten - Probenverkippung:** In diesem Fall wird eine Ersatzschaltung diskutiert, in der der Kelvinkondensator in Abbildung 3.1 ( $C_p$  in Kombination mit  $V_p$ ) ersetzt wird durch zwei Kelvinkondensatoren, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Dies ist ein Modell für die Verkippung des Goldnetzes, indem man sich die Verkippung durch zwei Kondensatoren mit unterschiedlichen Abständen beschrieben denkt. Genauso kann man es als ein Modell des Einflusses der Kammerwände auf-

<sup>6</sup>Da nur der Gleichstromanteil zu einem Fehler führt, reicht es hier diesen mit einem Elektrometer zu prüfen.

<sup>7</sup>Das besondere Interesse an NO<sub>2</sub> in diesem Zusammenhang resultiert aus den großen Signalen gegenüber diesem Gas bei Messungen mit der Goldreferenz (vgl. Kap. 3.1.3). Es sollte geprüft werden, ob das Signal auf einer echten Adsorption des Gases am Goldnetz beruht oder ob es auf einem hochohmigen Kurzschluß der Isolationsperle beruht.

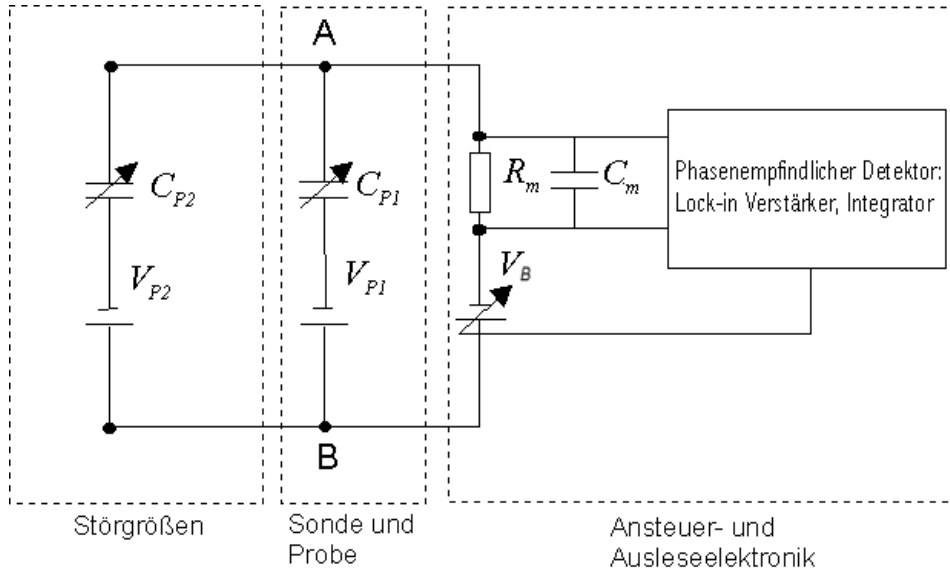


Abbildung 3.4: Modellschaltung des Kelvinkondensators zur Diskussion von Verkippungen der Referenz, von Inhomogenitäten der Oberfläche und vom Einfluß der Kammerwände.

fassen, indem man einen der beiden Kondensatoren den Kammerwänden zuschreibt. Die folgende Diskussion beruht auf Herleitungen dieses wichtigen Falls in [Cra70, Arc70, Boe73, Bon84]. Die Autoren erhielten ohne Berücksichtigung von  $C_m$  einen Ausdruck für die erste Harmonische des Stromes am Meßwiderstand in der folgenden Form:

$$I_m = \frac{\Delta V_{p1} \cdot C_{p1}^0/d_1 + \Delta V_{p2} \cdot C_{p2}^0/d_2}{R_m \cdot (C_{p1}^0 + C_{p2}^0)} \cdot d\delta \cos(\omega t) \quad (11)$$

Wobei  $\Delta V_{pi} = V_{pi} - V_B$  gesetzt wurde und  $d_i$  jeweils der Plattenabstand des Kondensators  $C_{pi}^0$  ist.  $d$  bezeichnet den mittleren Abstand im unverkippten Fall mit  $d = (d_1 + d_2)/2$ . Bei einer verkippeten Sonde sind zwar  $C_{p1}^0$  und  $C_{p2}^0$  unterschiedlich, aber die Spannungen  $V_{pi}$  und daher auch die  $\Delta V_{pi}$  sind gleich. Daher bleibt die Nullbedingung  $V_B = V_{p1} \equiv V_{p2} \equiv V_p$  erhalten. Jedoch reduziert sich das Meßstromsignal ein wenig, da Teile des Kelvinkondensators jetzt weiter von der Probe entfernt liegen.

Gleichung (11) liefert zusätzlich auch ein Argument, welche *Meßgröße an heterogenen Oberflächen* erhalten wird: Dazu denkt man sich die Beiträge der beiden Kapazitäten als Beiträge von z.B. verschiedenen Kristallflächen, die unterschiedliche Austrittsarbeiten zeigen. Die Abstände in den Kondensatoren sind in diesem Fall gleich. Es ergibt sich für die Regelbedingung:  $V_B = V_{p1}f_1 + V_{p2}f_2$  mit  $f_i$  den Flächenanteilen der Ober-

fläche  $i$  oder allgemein:

$$V_B = \sum_i V_{pi} f_i \quad (12)$$

d.h. auf heterogenen Oberflächen tragen die einzelnen Kristallebenen gewichtet mit ihrem Flächenanteil zur Austrittsarbeit bei. Die Meßgröße ist also eine über die Fläche gemittelte „makroskopische“ Austrittsarbeit.

**variable Kapazitäten - Meßkammerwände:** Die Wände der Meßkammer liegen bei der Verschaltung der Kelvinsonde S auf demselben Potential wie die Probe selber und können daher ebenfalls zur gemessenen Austrittsarbeit differenz beitragen. Dieser Fall wurde in den verschiedensten Kombinationen in [Boe73] für beliebige Geometrien allgemein berechnet und führt, falls Meßkammer und Probenmetallisierung beide auf Erdpotential liegen, zu folgender Regelbedingung:

$$V_g = V_{p1} + \frac{C_{p2}^\omega}{C_{p1}^\omega} V_{p2} \quad (13)$$

Wobei  $C_{pi}^\omega$  der erste Fourierkoeffizient in der Cosinus-Entwicklung der zeitlich veränderlichen Kapazität  $C_{pi}(t)$  ist. Der Index 1 bezeichnet die Kapazität und die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Probe und Sonde und der Index 2 bezeichnet die Kapazität und Kontaktpotentialdifferenz zwischen Sonde und Meßkammerwänden. Ähnliche Ergebnisse werden in [Arc70] und [Bon84] erzielt. Allerdings wird in dieser Herleitung nicht die erste Harmonische verwendet, sondern die Peakwerte der Kapazitäten  $\Delta C = \max(C(t) - C_0)$ . Für die erste Harmonische der Kelvinkapazität  $C(t) \sim C_0(1 + \delta \cos(\omega t))$  gilt mit den Längenbezeichnungen aus Abbildung 3.5 und  $r = 1.5$  mm, dem Radius des Goldnetzes in Abschätzung als Plattenkondensator:

$$\Delta C_{p1} \approx C_{p1}^\omega = C_0 \delta = \frac{\epsilon \pi r^2 a}{d^2}$$

Verwendet man für die Abschätzung der Störkapazität ebenfalls die Gleichung eines Plattenkondensators mit dem Abstand  $R$  der Kammerwände, fällt die Störgröße quadratisch mit dem Verhältnis der Abstände  $(d/R)^2$  ab. Dieses Ergebnis ist gemäß den experimentellen Untersuchungen in [Arc70] jedoch zu günstig. Der Kondensator aus Goldnetz und Kammerwänden wird daher besser durch einen halben Kugulkondensator be-

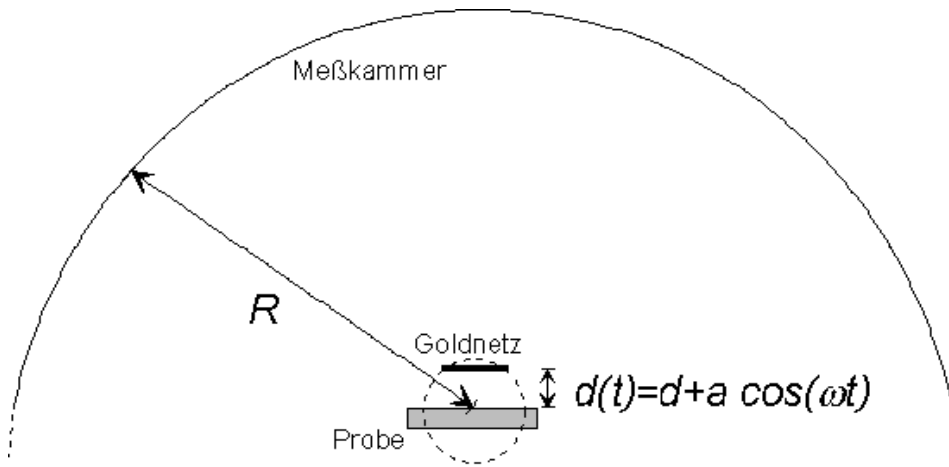


Abbildung 3.5: Modellierung des Kondensators, der durch die Kammerwände und das Goldnetz der Probe gebildet, wird durch einen Kugelkondensator.

geschrieben, wie in Abbildung 3.5 dargestellt:

$$C_{p2} = 2\pi\epsilon \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{d(1 + \delta \cdot \cos(\omega t))} \right)^{-1} \approx 2\pi\epsilon d(1 + \delta \cdot \cos(\omega t))$$

Dabei wurde  $d \ll R$  verwendet, wobei für  $R \sim 1$  cm gewählt wird, was in den 25 mm Kleinflanschrohren der Größenordnung des Wandabstandes entspricht. Daher gilt für die erste Harmonische der Cosinus-Reihe:

$$C_{p2}^{\omega} \approx 2\pi\epsilon a.$$

Das Verhältnis der beiden Kapazitäten in Gleichung (13) beträgt dann ca.  $2d^2/r^2 \approx 5\%$  für einen Abstand von ca. 200 - 300  $\mu\text{m}$ . Das heißt, daß 5% der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Goldnetz und Meßkammerwänden einen Fehler auf den absoluten Meßwert der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Probe und Goldnetz liefern. Das heißt aber auch, falls die Kammerwände unter Gasbeaufschlagung ihre Austrittsarbeit ändern, trägt dieser Wert ebenfalls mit 5% zum Fehler auf die gemessene Änderung der Kontaktpotentialdifferenz von Sonde und Probe bei. Unter der Annahme, daß Kammerwand und Probe eine ähnliche Änderung der Austrittsarbeit von typischerweise 100 meV zeigen, entsteht dadurch ein Fehler von ca. 5 meV.

### 3.1.3 Problematik der Goldreferenz bei Gasmessungen

Die eigentliche Meßgröße bei Gasmessungen mit der Kelvinsonde ist nicht direkt die Größe aus Gleichung (10), sondern deren Änderung unter wechselnder Gasatmosphäre:

$$e \cdot (V_{CPD}|_{\text{Gas}} - V_{CPD}|_0) = e \cdot \Delta V_{CPD} = \Delta \Phi_{\text{Probe}} - \Delta \Phi_{\text{Referenz}}$$

In dieser Gleichung bezeichnen die  $\Delta$  nicht die Differenz zwischen Probe und Referenz, sondern beziehen sich auf den Gaswechsel.  $V_{CPD}|_0$  ist somit die gemessene Kontaktpotentialdifferenz im Referenzzustand z.B. in reinem Trägergas und  $V_{CPD}|_{\text{Gas}}$  die Kontaktpotentialdifferenz in Trägergas mit Testgas. Es ist ein altbekanntes Problem dieser Meßgröße, daß nicht nur *keine absolute Austrittsarbeit* gemessen wird, sondern zusätzlich *Gasreaktionen an der Referenzschicht* stattfinden können. In diesem Fall ist eine Interpretation der Ergebnisse erheblich erschwert.

Die verwendeten Kelvinsonden haben eine Goldreferenz. Diese wird bei Messungen an Gasatmosphäre in der Literatur einer Wolframreferenz vorgezogen [Sur70]. Insbesondere bei Temperaturen unter 50°C findet keine Reaktion mit Sauerstoff statt, darüber reagiert die Goldreferenz mit diesem Gas [Sac66]. Diese Untersuchungen bezogen sich vor allem auf den Einsatz von Kelvinsonden in Vakuumapparaturen. Bei Goldfilmen, die an Laborluft gelagert wurden, beobachtete hingegen [Han94] eine Drift von ca. 500 meV während des Lagerungsprozesses. Gold-Dünnschichten sind sogar bei typischen Bedingungen, die Gegenstand gassensorischer Untersuchungen sind, selbst schon als sensitives Material geeignet (vgl. z.B. [Tod96]). Hauptzielgase solcher Sensoren sind stark oxidierende Gase wie vor allem NO<sub>2</sub>. Eine Analyse der Gasreaktionen an den Goldreferenzen der Kelvinsonde in [Dol98b, Dol98c] ergab, daß insbesondere auf die Zielgase NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> eine starke Reaktion an Gold zu finden ist. Typische Reaktionen der Goldreferenzen sind in Kapitel 5.2 in Abbildung 5.2 aufgeführt.

Durch die Verwendung von Referenzmessungen an einem inerten Material kann dieser Problematik in gewissem Rahmen begegnet werden. Dabei wird die Messung zunächst mit der zu untersuchenden Probe durchgeführt und dann mit einer Referenzprobe. Das Differenzsignal aus den beiden Messungen ist dann nach Gleichung (10):

$$eV_{CPD} = (\psi_{\text{Probe}} - \psi_{\text{Au}}) - (\psi_{\text{Ref}} - \psi_{\text{Au}}) = (\psi_{\text{Probe}} - \psi_{\text{Ref}}) \quad (14)$$

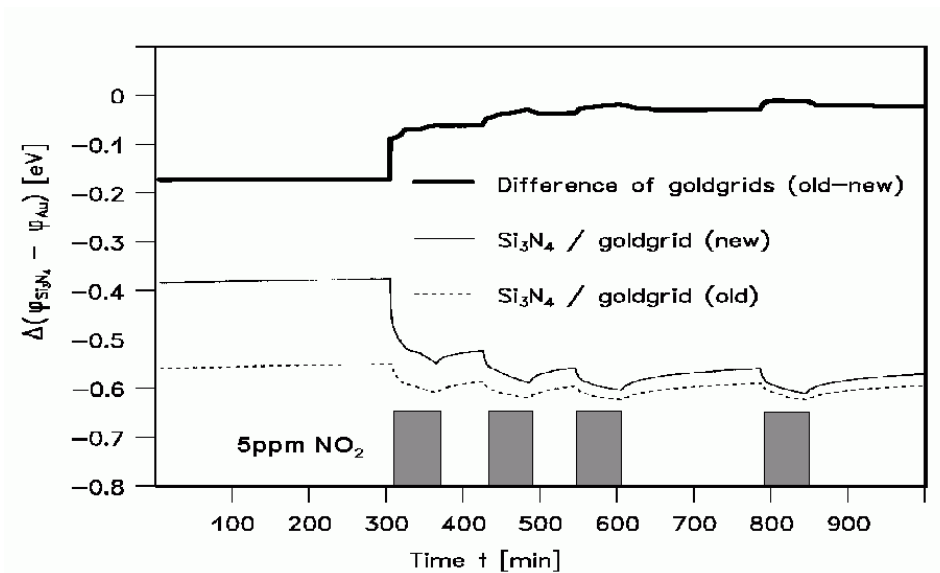


Abbildung 3.6: Beispiel für die Abhängigkeit der Goldreaktion von der Vorgeschichte am extremen Beispiel einer  $\text{NO}_2$ -Begasung. Das Goldnetz wurde vor der Messung an Laborluft gelagert und zweimal gegen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Referenz vermessen. Die Kurve „new“ entspricht der ersten Begasung, „old“ bezeichnet die zweite Begasung. Die Differenzkurve zeigt das Restsignal, welches in diesem Fall nicht durch Differenzbildung herausfallen kann.

so daß die gasabhängigen Änderungen der Austrittsarbeit des Goldes herausfallen.

Dies ist allerdings nur der Idealfall, von dem insbesondere in zwei Fällen *nicht* ausgegangen werden kann:

1. Die in Kapitel 5.2 in Abbildung 5.2 angegebenen Sensitivitäten sind die von gealterten Goldfilmen. Die Gassignale sind jedoch in der Regel nicht konstant, sondern ändern sich mit der Vorgeschichte. Die Gaseffekte sind bei frisch aufgedampften Goldfilmen am stärksten und schwächen sich mit dem Alterungszustand der Sonde ab. Abbildung 3.6 zeigt jedoch exemplarisch den Fall einer wiederholten  $\text{NO}_2$ -Begasung an einer (3 Jahre alten) Goldreferenz. Die Sonde wurde vor der Messung eine Woche an Laborluft gelagert und gegen Nitritreferenz vermessen (Kurve: „new“). Die Referenz wurde vorher mit 10 ppm  $\text{NO}_2$  begast. Danach wurde die Messung wiederholt (Kurve „old“). Man erkennt das unterschiedliche Verhalten der ersten Begasungsreihe und der folgenden. Es kann selbst bei gealterten Goldfilmen je nach Vorgeschichte nicht von einer stabilen Referenz ausgegangen werden. Dies führt dazu, daß selbst beim Referenzieren der Messung auf eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Probe der Einfluß der

Goldnetze nicht eliminiert werden kann<sup>8</sup>. Im Extremfall ist dieses Signal, wie das in Abbildung 3.6 dargestellte Differenzsignal zeigt, dem eigentlichen Probensignal überlagert. Um diesen Effekt zu minimieren, wurden die Messungen an einer inerten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Referenz und der eigentlichen Probe direkt hintereinander ausgeführt. Falls die Sonden länger nicht verwendet wurden, wurden sie vor den Messungen mit  $\text{NO}_2$  diesem Gas ausgesetzt.

2. Im Fall von beheizten Proben kommt es aufgrund von unterschiedlichen Emissivitäten von Probe und Referenzschichten zu unterschiedlichen Temperaturen am Goldnetz bei Messung und Referenzmessung. Ebenso kann die Einbauposition der Proben von Messung zu Messung durch Verkippung und unterschiedlichen Abstand variieren (vgl. Kap. 3.1.2) und so ebenfalls zu unterschiedlichen Temperaturen am Goldnetz führen. Dies liegt daran, daß die Goldsonde aufbaubedingt nicht aktiv beheizbar ist, sondern passiv von der Probe mitgeheizt wird. Der gemessene Effekt ist dann nicht wie gewünscht die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Probe und Siliziumnitrit, sondern:

$$eV_{\text{CPD}} = (\psi_{\text{Probe}}(T) - \psi_{\text{Au}}(T_1)) - (\psi_{\text{Ref}} - \psi_{\text{Au}}(T_2))$$

**Zusammenfassung der Fehler:** Die meisten der diskutierten Fehlerquellen reduzieren nur den Meßstrom, haben aber keinen Einfluß auf die Regelbedingung. Der Einfluß eines parallelen (gasabhängigen) Widerstandes zum Kelvinkondensator konnte vernachlässigt werden. Jedoch zeigt sich, daß die Kontaktpotentialdifferenz zu den Kammerwänden unter Umständen mit bis zu 5 meV zum Meßwert der Änderung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Sonde und Probe beitragen kann. Als Summe der systematischen Fehler von Elektronik und anderen Einflüssen wird daher stets von typischerweise 5 meV als minimalem Fehler ausgegangen. Dieser Wert gilt für Messungen mit Gasen, die nicht an der Goldreferenz reagieren wie  $\text{CO}_2$  und wo somit keine Referenzmessung nötig ist. Im anderen Fall – insbesondere bei Messungen an  $\text{NO}_2$  wie in Kapitel 6.4 beschrieben – werden Messungen an Referenzproben nötig. Hier erhöht sich erfahrungsgemäß die Schwankung der Messwerte aufgrund der Abhängigkeit von der Goldvorgesichte, so daß der statistische Fehler mit min-

<sup>8</sup>Eine detailliertere Beschreibung der Referenzproben ist in Kapitel 5.2 zu finden.

destens 10 meV angenommen wird. Darüber hinaus sind Messungen an beheizten Proben nur bedingt möglich. Meßsignale sind in diesem Fall auch bei Verwendung von Referenzmessungen nur mit Vorsicht auf Reaktionen der Probe allein zurückzuführen.

### 3.1.4 Vergleich von Kelvinsonde und Feldeffekttransistor

Die Kelvinmessungen sollen der Entwicklung sensitiver Schichten dienen, die in Transducern wie einem gassensitiven Feldeffekttransistor mit Luftspalt (vgl. Einleitung) eingesetzt werden können. Hierzu ist erforderlich, daß die gewonnenen Meßgrößen bei beiden Verfahren gleich oder zumindest vergleichbar sind. Abbildung 3.7 zeigt schematisch den Vergleich der beiden Meßsituationen.

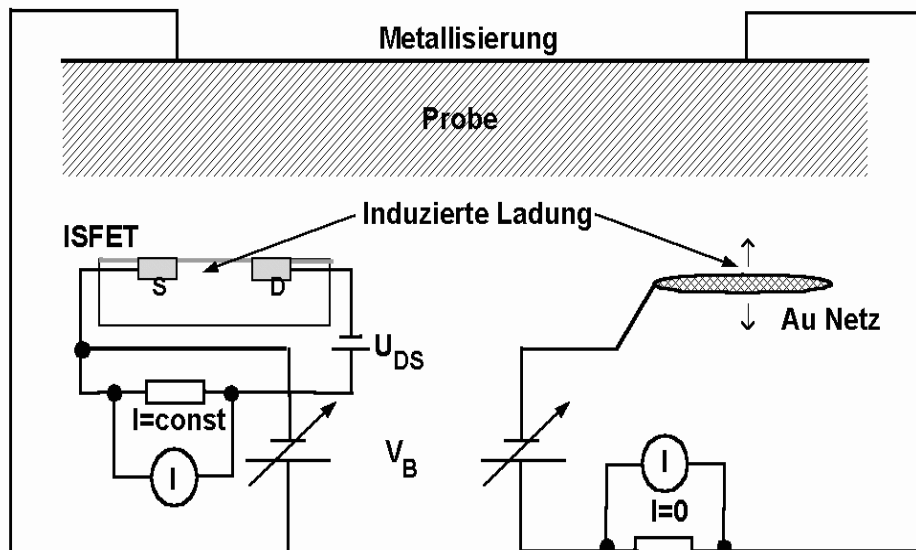


Abbildung 3.7: Vergleich der Meßsituation bei Messung des Oberflächenpotentials mit einem ISFET (MOSFET ohne gate-Metallisierung) im feed back Betrieb und mit einer Kelvinsonde.

In der Kelvinsonde entsteht, wie in Gleichung (8) angedeutet, durch das Oszillieren des Kelvinkondensators ein Verschiebungsstrom, der als Regelgröße verwendet wird. Der Strom wird mit  $V_B$  zu Null geregelt. Dazu im Gegensatz werden beim HSGFET im Kanal Ladungen induziert, welche die Kanalleitfähigkeit und somit den Source-Drain Strom bei fester  $U_{DS}$  ändern. Geht man davon aus, daß der transversale Strom zwischen Source und Drain die Ladungsträgerdichte nicht ändert, so handelt es sich hier

im Gegensatz zur Kelvinsonde um ein elektrostatisches Problem. Im Falle des FET regelt  $V_B$  auf einen konstanten Source–Drain Strom. Die eigentliche Meßgröße ( $\Delta V_B$ ) – also die Änderung von  $V_B$ , die erforderlich ist, um den Strom auf Null bzw. konstant zu halten – ist bei beiden Methoden gleich groß.

Aus der Sicht einer Sensoranwendung ergibt sich ein weiterer Unterschied in den Methoden: Mit einem „normally open“ FET kann bei  $\vec{E} = 0$  im Luftspalt geregelt werden. Die elektrischen Verhältnisse im Luftspalt entsprechen dann denen der Kelvinmethode. Es kann aber auch mit der Austrittsarbeitsänderung bei einem von Null verschiedenen  $E$ -Feld im Luftspalt des FET gearbeitet werden. Hierdurch können Effekte, wie das Verschieben des Fermilevels bei Halbleitern und deren Einfluß auf die Gasreaktion untersucht werden (vgl.[Boe98]). Diese Messung mit einem Potentialgefälle im Luftspalt ist mit der Kelvinsonde nicht möglich.

Die Äquivalenz der beiden Messgrößen und die Möglichkeit, mit dem FET bei nicht verschwindendem Feld zu messen, führte dazu, daß ein Aufbau auf der Basis von Feldeffekttransistoren in der Literatur vereinzelt auch als Kelvinsonde oder Feldeffektsonde bezeichnet wird [Wil89, Zha93].

Die Äquivalenz beider Meßmethoden bei *Gasmessungen* wurde am Beispiel von Platin als sensitivem Material in [Fli96] untersucht. Unterschiede ergaben sich hier nicht in der Größe der Meßsignale, sondern bei den Ansprechzeiten aufgrund unterschiedlicher Gaswege und daraus resultierender Unterschiede in den Strömungs- und Diffusionsverhältnissen.

## 3.2 Oberflächenanalyse mit DRIFT-Spektroskopie

Die Methode der DRIFT-Spektroskopie<sup>9</sup> wird in der Materialanalytik verwendet, um Zusammensetzungen von insbesondere IR undurchlässigen Proben zu gewinnen. Alternative Methoden unter Verwendung von Transmission bzw. direkter Reflektion sind präparativ aufwendig, da geringe Mengen des zu untersuchenden Materials in eine Trägersubstanz aus IR durchlässigen festen bzw. flüssigen Materialien eingebunden werden müssen (vgl. z.B. [Tur88]). Bei DRIFTS kann direkt mit inhomogenen Pulverproben gearbeitet werden, wobei das diffus reflektierte Licht von der Oberfläche durch Spiegel gesammelt und auf den Detektor fokussiert

---

<sup>9</sup>DRIFTS: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy

wird. Dabei sind die Peaks in der als Kubelka Munk Intensität bekannte KM-Funktion:

$$KM(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

proportional zur Konzentration einer Komponente des zu untersuchenden Gemisches. Dabei ist  $R$  das Verhältnis der reflektierten Intensität aus Probenspektrum und Referenzspektrum [Tur88]. Voraussetzung für diese quantitative Interpretation der KM-Funktion ist, daß das Medium sich optisch isotrop verhält und in eine Richtung unendlich weit ausgedehnt ist. Diese Bedingungen sind bei IR undurchlässigen Pulverproben, welche in der Regel Untersuchungsgegenstand in DRIFTS sind, hinreichend gut erfüllt.

Neben der Materialanalyse (z.B. von  $\text{BaCO}_3$ -Resten bei der Synthese Yttrium-Barium-Cupperaten in [Mer91]) wird DRIFTS auch bei Untersuchung zur Adsorption oder von Oberflächenreaktionen angewendet (vgl. z.B. [Lee95, Ghi92, Kli80]). Hierbei wird in der Regel auch die Darstellung in Einheiten der KM-Funktion gewählt. Eine quantitative Auswertung und Deutung im Sinne von Oberflächenbelegungen ist hier nur eingeschränkt sinnvoll, da das Adsorbat-Adsorbens System nicht mehr als homogenes Gemisch angesehen werden kann.

### 3.2.1 Verwendetes FTIR-Meßsystem

Die DRIFTS Messungen wurden mit einem Bruker IFS66v, mit Global SiC Quelle und einem MTC Detektor durchgeführt. Der Meßbereich war zwischen  $500$  und  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von  $0,5$  bzw.  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Die Optik und der Rezipient waren während den Messungen auf unter  $1 \text{ mbar}$  evakuiert. Der einfallende Strahl wird bei der verwendeten Anordnung von Bruker durch einen ellipsoiden Spiegel auf die Probe fokussiert und das diffus reflektierte Licht durch einen weiteren Spiegel zum Detektor hin parallelisiert.

Als Meßkammer für Messungen unter wechselnder Gasatmosphäre wurde eine Zelle aus Edelstahl mit optischen Fenstern aus KBr aufgebaut. Die Geometrie der Spiegel der DRIFT Einheit war derart, daß Ein- und Austrittsfenster  $30^\circ$  über der Probenebene liegen und zueinander einen Winkel von  $120^\circ$  haben müssen. Die Gaszuleitung und -ableitung sind aus  $4 \text{ mm}$  Edelstahl-Rohren. Gasdichte Kabeldurchführungen dienen zum

Anschluß der Probenheizung. In diese Kammer können dieselben Proben eingebaut werden, wie sie auch für die Kelvinmessungen Verwendung finden (vgl. Kap. 5.1). Abbildung 3.8 zeigt im linken Teil schematisch die Anordnung der Kammer und der Spiegel im Schnitt und im rechten Teil ist eine Fotografie der Probenkammer zu sehen.

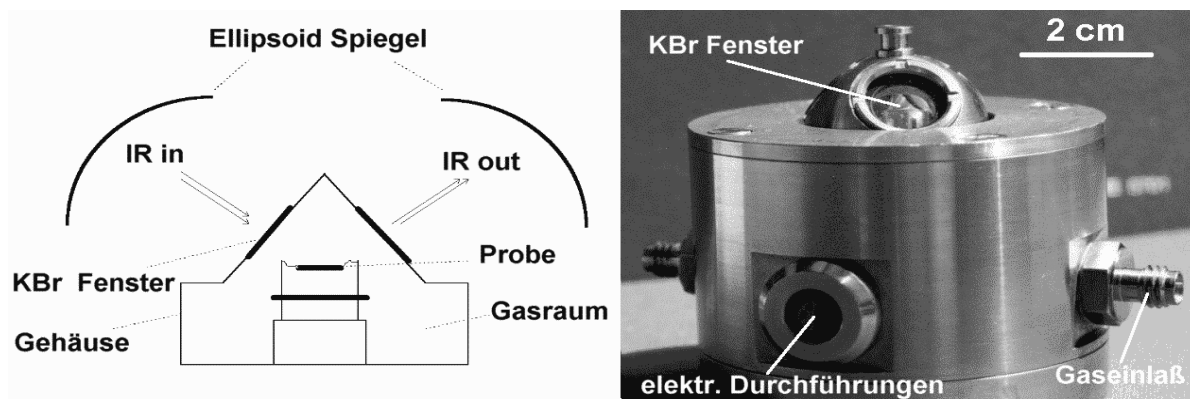


Abbildung 3.8: Der linke Teil der Abbildung zeigt schematisch die Geometrie der Driftkammer mit Spiegeln, optischen Fenstern und montierter Probe auf TO5 Sockel. Der rechte Teil der Abbildung zeigt eine Fotografie der Gasmesskammer für DRIFTS.

### 3.2.2 Eignung des Meßsystems unter Gasatmosphäre

Ziel ist es, mit Hilfe der DRIFT Spektroskopie die Oberflächenspezies von  $\text{BaCO}_3$  unter Gasbeaufschlagung zu untersuchen. Als interessante Gase kommen dabei vor allem Feuchte,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}_2$  in Frage (vgl. Kap. 6). Eine Schwachstelle des Meßsystems für diese Anwendung liegt in der Verwendung von KBr als optische Fenster. Die Stabilität des Materials wurde anhand von Pulverproben in verschiedenen Gasatmosphären getestet. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

1. Der Feuchteinfluß (vermessen bis 75% relativer Luftfeuchte bei Raumtemperatur) ist reversibel und wird an den Fenstern aufgrund der geringen Durchtrittsstrecke vernachlässigt.
2.  $\text{CO}_2$  (vermessen bis 5% in feuchter Luft) zeigt keinen Einfluß.
3.  $\text{NO}_2$  zeigt an KBr Pulverproben eine irreversible Änderung im Spektrum, die der Nitratbildung zugeordnet werden kann. Dieser Einfluß kam bei mehrfacher Begasung der Pulverprobe nicht in Sättigung. Diese Peaks waren auch bei allen Spektren, die in der Gasmesskammer aufgenommen wurden deutlich zu sehen. Längeres Spülen der

Kammer über Nacht oder Einbau einer noch unbegasten Probe eliminierte die Peaks nicht.

4. Bei der Verwendung von säurebeständigen Zinkselenidfenstern waren die erzielten Intensitäten zu gering für eine Messung.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Meßsystem für die Untersuchung an Feuchte und CO<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre geeignet ist. Eine Untersuchung von NO<sub>2</sub>-Belegung war jedoch nicht möglich, da alle gefundenen Peaks stets irreversibel waren und entsprechend der Position im Spektrum der Kaliumnitratbildung zugeordnet werden können.

### 3.3 Gasmischsysteme

Bei allen verwendeten Gasmischsystemen werden die verschiedenen Gase, aus Standard-Gasflaschen bzw. der Druckgasversorgung des Hauses zur Verfügung gestellt (Reinheit typischerweise 99.999%). Jeder Gaskanal ist mit einem Partikelfilter und mit einem Massendurchflußregler versehen und kann über Ventile automatisch zugeschaltet werden. Ein Befeuchter (Bubbler) bietet die Möglichkeit, Messungen an feuchter Atmosphäre durchzuführen. Dabei durchströmt ein Teil des Trägergases eine temperierte Waschflasche mit einer Glasfritte in bis zu 95°C heißem Wasser. Der Gasfluß und die Wassertemperatur bestimmen dabei die relative Feuchte, die später im Gemisch vorliegt.

Die Probenkammer bei den Kelvinmessungen und den FTIR Messungen hatten in etwa gleiche Volumina von ca. 100 ml. Es wurden bei den Messungen Gasamtgasflüsse von 1 l/min verwendet. Die resultierenden Gastauschzeiten liegen daher im Bereich von ca. 10 sec.

---

## 4 Die Austrittsarbeit als gassensitive Größe bei Adsorption

„Wieviel mV pro Dekade (Gaskonzentration) macht es denn?“ und „Wie ist die Ansprechzeit beim MAK Wert?“. Diese beiden Fragen sind die ersten, die ich stets von einer Kollegin oder einem Kollegen gestellt bekomme, wenn ich Ihnen von ersten Messungen zu einem neuen sensitiven Material erzähle. Diese Fragen implizieren in gewisser Weise drei sehr profunde Annahmen (außer meiner, daß der Kollege gerade Lust hat, Messungen zu diskutieren):

1. Die Änderung der Austrittsarbeit des Materials ist in guter Näherung eine logarithmische Funktion des Partialdruckes:  $\Delta\Phi \sim \ln(p_1/p_2)$ . Diese Eigenschaft wäre das typische Verhalten gemäß z.B. einer Tempkin–Isothermen oder einer Nernstgleichung.
2. Im ersten Fall steckt dahinter schon die Annahme, daß die Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  proportional zur Menge des adsorbierten Gases (Bedeckung  $\theta$ ) ist.
3. Die Ansprechzeit hängt in guter Näherung von der eingestellten Endkonzentration ab. Diese Eigenschaft ist z.B. typisch für die Adsorption nach Langmuir.

In diesem Kapitel wird dargestellt, was die Meßgröße, die bei Anwendung der Kelvinmethode (schwingender Kondensator) gewonnen wird, eigentlich ist und worin ihre Gasabhängigkeit bestehen kann. Dazu wird der in dieser Arbeit relevante Fall von Dielektrika im Luftspalt des Kelvinkondensators besonders betrachtet. Die Gasabhängigkeit wird im Begriffsumfeld von gebräuchlichen Adsorptionsisothermen – also Gasbedeckungen als Funktion des Partialdruckes eines Zielgases – eingeführt. Dabei wird dargelegt, inwieweit solche Isothermen bei der Diskussion von Meßergebnissen verwendet wurden und – was viel wichtiger ist – wozu sie nicht verwendet werden können. Ziel ist es gängige Beschreibungen darzustellen die verwendet werden, um die Änderung der Austrittsarbeit als Funktion des Partialdruckes zu beschreiben.

## 4.1 Die Kelvinmethode zur Messung der Kontaktpotentialdifferenz

Dieses Kapitel ist den Meßgrößen „Austrittsarbeit“, „Kontaktpotential“ und „Oberflächenpotential“ gewidmet. Diese Begriffe haben sich im Zusammenhang mit der Kelvinmethode eingebürgert. Der Begriff „Kontaktpotentialdifferenz“ wird vor allem in grundlegenden Arbeiten über die Anwendbarkeit und Genauigkeit der Methode verwendet, wie z.B. in [Hop64, Cra70, Arc70, Bes76]. Im Bereich der Oberflächenanalytik wird der Begriff „Oberflächenpotential“ bevorzugt, wie in [Wol69, Har84, Bec85, Ass84]. Im Bereich der Gassensorik hingegen, hat sich der Begriff „Austrittsarbeit“ eingebürgert, (vgl. z.B. [Sch91, Jan91, Han94, Gei96]), jedoch stellt sich schnell die Frage, ob dies eine glückliche Wahl war, wenn es sich, wie in dieser Arbeit, bei den untersuchten Systemen um polykristalline, isolierende Materialien oder um Materialien an Normaldruck und sogar feuchter Atmosphäre handelt.

### 4.1.1 Begriffsbildung der betrachteten Potentiale

Die Regelbedingung bei der Kelvinsonde in Kapitel 3.1 war das Verschwinden des Stroms im Schaltkreis aus Kelvinkondensator, Biasspannung und Meßwiderstand in Abbildung 3.1. Diese Bedingung ist sicherlich erfüllt, falls das elektrische Feld im Luftspalt des Kondensator verschwindet<sup>10</sup>. Die Nullfeldbedingung ist gegeben, falls die äußeren Potentiale – oder Voltapotentiale –  $\Psi$  der Materialien auf jeder Seite des Luftspaltes gleich sind (vgl. Formel (10)). Die folgende zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Potentiale ist an [Ada82] angelehnt:

**Elektrische Potentiale:** Das Voltapotential ist das Potential  $\Psi^\alpha$ , das an einer Oberfläche gerade außerhalb einer Phase ( $\alpha$ ) vorliegt. Wobei „gerade außerhalb“ bedeutet, daß eine Testladung  $q$  noch weit genug weg ist, um nicht mit einer Oberfläche, die keine Überschußladung trägt, wechselzuwirken. Gleichzeitig ist sie nah genug, so daß Einflüsse von anderen Oberflächen oder Phasengrenzen als der betrachteten vernachlässigt wer-

<sup>10</sup>Notwendig für das Verschwinden des Meßstroms ist sogar nur die Bedingung, daß das Feld entlang der Strecke, auf der das Goldnetz schwingt, verschwindet und nicht entlang der ganzen Strecke zwischen Goldnetz und Probenerdung. Dies führt zu zusätzlichen Beiträgen im Fall eines Isolators (vgl. unten).

den können. Dies ist in einem Abstand von ca.  $10 \mu\text{m}$  von der Oberfläche der Fall [Ada82].

$\Phi^\alpha$  das Galvanipotential oder das innere Potential bezeichnet das elektrische Potential innerhalb der betrachteten Phase (also entfernt von der Phasengrenze oder Oberfläche). Beim Übergang der Testladung  $q$  durch die Phasengrenze (von gerade außerhalb nach innerhalb) ist eine Arbeit  $q\chi^\alpha$  nötig, so daß gilt<sup>11</sup>:

$$\Phi^\alpha = \Psi^\alpha + \chi^\alpha$$

Bei der Benennung von  $\chi$  endet die einheitliche Nomenklatur, so spricht ADAMSON in [Ada82] vom Potentialsprung der Oberfläche. Bei BOCKRIS et al. in [Boc93] hingegen wird  $\chi$  einfach als Oberflächenpotential bezeichnet, was auf der anderen Seite in [Ada82] für die Differenz der Voltapotentiale zwischen zwei Phasen steht.

**Chemisches Potential:** Beim Übergang einer Probeladung durch die Phasengrenze wird neben der elektrischen Arbeit stets auch eine chemische Arbeit  $\mu$  verrichtet. Daher definiert man das gesamte Potential eines als Testladung  $q$  verwendeten Teilchens  $i$  in der Phase  $\alpha$  als die Summe aus elektrischem und chemischem Potential. Dieses Potential ist das elektrochemische Potential  $\bar{\mu}_i$ . Es gilt die bekannte Beziehung  $\bar{\mu}_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T,p,\Phi}$ , wobei  $G(T, p, N_i, \Phi)$  die Gibbsenergie unter Einbeziehung des elektrischen Potentials darstellt. Für den Zusammenhang zwischen den bislang eingeführten Größen gilt:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + q\Phi^\alpha = \mu_i^\alpha + q(\Psi^\alpha + \chi^\alpha) \quad (15)$$

Die elektronische Austrittsarbeit  $\phi$  ist damit gegeben durch die Gesamtpotentialdifferenz eines Elektrons innerhalb  $\bar{\mu}_e^\alpha$  und gerade außerhalb  $-e\Psi^\alpha$  der Phase:

$$\phi^\alpha = -(\bar{\mu}_e^\alpha - (-e\Psi^\alpha)) = -\mu_e^\alpha + e\chi$$

Das zusätzliche Vorzeichen ist eingefügt, um definitionsgemäß einen positiven Wert zu bekommen, falls von außen Energie zugefügt werden muß.

**Anwendung auf den Kelvinkondensator:** Die im Kelvinkondensator gegenüberliegenden Materialien (Probe und Goldreferenz) sind durch

<sup>11</sup>Es sei darauf hingewiesen, daß das Oberflächenpotential  $\chi$  nicht mit der Elektronenaffinität  $\xi$  (vgl. Abbildung 4.1) eines Halbleiters verwechselt werden darf.

den Schaltkreis miteinander verbunden, so daß die elektrochemischen Potentiale der Elektronen im Gleichgewicht sind:

$$\bar{\mu}_e^\alpha = \bar{\mu}_e^\beta \quad (16)$$

Daher gilt für die Differenz der äußeren Potentiale bei  $V_B = 0$  (vgl. Abb. 3.1) also ohne Regelung:

$$e(\Psi^\alpha - \Psi^\beta) = (\mu_e^\alpha - e\chi^\alpha) - (\mu_e^\beta - e\chi^\beta) = \phi^\beta - \phi^\alpha \quad (17)$$

In diesem Sinne ist es also zu verstehen, wenn im Zusammenhang mit der Meßgröße der Kelvinmethode neben Kontaktpotentialdifferenz oder Differenz der Oberflächenpotentiale auch von der Differenz von Austrittsarbeiten geredet wird.

Diese Begriffsbildungen gelten zunächst für reine Phasen. Im Falle der Kelvinsonden, wenn Goldreferenz und Probe aus polykristallinen Materialien bestehen, geht man davon aus, daß die erhaltene Meßgröße aus der Regelbedingung die Differenz der nach Flächenanteilen gebildete Mittelwert der äußeren Potentiale ist [Bon84, Cra70]. Dies ist in anderem Zusammenhang schon durch Gleichung (12) ausgedrückt worden.

#### 4.1.2 Potentialverläufe von Metallen und Halbleitern

Die vorangegangenen Überlegungen auf der Basis der elektrischen und chemischen Potentiale machen keine Aussage über den tatsächlichen Potentialverlauf von  $\chi$  und über die Ausdehnung der Randschicht entlang der  $\chi$  abfällt und  $\Psi$  in  $\Phi$  übergeht. Ein wesentlicher Parameter, der die Ausdehnung der Randschicht bestimmt ist die Anzahl der beweglichen Ladungsträger, die zur Verfügung stehen, um Oberflächenladungen zu kompensieren. Im folgenden werden drei wichtige Grenzfälle dargestellt – Metall, Halbleiter und Isolator – zwischen denen allerdings ein kontinuierlicher Übergang denkbar ist.

Abbildung 4.1 zeigt die bekannten modellhaften Potentialverläufe, wie sie für Metalle und Halbleiter angewendet werden sowie die zugehörigen Verläufe der Ladungsdichte (vgl. z.B. [Hen94]). Beim Metall wird die Flächenladung aus den besetzten Oberflächenzuständen im Abstand von einigen Atomdurchmessern durch die frei beweglichen Elektronen kompensiert. Es entsteht eine Dipolschicht aus Oberflächenladung und Spiegelladung:  $\chi$  fällt wie das Potential einer Dipolschicht über einen Raum

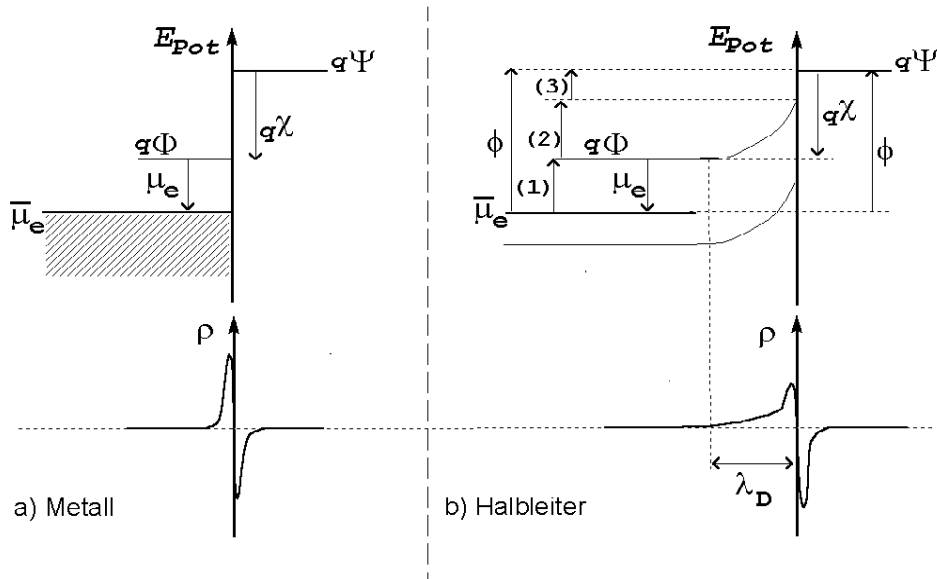


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Potentialverläufe und Ladungsverteilungen an der Phasengrenze a) eines Metalls und b) eines Halbleiters.

von wenigen Å ab. Beim Halbleiter befindet sich ein Teil der zur Kompensation nötigen Ladung in einer ausgedehnten Randschicht, der Raumladungszone. Ihre Ausdehnung, die Debye-Länge  $\lambda_D$  beträgt bis zu  $1 \mu\text{m}$  [Hen94]. Daher kann man sich im Falle des Halbleiters die Austrittsarbeit zum einen zerlegt denken in eine rein chemische Arbeit  $\mu_e$  und eine rein elektrische  $q\chi$  wie oben dargestellt. Zum anderen kann sie auch zerlegt werden in: (1) den Abstand von Leitungs- und Valenzband  $E_C - E_F$ , (2) die Bandverbiegung  $eV_s$  und (3) die Elektronenaffinität  $\xi$ :

$$\phi = (E_C - E_F) - eV_s + \xi \quad (18)$$

Beim  $\text{BaCO}_3$  handelt es sich allerdings um einen Isolator. Man kann sich jedoch den Fall eines Isolators analog zu dem eines Halbleiters vorstellen indem man eine Schichtdicke  $l \ll \lambda_D$  wählt. Dies ist im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 4.1.3 Voltpotential von Isolatoren

Die Potentialverhältnisse eines Isolators sind analog zu Abbildung 4.1.b schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Man sieht – so wie es dem Aufbau im Kelvinkondensator entspricht – die Probe, welche auf einer Metallisierung zur Erdung aufgebracht ist: Die Raumladungszone ist we-

sentlich größer als die Schichtdicke und nicht alle Oberflächenladungen können mehr kompensiert werden. Es bleibt eine Netto-Oberflächenladungsdichte  $\sigma$ , die erst in der Metallisierung kompensiert wird. Entlang der Schichtdicke  $l$  fällt das elektrostatische Potential ab und erreicht keinen konstanten Wert im Innern der Schicht, so daß ein einheitliches „Galvanipotential des Isolators“ keine sinnvolle Beschreibung der Verhältnisse darstellt. Erst im Innern der Metallisierung wird ein räumlich konstanter Wert des elektrischen Potentials erreicht.

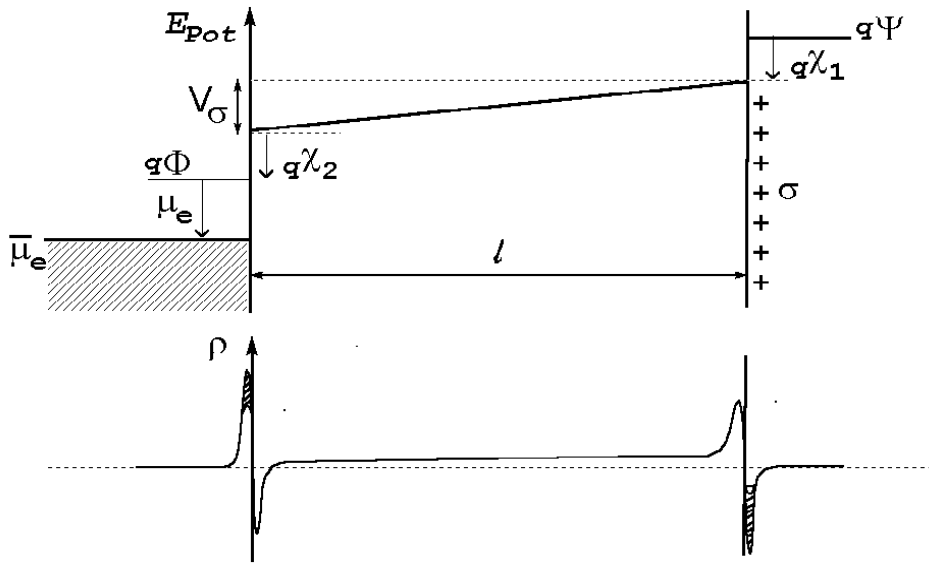


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Potentialverlaufes bei einem Isolator mit Erdung. Das Schema wird in Analogie zum Fall eines Halbleiters mit einer Schichtdicke  $l \ll \lambda_D$  entwickelt.

Die Meßgröße, die bei Anwendung der Kelvinmethode erhalten wird ist dann nicht mehr durch Gleichung (17) gegeben, sondern es wird für die elektrischen Größen:

$$\Phi^{\text{Metall}} = \Psi + \chi_1 + \chi_2 + V_\sigma$$

und für das elektrochemische Potential der Elektronen:

$$\bar{\mu}_e = \mu_e^{\text{Metall}} + q\Phi^{\text{Metall}}$$

Daher erhält man anstelle von Gleichung (17) nun als Regelgröße der Kelvinmethode:

$$\begin{aligned} e(\Psi^{\text{Isol.}} - \Psi^{\text{Ref.}}) &= (\mu_e^{\text{Metall}} - e\chi_1 - e\chi_2 - eV_\sigma) - (\mu_e^{\text{Ref.}} - e\chi^{\text{Ref.}}) \\ &= \Delta\mu - e(\chi_1 + \chi_2 - \chi^{\text{Ref.}}) - eV_\sigma \end{aligned} \quad (19)$$

Interessant sind drei Aspekte dieser Gleichung: Das chemische Potential eines Elektrons im Isolator tritt nicht auf, wohl aber die Differenz der chemischen Potentiale zwischen Referenzmetall (Goldnetz) und Erdungsmetallisierung. Dieses Ergebnis ist aus Sicht der Meßmethodik in Kapitel 3.1 auch unmittelbar ersichtlich, da letztendlich der Kondensator in diesem Fall aus Referenznetz und Probenmetallisierung besteht, zwischen denen die Messung stattfindet. Lediglich in die Grundkapazität  $C_0$  aus Gleichung (7) geht neben dem Luftspalt nun ein weiteres Material mit einer anderen Dielektrizitätskonstante ein.

Der zweite interessante Aspekt ist, daß die Meßgröße mit  $V_\sigma$  einen Anteil enthält, der zum einen von unkompensierten Oberflächenladungen und zum anderen von der Probendicke abhängt. Eine einfache Überlegung unter Zuhilfenahme der Formeln für einen Plattenkondensator führt auf:

$$V_\sigma = Q/C = \frac{Q \cdot l}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot A} = \frac{\sigma \cdot l}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (20)$$

Dies ist im wesentlichen der Beitrag, der auch aus einer detaillierteren Betrachtung folgt, wie z.B. in [Ree68].

Es sei bemerkt, daß nun in der Meßgröße zwei Potentialsprünge an Grenzflächen auftreten. *Beide können unter Einwirkung von Gasen geändert werden.* Dieser letzte Aspekt ist keine spezielle Eigenschaft von Isolatoren als Probenmaterial, sondern tritt auch z.B. bei Halbleitern auf. Dies ist dann der Fall, wenn sich zwischen Halbleiter und Metall kein ohmscher Kontakt ausbildet sondern sich die Höhe der Schottkybarriere zwischen beiden durch Gasbelegung ändert. Der Effekt einer unter Gasbeaufschlagung variablen Barrierenhöhe wird in gassensitiven Dioden als Transducer direkt als Meßeffect verwendet.

## Zusammenfassung

Die Meßgröße, die bei Verwendung der Kelvinsonde – und auch im gas-sensitiven Feldeffekttransistor (vgl. Kap. 3.1.4) – gewonnen wird ist die Differenz der äußeren Potentiale zweier Materialien. Die Meßgröße kann bei Metallen und Halbleitern als *Differenz von Austrittsarbeiten* interpretiert werden. Im Fall von Isolatoren scheint diese Interpretation jedoch falsch zu sein. Die Meßgröße besteht neben der Differenz der chemischen Potentiale von Goldreferenz und Probenerdung aus Beiträgen der Grenz-

flächen des Isolators und einem dickenabhängigen Potentialabfall über denselben.

Bei der späteren Diskussion der Messungen zum Karbonat wird in dieser Arbeit dennoch stets von der Änderung der Austrittsarbeit gesprochen. Das hat den oben erwähnten Grund, daß sich dieser Begriff bei der Verwendung von Feldeffekttransistoren in der Gassensorik eingebürgert hat. Darüber hinaus ist es eine Stärke des Feldeffekttransistors als Transducer, daß von Metallen über Halbleiter bis hin zu Isolatoren alle Materialien als Sensorschicht verwendet werden können. Bei einem einheitlichen Meßprinzip bietet es sich jedoch an, die Meßgröße einheitlich zu benennen. Deswegen wird der Begriff Austrittsarbeit einheitlich auch für isolierende Materialien wie  $\text{BaCO}_3$  verwendet werden.

## 4.2 Änderungen des Oberflächenpotentials bei Gaswechselwirkung

In diesem Abschnitt wird dargestellt, welche Modelle angewendet werden, um die Änderung des äußeren Potentials bzw. der Austrittsarbeit  $\phi$  als Funktion des Partialdruckes zu beschreiben. Dabei stellt sich die Frage, wie sich eine Reaktion mit Gasen auf die *verschiedenen Beiträge* zur Austrittsarbeit ( $\mu_e$  und  $\chi$  bzw.  $(E_C - E_F)$ ,  $eV_s$  und  $\xi$  beim Halbleiter) auswirkt.

Bei einer Gasadsorption wird als erster approximativer Schritt häufig angenommen, daß die Potentialänderung proportional mit der Gasbedeckung der sensitiven Oberfläche variiert [Lun75, Hol91, Fli96, Dol96]:

$$\Delta\phi = \text{Konst.} \cdot \theta(p_{\text{Gas}}) \quad (21)$$

Wobei  $\Delta\phi$  die Meßgröße der Kelvinmethode, d.h. hier die Änderung der Austrittsarbeit, ist und  $\theta$  die Bedeckung der Oberfläche als Funktion des Partialdruckes  $p_{\text{Gas}}$ , ausgedrückt als Anteil der Gesamtfläche in der ersten Monolage. Dabei liegt die Vorstellung einer Helmholtz-Doppelschicht zugrunde. Sie wird gebildet als Schicht physisorbierter Dipole oder indem Adsorbate über Elektronenverschiebung mit dem Adsorbens reagieren und so eine geladene Doppelschicht ausbilden.

Als typische Isotherme der Monolagenadsorption wird häufig die Langmuirisotherme verwendet. Diese Isotherme hat neben der Einfachheit ver-

schiedene pragmatische Vorteile: Zum Ersten liegt ihr die einfache Raten-gleichung der Einzelreaktionen von Gasteilchen mit der Oberfläche zu-grunde. Daher liefert sie neben der Gleichgewichtsisotherme auch ein In-strumentarium um Reaktionszeiten zu diskutieren (z.B. in [Fli96]). Zwei-tens kann die Isotherme – bei Herleitung aus einer Zustandssumme – ein-fach auf komplexere Probleme erweitert werden, wie z.B. den Einbau einer Adsorbatwechselwirkung, die Beschreibung von heterogenen Oberflächen durch ein Spektrum von Adsorptionsenergien und die Ankopplung der Adsorbatenergien an die Bandstruktur eines Halbleiters, welche auf die Wolkensteinisothermen führt. Durch diese Erweiterungen lassen sich die folgenden Hauptkritikpunkte an einer Approximation gemäß Gleichung (21) ansatzweise behandeln:

- Die Adsorption ändert die Potentiale an der Oberfläche und die Bedeckung muß selbst eine Funktion der Oberflächenpotentiale sein:  $\theta = \theta(p_{\text{Gas}}, \Delta\phi)$ .
- Die verwendeten sensitiven Materialien sind polykristallin und die Austrittsarbeit muß gemäß Gleichung 12 „patch“-weise berechnet werden.
- Bei der Adsorption dürfen die Bindungselektronen der Adsorbate nicht separat von der Bandstruktur des Adsorbens behandelt werden. Nur eine Einbeziehung der Bandstruktur erlaubt die Unter-scheidung von den Beiträgen zur Elektronenaffinität und zur Band-verbiegung.

Diese Aspekte, die sich auf die Auswertbarkeit von Kelvinmessungen auf der Basis von Adsorptionisothermen gemäß Gleichung (21) befassen, werden im ersten Teilabschnitt des Kapitels diskutiert. Dabei wird auf eine Darstellung der Adsorptionsprozesse und Bindungsverhältnisse auf ato-marem Niveau verzichtet. Diese kann z.B. in den einleitenden Kapiteln von [Cla70] und [Rud92] gefunden werden.

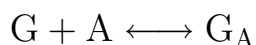
Der zweite Teilabschnitt behandelt den Fall einer Oberfläche, die außer dem Zielgas mit anderen Adsorbaten, vor allem mit Feuchte belegt ist. Dieser Fall erscheint wichtig, da die in dieser Arbeit untersuchten Gasre-aktionen am Bariumkarbonat nicht an reinen Oberflächen sondern nur in einem voradsorbierten Feuchtefilm stattfinden.

Im dritten Teilabschnitt wird der Fall dargestellt, daß die Gasreaktion nicht auf die Oberfläche des Adsorbens beschränkt ist. Dabei reagieren

Gasmoleküle oder Komponenten der Moleküle mit dem Volumen des sensitiven Materials. Das Lösen und Diffundieren von Gasmolekülen im Bulk ist z.B. bei Polymeren als sensitive Schicht für Lösungsmittel der Fall. Eine empirisch–theoretische Behandlung dieses Prozesses für Halbleiter läuft analog dem Grundgedanken der Wolkensteinisotherme, wobei die Moleküle im Bulk als Donatoren oder Akzeptoren wirken. Bei Verwendung von Festelektrolyten als sensitive Schicht führt die Beschreibung der Reaktion des Gases mit dem Volumen auf eine Nernstgleichung für die gemessene Austrittsarbeitendifferenz. Die Beschreibung der Polymere als auch der Festelektrolyten haben gemeinsam, daß sie auf eine logarithmische Abhängigkeit der Austrittsarbeit vom Partialdruck führen, die auch in Experimenten an diesen Materialsystemen bestätigt wurden.

#### 4.2.1 Gasreaktionen an der Oberfläche

Im Modell nach Langmuir kann die Adsorption als chemische Reaktion verstanden werden, wo ein Gasteilchen G mit einem Adsorptionsplatz A eine Verbindung eingeht:



Die formale Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diesen Prozeß führt auf die Langmuirisotherme:

$$\theta_L = \frac{kp_G}{1 + kp_G} \quad (22)$$

Dabei ist  $\theta = [G_A]/([A] + [G_A])$  die Bedeckung,  $k$  eine Gleichgewichtskonstante und  $p_G$  der Partialdruck des Gases. Hierbei muß folgende Annahme gemacht werden: Die Teilchen in der Gasphase und in der adsorbierten Phase wechselwirken nicht untereinander. In der Gasphase heißt das im allgemeinen, daß der Partialdruck hinreichend klein ist. Auf der Oberfläche jedoch wird diese Annahme nicht gemacht, da die Gleichung bis  $\theta = 1$  verwendet wird. Hier muß gelten, daß die Adsorptionsenergie groß ist gegenüber der Wechselwirkungsenergie.

**Ratengleichung:** Dem Massenwirkungsgesetz kann man das Gleichgewicht der Ad- und Desorption zu Grunde legen. Die Adsorption und Desorption als Hin- und Rückreaktion sind durch folgende Reaktionsge-

schwindigkeiten bestimmt:

$$v_{ad} = k_{ad}p_G(1 - \theta) \quad \text{und} \quad v_{de} = k_{de}\theta$$

Sei

$$1/\tau := k_{ad}p_G + k_{de} \quad \text{und} \quad k := \frac{k_{ad}}{k_{de}}, \quad (23)$$

so folgt für die Differentialgleichung für die Kinetik dieses Prozesses und deren Lösung:

$$\tau\dot{\theta} + \theta - \theta_L = 0 \quad \implies \quad \theta - \theta_L = Ae^{-\frac{t}{\tau}} \quad (24)$$

wobei  $\theta_L = kp_G/(1 + kp_G)$  den Gleichgewichtswert gemäß Gleichung (22) darstellt und  $A$  eine Integrationskonstante ist. Die Reaktionszeit  $\tau$  und die Gleichgewichtskonstante  $k$  sind durch (23) mit den kinetischen Konstanten  $k_{de}$  und  $k_{ad}$  verknüpft.

**Verwendung des Modells:** Verwendet man Gleichung (21) zusammen mit der Langmuirisotherme gilt, daß die Ansprechzeit alleine von der Endkonzentration des Zielgases abhängt, so daß z.B. die  $t_{90}$  Zeit beim MAK-Wert tatsächlich eine charakteristische Größe der Reaktion ist. Bei Anwendung der Langmuirisothermen zur Beschreibung der Meßergebnisse wird allerdings selten die Konsistenz zwischen den Konstanten der Kinetik und des Gleichgewichtes gemäß Gleichung (23) getestet. Jedoch wird die Gleichung eingesetzt, um die reine Gasadsorption von Diffusionsphänomenen (vgl. [Top92, Fli96]), oder anderen Prozessen wie Dissoziation zu unterscheiden (vgl. [Cas86, Fli96]). Dabei kommen auch modifizierte Langmuirisothermen zum Einsatz, um Oberflächenreaktionen zu beschreiben (z.B.  $\theta'_L = k(p_1/p_2)^m/(1 + k(p_1/p_2)^m)$  in [Lun75]).

**Zustandssumme:** Der Beziehung für das Gleichgewicht liegt folgende kanonische bzw. großkanonische Zustandssumme zu Grunde (vgl. Einführung in [Jay57] und z.B. [Rud92]):

$$Z_K = \frac{1}{N!(N_0 - N)!} z_{G_A}^N \quad \text{bzw.} \quad Z_{GK} = \frac{1}{N_0!} (1 + z_{G_A} \varsigma)^{N_0}$$

Wobei  $N$  die Anzahl der adsorbierten Gasmoleküle ist,  $N_0$  die Anzahl der Adsorptionsplätze,  $z_{G_A}$  die Einteilchenzustandssumme des adsorbierten Moleküls und  $\varsigma = \exp(\mu_G/k_B T)$  die Fugazität ist.  $k_B$  bezeichnet die Boltzmannkonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Besonders anschaulich ist die großkanonische Zustandssumme, da nur über zwei einfache

Zustände – einen besetzten und einen unbesetzten – summiert wird. Damit folgt die Langmuirisotherme z.B. aus der Ableitung von  $\ln Z_{GK}$  nach dem chemischen Potential mit  $\theta_L = N/N_0$ :

$$\theta_L = \frac{\varsigma z_{G_A}}{1 + \varsigma z_{G_A}} \quad \Leftrightarrow \quad \varsigma z_{G_A} = \frac{\theta_L}{1 - \theta_L}$$

Die Kopplung an die Gasphase geschieht über die Gleichheit der chemischen Potentiale in Gas- und adsorbierter Phase. Im Gas gilt:

$$\varsigma = \frac{pV_0}{k_b T z_G^i} \quad \text{mit} \quad V_0 = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_b T}}^3 \quad (25)$$

wobei  $z_G^i$  die inneren Freiheitsgrade der Teilchen in der Gasphase darstellen und  $m$  deren Masse ist. Im Vergleich mit der Langmuirisotherme oben gilt:  $z_{G_A} \varsigma = k p_G$ .

**Adsorbatwechselwirkung:** Um den Einfluß einer Adsorbatwechselwirkung zu behandeln, wird – in „mean field“ Näherung – die Wechselwirkungsenergie  $w$  eines Teilchens mit dem mittleren Feld der anderen berechnet und sie als zusätzlicher Faktor in die  $Z_{GK}$  eingebaut<sup>12</sup>:

$$Z_{GK} = \frac{1}{N_0!} (1 + z_{G_A} \varsigma e^{\frac{-w}{k_B T}})^{N_0}$$

Dabei hängt die mittlere Wechselwirkungsenergie  $w$  selbst noch von  $\theta$  ab. Unter Verwendung des assoziierten Dipolmomentes von Wasser mit  $D \approx 1,87 \text{ D}^{13}$  kann man abschätzen: Bestehe die erste Monolage aus ausgerichteten Dipolen und sei  $a = 5 \text{ \AA}$  die Größe eines Adsorptionsplatzes (d.h. eine Fläche von  $A \approx 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ ), dann ist die mittlere Dipolflächendichte gegeben durch  $\theta D/A$ . Die gesamte Wechselwirkungsenergie wird dann durch Integration der Dipol–Dipol Wechselwirkung eines Teilchens (im Ursprung) und aller anderen Teilchen ab dem Abstand  $a$  erhalten:<sup>14</sup>

$$w = \frac{D^2}{2\epsilon_r \epsilon_0 a^3} \theta.$$

<sup>12</sup>Ohne die Näherung des mittleren Feldes kann die exakte Lösung mit der kanonischen Zustandssumme in Analogie zum zweidimensionalen Isingmodell erhalten werden (vgl. z.B. [Cla70])

<sup>13</sup>Ein Debye entspricht  $D = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$

<sup>14</sup>Dabei wurde im Kontinuumslimit die Wechselwirkung des Dipols  $D$  mit der Dipol-

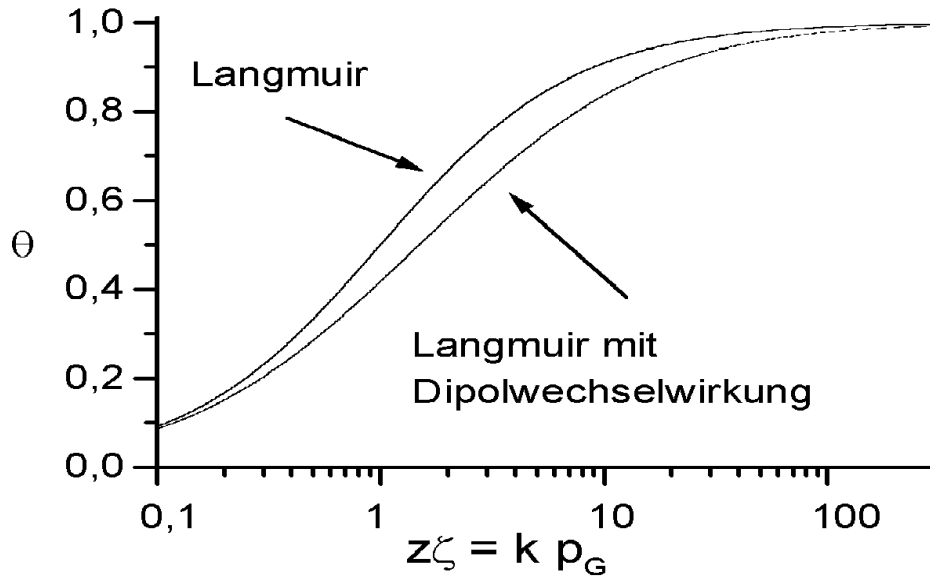


Abbildung 4.3: Vergleich der Langmuirisothermen mit und ohne Dipolwechselwirkung der Adsorbate bei Raumtemperatur im Bereich des größten Anstiegs zwischen  $\theta = 0,1$  und  $0,9$ .

Mit einem  $\varepsilon_r \approx 10$  der Oberfläche ergibt sich als Maximalwert bei  $\theta = 1$  ein Wert von  $w \approx 10$  meV, welcher bei Raumtemperatur mit  $k_B T = 25$  meV zu vergleichen ist<sup>15</sup>. Die (implizite) Isotherme ist damit:

$$\ln(\zeta z_{G_A}) = \ln \frac{\theta}{1 - \theta} + \frac{D^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0 a^3 k_b T} \theta = \ln \frac{\theta}{1 - \theta} + 0,8\theta$$

Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf der reinen Langmuirisothermen und der Isothermen mit Dipolwechselwirkung für den obigen Parametersatz. Da selbst bei Raumtemperatur und für relativ große Dipolmomente, wie das von Wasser, die Wechselwirkungsenergie immer noch kleiner ist als die thermische Energie, hat der Effekt nur einen geringen Einfluß auf die Isotherme. Die durch typische Dipolmomente hervorgerufene Abstoßungsenergie von  $w = 10$  meV ist zu gering im Vergleich zu typischen Bindungsenergien von  $0,1$  eV und größer, als daß hierdurch die Isotherme bei typischen maximalen Belegungsdichten verändert würde. Gleichung (21)

flächendichte  $\theta D/a^2$  aufintegriert:

$$w = \int_0^{2\pi} \int_a^\infty \frac{D^2 \theta}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 a^2 r^3} r d\phi dr$$

<sup>15</sup>Für die Zahlenwerte der Abschätzung vgl. Angaben in [Gei96]

ist daher bei Dipol–Dipol Wechselwirkungen im Adsorbat hinreichend genau, da sich die Belegungsdichte durch diese Wechselwirkung selbst bei Raumtemperatur nur wenig ändert.

**Wolkensteinisotherme [Vol63]:** Die adsorbierten Teilchen erzeugen im Bild der Bandstruktur des Halbleiters Oberflächenzustände. Ganz ähnlich wie Fehl- oder Zwischengitterstellen in der Defektchemie eines Metalloxyds können diese neutral sein oder ionisiert werden, d.h. als Donator wirken und ein Elektron abgeben oder als Akzeptor ein Elektron aufnehmen. In diesem Modell wird der Zustand eines nicht ionisierten Oberflächenniveaus *schwach chemisorbiert* und eines ionisierten Oberflächenniveaus *stark chemisorbiert* genannt. Formal wird dabei die Einteilchen–Zustandssumme  $z_{G_A}$ , die oben in  $Z_{GK}$  alle Zustände der ununterscheidbaren adsorbierten Moleküle subsummiert, nun in zwei unterscheidbare Adsorptionsarten aufgesplittet. Für den Akzeptorfall ist:

$$z_{G_A,W} = z'_{G_A} \left( 2e^{\frac{E_F - E^0}{k_b T}} + e^{\frac{2E_F - E^-}{k_b T}} \right) = z''_{G_A} \left( 2 + e^{\frac{E_F - E_S}{k_b T}} \right)$$

Der erste Term beschreibt das (zweifach degenerierte,) einfach besetzte Niveau der schwachen Adsorption und der zweite Term das doppelt besetzte „ionisierte“ Niveau der starken Adsorption. Dabei ist  $E_S = E^- - E^0$  mit  $E^0$  und  $E^1$  den assoziierten Energieniveaus des schwach und stark chemisorbierten Zustands relativ zum Fermienergielevel  $E_F$ .  $E_F - E_S$  ist der Energiegewinn beim Übergang vom schwach in den stark gebundenen Zustand. GEISTLINGER schreibt die resultierende Isotherme in derselben funktionalen Form wie die Langmuirisotherme [Gei93, Gei96, Gei96]. In diesen Referenzen kann auch eine detailliertere Diskussion gefunden werden:

$$\theta_W = \frac{\zeta z_{G_A,W}}{1 + \zeta z_{G_A,W}} = \theta_0 + \theta_-$$

wo für die Bedeckungen mit schwach und stark adsorbierten Teilchen  $\theta_0$  und  $\theta_-$  gilt:

$$\theta_0 = \frac{\theta_W}{\frac{1}{2} e^{\frac{E_F - E_S}{k_b T}} + 1} \quad \text{und} \quad \theta_- = \frac{\theta_W}{2 e^{\frac{E_S - E_F}{k_b T}} + 1}$$

Wesentlich ist, daß die beiden Adsorptionszustände mit den beiden Beiträgen  $eV_s$  – der Bandverbiegung – und  $\xi$  – der Elektronenaffinität – assoziiert werden können. *Nur der stark adsorbierte Zustand trägt durch*

das Einfangen von Leitungselektronen zur Überschußladung an der Oberfläche und damit zu Bandverbiegung bei. Die Elektronenaffinität  $\xi$  ändert sich hingegen sowohl durch Beiträge aus  $\theta_-$  als auch aus  $\theta_0$ .

**Heterogene Oberflächen:** Empirisch ermittelte Isothermen wie z.B. die Freundlichisotherme  $\theta_F(p) = A \cdot p^q$  oder die Tempkin–Isotherme  $\theta_T(p) = A \ln(B \cdot p)$  sind funktional verschieden von den theoretischen Isothermen wie z.B. der Langmuirisothermen. Dies kann, wie in [Rud92] beschrieben, darauf zurückgeführt werden, daß auf realen Oberflächen die Adsorptionsplätze unterscheidbar sind. Stellt man sich z.B. die heterogene Oberfläche aus verschiedenen Teilflächen zusammengesetzt vor, so wird die Gesamtisotherme  $\theta_\Sigma$  gebildet aus den verschiedenen Flächenbeiträgen der Einzelisothermen  $\theta_i$ :

$$\theta_\Sigma(p) = \sum_i \theta(p)_i f_i \quad (26)$$

Wobei  $f_i$  der Flächenanteil der Teilfläche  $i$  ist. Im Falle, das sich die einzelnen Basisisothermen  $\theta_i$  im wesentlichen nur durch den Parameter der Adsorptionenergie  $\epsilon$  unterscheiden, so gilt im kontinuierlichen Limes [Rud92] für die empirische Isotherme:

$$\theta_\Sigma(p) = \int \theta(p, \epsilon) \chi(\epsilon) d\epsilon$$

Auf der Basis dieser Gleichung ist es möglich, die empirisch ermittelten Isothermen auf z.B. die Langmuirisotherme zurückzuführen, indem eine geeignete Funktion  $\chi(\epsilon)$  bestimmt wird. Verfahren dazu sind in [Rud92] beschrieben. Diese Verfahren sind allerdings nicht eindeutig und führen für *verschiedene* Paare  $\chi(\epsilon)$  und  $\theta(p, \epsilon)$  zu *derselben* empirischen Isotherme. *Auf heterogenen Oberflächen ist also prinzipiell zunächst kein Rückschluß von einer gemessenen auf eine Basisisotherme möglich.*

Diese Problematik betrifft die Austrittsarbemessungen mit der Kelvinmethode in zusätzlichem Maße: Wird für die Meßgröße der Austrittsarbeit auf heterogenen Oberflächen Gleichung (12) zu Grunde gelegt, so gilt Gleichung (21) oder eine andere Beziehung  $\Delta\phi = F(\theta)$  sinnvollerweise nur noch für die Basisisothermen:

$$\Delta\phi = \sum_i \Delta\phi_i f_i = \sum_i F_i(\theta_i(p)) f_i$$

Selbst in dem Fall, daß alle  $F_i$  gleich sind gilt allgemein nicht mehr, daß die empirische „Isotherme“  $\theta_{\Delta\Phi} := F^{-1}(\Delta\Phi)$ , die auf der Basis einer Kelvinmessung ermittelt wird, dieselbe ist, wie die, die der empirischen Isotherme nach Gleichung (26) entspricht:

$$\theta_{\Delta\Phi} := F^{-1}(\Delta\Phi) \neq \theta_{\Sigma}(p) = \sum_i \theta(p)_i f_i$$

#### 4.2.2 Adsorption bei vorbelegten Oberflächen

Bislang wurden Effekte betrachtet, bei denen ein einziges Zielgas mit der Oberfläche der sensitiven Schicht wechselwirken kann. Das zentrale Interesse dieser Arbeit sind jedoch Untersuchungen bei Raumtemperatur bzw. im moderat beheizten Regime bis 100°C. In diesem Temperaturbereich ist mit einer Vorbelegung der Oberfläche insbesondere mit Feuchte zu rechnen, wie sie für BaCO<sub>3</sub> nachgewiesen wurde (vgl. Kap.4). Es stellt sich daher die Frage, welchen Einfluß eine solche Vorbelegung auf die Potentialverhältnisse der Oberfläche hat, und wie sie die Adsorption auf der Oberfläche beeinflusst. Es werden zwei extreme Fälle betrachtet: Zum einen können zwei Gase gleich gut auf der Oberfläche adsorbieren und evtl. dort reagieren – dies ist eine Erweiterung des Langmuirfalles auf mehrere Gase. Zum anderen kann eine Spezies eine stärkere Adsorption zeigen als eine andere. Dies ist der Fall wenn ein Gas (z.B. Feuchte) in den typischen anwendungsrelevanten Situationen die Oberfläche mit mehreren Monolagen vorbelegt, so daß andere Gase zunächst mit dieser Vorbelegung wechselwirken müssen, um zur eigentlichen Oberfläche vorzudringen.

**Coadsorption und Oberflächenreaktion:** Schon bei zwei adsorbierenden Spezies gibt es eine Fülle von Möglichkeiten, die analog zur Langmuiradsorption behandelt werden können. Um Schwierigkeiten, die sich aus Gleichung (21) ergeben, darzulegen, werden zwei sehr einfache Beispiele dargestellt.

Der einfachste Fall ist der, daß beide Gase um die gleichartigen Adsorptionplätzen konkurrieren (konkurrierende Adsorption):



Als Ratengleichung gilt:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_{ad,1}p_{G_1}(1 - \theta) - k_{de,1}\theta_1 \quad \text{und} \quad \frac{d\theta_2}{dt} = k_{ad,2}p_{G_2}(1 - \theta) - k_{de,2}\theta_2$$

Die Bedeckungen  $\theta_i$  bezeichnen die Belegungen mit dem Gas  $G_i$  und  $\theta = \theta_1 + \theta_2$ . Die  $k_{ad,i}$  und  $k_{de,i}$  sind Konstanten der Adsorption und Desorption und  $p_{G_i}$  ist der Partialdruck des Gases  $i$ .

Ein anderer Fall ist z.B. der, daß ein Gas auf einem Adsorptionsplatz, der mit einem anderen Adsorbat vorbelegt ist, adsorbieren kann (z.B. Ammoniak auf OH-Gruppen wie in [Tak80]). Diese Möglichkeit wird im einfachsten Fall wie folgt formuliert und hier als Ad-Adsorption bezeichnet:



Als Ratengleichung gilt:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_{ad,1}p_{G_1}(1 - \theta) - k_{de,1}\theta_1 \quad \text{und} \quad \frac{d\theta_2}{dt} = k_{ad,2}p_{G_2}(\theta_1) - k_{de,2}\theta_2$$

$\theta_2$  ist hier die Bedeckung mit  $G_2G_1A$ , ansonsten sind die Bezeichnungen analog zu oben.

Solche einfachen Fälle können, wie im Fall der Langmuiradsorption, auf die Form eines linearen Differentialgleichungssystems gebracht werden:

$$\dot{\vec{\theta}} + A \cdot (\vec{\theta} - \vec{\bar{\theta}}) = 0$$

Wobei  $\vec{\theta}$  die beiden Bedeckungen und  $\vec{\bar{\theta}}$  die Gleichgewichtsbedeckung kennzeichnet.  $A$  ist eine Matrix aus den kinetischen Reaktionskonstanten. Die charakteristischen Adsorptionszeiten aus dem Ansatz  $\vec{\theta} - \vec{\bar{\theta}} \sim e^{-t/\tau}$  ergeben sich als die Wurzeln des charakteristischen Polynoms dieses Gleichungssystems:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\text{sp}(A)}{2} \pm \sqrt{\frac{\text{sp}(A)^2}{4} - \det(A)} \quad (28)$$

Es geht hier nicht darum, Einzelfälle solcher Modelle zu charakterisieren. Es sei lediglich auf eine weitere Schwierigkeit im Zusammenhang mit der Interpretation von Austrittsarbeitsmessungen hingewiesen. Im einfachsten Fall gilt wieder Formel (21) und die Potentialdifferenz ist gegeben durch:

$$\Delta\Phi = K_1\theta_1 + K_2\theta_2 \quad (29)$$

Die Verknüpfung der beiden Belegungen zu einer Meßgröße in dieser oder anderer Form führt dazu, daß z.B. nicht mehr unterschieden werden kann, inwieweit eine Austrittsarbetsänderung auf der Adsorption eines Gases beruht oder aber auf der Verdrängung eines anderen, das die Oberfläche bereits vorbelegt. Jedoch können die Gase im Fall der konkurrierenden Adsorption noch separat voneinander untersucht werden, da keine Wechselwirkung besteht. Im Fall der Ad-Adsorption ist auch dies nicht mehr möglich, da das zweite Gas nur bei Anwesenheit des ersten reagieren wird. Diese typische Charakteristik der Ad-Adsorption, daß die Reaktion eines Gases die Anwesenheit eines anderen voraussetzt, wurde als ein wesentliches experimentelles Ergebnis der  $\text{CO}_2$ -Adsorption auf  $\text{BaCO}_3$  gefunden (vgl. Kap. 6).

**Multilayer Vorbelegung:** Die folgende Diskussion ist aus [Boc70, Boc93, Ada82] entnommen und gilt zunächst für die Verhältnisse von Elektroden in wässriger Lösung. Das Modell wird hier analog auf eine feuchtebelegte Oberfläche angewendet.

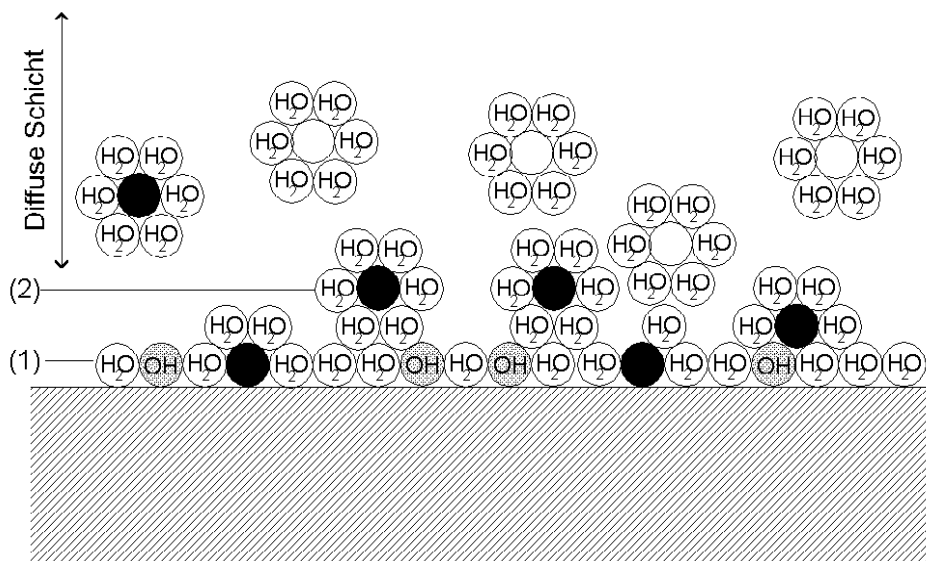


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Ionenverteilungen an einer Grenze zu einer wässrigen Lösung. (1) und (2) bezeichnen die Ausdehnungen der ersten und zweiten Helmholtzschicht. Abweichungen der Gleichgewichtionenverteilung tragen zur Diffusionsrandschicht bei.

Betrachtet man eine Oberfläche, die mit einem Feuchtfilm aus vielen Monolagen bedeckt ist, so können Gase mit diesem reagieren. Die Lösung von Ammoniak im Feuchtfilm führt z.B. zu  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen. Analog bilden sich mit  $\text{CO}_2$   $\text{HCO}_3^-$ -Ionen und  $\text{H}^+$ -Ionen. Genauso können,

falls die Oberfläche eine endliche Löslichkeit aufweist, Ionen aus der festen Phase in Lösung gehen bis ihr Löslichkeitsprodukt erreicht ist. In der Regel wird das Oberflächenwasser also Ionen enthalten. Diese sind nicht gleichmäßig über die Lösung verteilt, sondern können in Richtung der Oberflächennormalen eine Ladungs- und Dipolverteilung ausbilden, die zum Potential außerhalb der Oberfläche beiträgt. Die Struktur dieser Ladungsverteilung wird allgemein in Form einer doppelten Helmholtzschicht – der Sternschicht – und einer diffusen Schicht beschrieben. Die erste Helmholtzschicht besteht dabei aus direkt an der Oberfläche adsorbiertem Wasser und Ionen. Die zweite Helmholtzschicht besteht aus hydratisiert adsorbierten Ionen. Die diffuse Schicht besteht aus Ionen, die zwar nicht adsorbiert sind, deren Konzentration aber gegenüber der Neutralitätsbedingung in der freien Lösung abweicht.

Abbildung 4.4 zeigt schematisch diese Schichtung an der Oberfläche. Dabei hängt es im wesentlichen von der Bilanz der Adsorptionsenergie und der Hydratisierungsenergie der Ionen ab, ob sie bevorzugt in der ersten oder zweiten Helmholtzschicht adsorbieren [Boc70]. Der Adsorptionsprozeß von gelösten Molekülen oder Ionen aus der Lösung kann formal mit denselben Konzepten wie bei der Adsorption aus der Gasphase beschrieben werden. D.h. auch hier kann z.B. die Langmuirisotherme angesetzt werden. Die oben dargelegten Probleme der Interpretierbarkeit (heterogene Oberflächen, Coadsorption) treten dann gleichermaßen auf.

Allerdings hat die Belegung der Oberfläche mit den Dipolen des Wassers in der ersten Helmholtzschicht einen *wesentlichen Einfluß auf die energetischen Verhältnisse* an der Oberfläche. Gibt es keine Vorzugsrichtung der adsorbierten Dipole auf der Oberfläche, so verschwindet die Dipolflächendichte im (räumlichen und zeitlichen) Mittel. Jedoch sind lokal auch andere Konfigurationen der adsorbierten Dipole denkbar, und somit eine nicht verschwindende Dipoldichte an der Oberfläche. Die Extremfälle sind die, bei denen entweder alle Dipole zur Oberfläche hin ( $\sigma^-$ ) oder von ihr weg ( $\sigma^+$ ) orientiert sind. Rechnet man wieder mit der Größe des Adsorptionsplatzes von  $2,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  einem Dipolmoment von 1,87 D und einer relativen Dielektrizität von  $\epsilon_r = 5,9$  für die ausgerichtete Wasserschicht<sup>16</sup>, so ergibt sich ein Beitrag zur Elektronenaffinität der Oberfläche

<sup>16</sup>Der Wert entspricht der relativen Dielektrizität des Wassers bei hohen Frequenzen ab ca.  $10^7 \text{ Hz}$ , da auch hier die Wassermoleküle nur noch mit ihrer intramolekularen Polarisierbarkeit beitragen, ohne sich im Feld auszurichten (vgl. [Boc93]).

von:

$$\Delta\xi = \frac{\sigma^\pm}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = \pm 0,5 \text{ V}$$

D.h. die Elektronenaffinität der Oberfläche kann bis zu  $\pm 0,5$  eV durch fluktuierende Dipole schwanken. Um diesen Betrag schwankt dann auch die Position des Oberflächenniveaus eines adsorbierten Moleküls im Bandschema des Adsorbens.

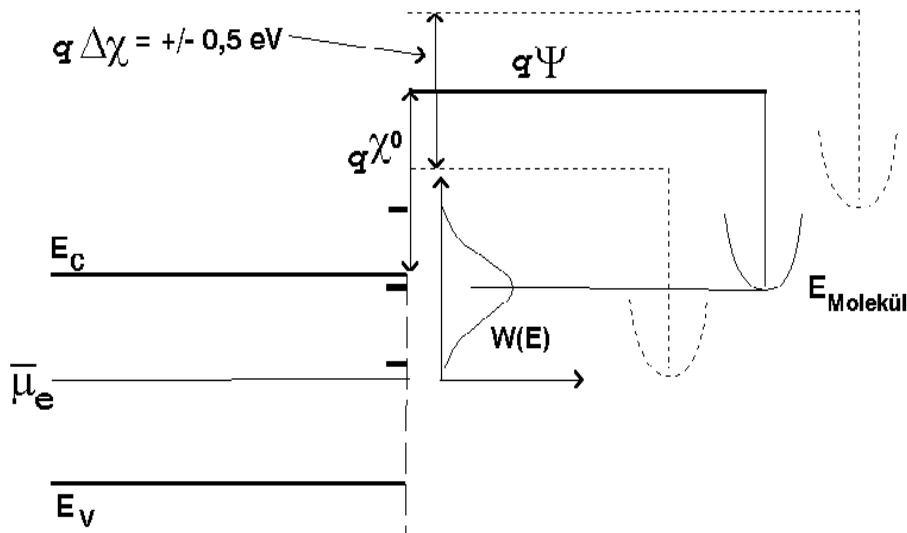


Abbildung 4.5: Begünstigter Elektronenübertrag zum Oberflächenniveau eines adsorbierten Moleküls: Die Molekülniveaus und die assoziierten Oberflächenniveaus der Bindungselektronen des adsorbierenden Teilchens  $E_{\text{Molekül}}$  haben vom äußeren Potential des Halbleiters, in dem sich die Moleküle bewegen, einen festen energetischen Abstand. Durch fluktuierende Dipole an der Oberfläche ändert sich das Oberflächenpotential  $\chi$ . Das äußere Potential  $\Psi$  wird dadurch relativ zum Fermi-niveau des Halbleiters um den gleichen Betrag verschoben und damit auch die Lage der Oberflächenniveaus des Adsorbates.

Abbildung 4.5 zeigt die energetischen Verhältnisse im Flachbandfall eines Halbleiters für ein oxidierendes Gas. Dabei wurde vereinfachend davon ausgegangen, daß das assoziierte Oberflächenniveau des adsorbierten Moleküls in etwa denselben Abstand relativ zum äußeren Potential des Adsorbens hat wie das Molekülniveau  $E_{\text{Molekül}}$  der Bindungselektronen aus dem es sich ableitet. Durch die Fluktuation der Elektronenaffinität  $\xi$ , welche im Flachbandfall mit dem dargestellten Oberflächenpotential identisch ist, ergeben sich *verschiedene Lagen des Oberflächenniveaus des Adsorbates im Bänderschema des Adsorbens*. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der verschiedenen Konfigurationen der Oberflächendipole resultiert in einer Verteilung  $W(E)$  der energetischen Lage des Oberflächenniveaus.

Diese Tatsache wird als der „fluctuating energy level“-Mechanismus des Ladungsübertrages bezeichnet, denn falls das Niveau in die Nähe des Fermi-niveaus „fluktuiert“ ist dort der Elektroneneinfang durch das Niveau wahrscheinlicher als an der Gleichgewichtsposition (in der Abbildung direkt unter der Leitungsbandkante). In diesem Sinne begünstigen die fluktuierenden Dipole den Elektronenübertrag zu den assoziierten Niveaus der Adsorbate und damit die Chemisorption. Dieser Mechanismus ist bei MORRISON in [Mor77] detailliert beschrieben.

**Zusammenfassung:** Ein Effekt des Wasserfilms ist, daß Gase hydrolysiert werden können und in hydratisierter Form oder ohne Beteiligung der Hydrathülle mit der Oberfläche reagieren können. Aus der Adsorption resultierende Überschußladungen sind dann nicht auf die erste Monolage beschränkt, sondern es kommt zu einer Ladungsverteilung auch in höheren Lagen. Unklar ist aber, ob sich eine diffuse Randschicht im Oberflächenadsorbat ausbildet, wenn nur wenige Monolagen Wasser zur Verfügung stehen.

Zum zweiten beeinflussen die voradsorbierten Dipole die Elektronenaffinität bzw. das Oberflächenpotential des Adsorbens. Durch den „fluctuating energy level“-Mechanismus können sie den Elektronenübertrag zu Oberflächenniveaus anderer Adsorbate beschleunigen und dadurch die Chemisorption katalysieren.

Daneben ist jedoch für die Gasreaktionen ein weiterer Punkt zu beachten: Gase lösen sich im Oberflächenwasser. Genauso kann aber auch der Festkörper selbst in Lösung gehen. Ionen aus dem Festkörper und aus dem Gas können dann im Oberflächenwasser reagieren. In diesem Sinne kann das Wasser an der Oberfläche eine Kopplung der chemischen Potentiale zwischen dem Zielgas und einer Spezies im Volumen der sensitiven Schicht darstellen. Die drei Reaktionsgleichungen, die zu dieser Kopplung führen, sind:

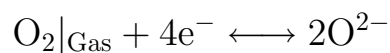
- die Lösungsreaktionen des Gases
- die Lösungsreaktionen des Festkörpers
- eine Reaktion im Oberflächenwasser

Dieser Fall stellt einen Grenzfall dar zwischen der reinen Adsorption als Oberflächenprozeß und der Gaswechselwirkung mit dem Volumen der sensitiven Schicht, welcher im nächsten Unterkapitel beschrieben wird.

### 4.2.3 Gaswechselwirkungen mit dem Bulk

Im vorangegangenen Abschnitt stellte die Grenzfläche der sensitiven Schicht zur Gasphase eine Barriere für die Gasmoleküle dar. Nur Elektronen wurden mit dem Festkörper ausgetauscht. In diesem Abschnitt wird der Fall betrachtet, daß das Gas selbst, Fragmente oder Reaktionsprodukte in das Volumen der sensitiven Schicht eindringen können. Damit ist *nicht gemeint*, daß das Gas durch Poren eines polykristallinen Materials diffundieren kann, sondern daß wirklich ein Materialaustausch zwischen Korninnerem und Gasatmosphäre stattfindet. Im folgenden wird bei keramischen Materialien vorausgesetzt, daß eine Porendiffusion ohnehin stattfinden kann.

**Festelektrolyten als sensitive Schicht:** Potentiometrische Gassensoren auf Festelektrolytbasis sind bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben worden. Diese Materialklasse findet auch als sensitive Schicht in Feldeffekttransistoren Einsatz (z.B. [Cho93, Miy88, Cho91]). Dabei findet an einem Elektrodenkontakt entweder durch Gasreaktion mit dem Elektrolyten (Typ I und II) selbst oder mit einer sensitiven Oberflächenmodifizierung (Typ III) eine Ladungstrennung statt. Diese Trennungsreaktion ist getrieben durch das chemische Potential des Gases, das mit dem Elektrolyten wechselwirkt. Bei dem bekannten Yttrium stabilisierten Zirkonoxid (YSZ) gilt z.B.:



Das entspricht der Relation der elektrochemischen und chemischen Potentiale:

$$\bar{\mu}_{\text{O}_2} + 4\bar{\mu}_{\text{e}^-} = 2\bar{\mu}_{\text{O}^{2-}} \quad (30)$$

Im Festelektrolyt stellen die Elektronen keine beweglichen Ladungsträger dar. Die Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichtes geschieht im Elektrolyten über die entsprechenden beweglichen Ionen – man spricht hier auch von den *potentialbestimmenden Ionen*<sup>17</sup>. Aufgrund der Gleichgewichtsbedingung,  $\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$ , die für alle Spezies  $i$  in zwei Phasen  $\alpha$  und

<sup>17</sup>Es sei bemerkt, daß im Falle von YSZ nicht etwa die  $\text{O}^{2-}$  die beweglichen Ladungsträger im Festelektrolyt sind, wie es obige Gleichung impliziert sondern zweifach ionisierte Sauerstoffleerstellen  $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ .

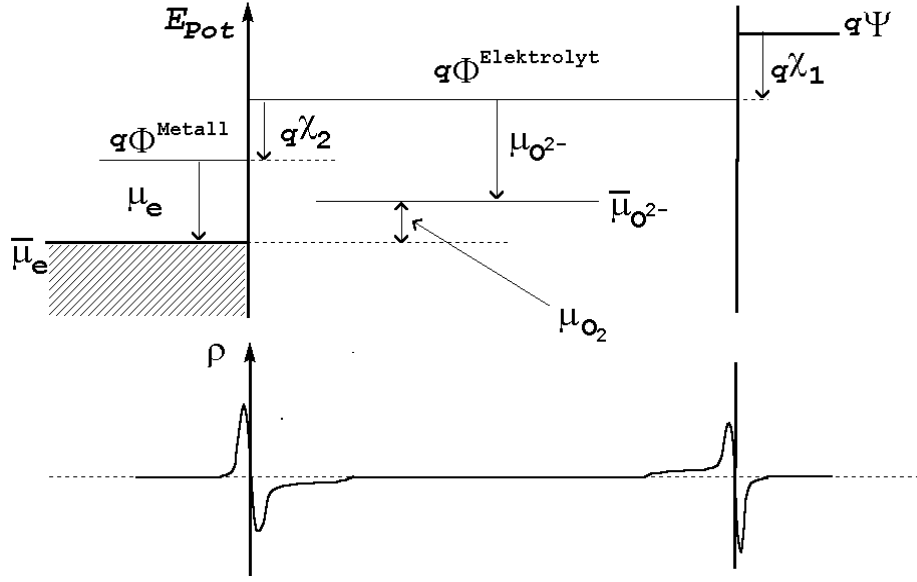


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Potentialverläufe und Ladungsverteilungen bei einem Festelektrolyten im Luftspalt des Kelvinkondensators.

$\beta$  gilt, werden in (30) spezielle Ausprägungen der  $\bar{\mu}_i$  eingesetzt:

$$\mu_{O_2}^{Gas} + 4\mu_{e^-}^{Metall} - 4e\Phi|_{Metall} = 2\mu_{O^{2-}}^{Elektrolyt} - 4e\Phi|_{Elektrolyt} \quad (31)$$

Damit ergibt sich ein Sprung der inneren Potentiale an der Grenzfläche von Metall und Elektrolyt zu:

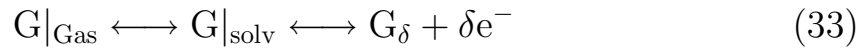
$$\Phi_{Met.} - \Phi_{Ele.} = \mu_{e^-}^{Met.} - \mu_{O^{2-}} + \mu_{O_2}^0 + \frac{k_B T}{4e} \ln(p_{O_2}) \quad (32)$$

Dieser Potentialsprung trägt ebenfalls zu der Potentialdifferenz bei, die mit der Kelvinmethode oder einem Feldeffekttransistor gemessen wird. Es ergibt sich auch hier wieder der Fall, daß der Potentialsprung am inneren Kontakt in die gemessene Potentialdifferenz eingeht, da kein ohmscher Kontakt zur Metallisierung ausgebildet wird. Die Potentialverhältnisse im Kelvinkondensator sind schematisch in Abbildung 4.6 dargestellt.

Anders als beim GasFET mit Luftspalt (vgl. Einleitung und Kapitel 3.1.4) kann man in gassensitiven Feldeffekttransistoren auf der Basis von keramischen Festelektrolyten auf den Luftspalt verzichten. Dabei kommt in dieser Aufbauform auch YZS als gassensitive Schicht vor [Miy88]. Überwiegend sind in der Literatur aber gassensitive Feldeffekttransistoren auf  $LaF_3$ -Basis als Sauerstoffsensoren beschrieben wie z.B. in [Cho93]<sup>18</sup>.

<sup>18</sup>In anderer Ausführungsform, wie in [Cho91], ist der Elektrolyt nicht direkt auf die

**Nernstsches Verhalten beim partiellen Ladungstransfer:** Die im folgenden skizzierte Beschreibung stammt aus [Jan91] und wird auf den Fall angewendet, daß das Gas in ein halbleitendes Polymer als sensitives Material eindiffundieren kann. Die gemessenen Austrittsleistungsänderungen können stets durch ein logarithmisches Verhalten beschrieben werden:  $\Delta\phi = \Delta\phi_0 kT / \gamma e \ln p_{\text{Gas}}$ . Wobei  $\gamma$  in der Regel nicht ganzzahlig ist. Beispiele für diese Sensoren sind Lösungsmittel-sensitive Polymerschichten wie in [Jos86, Lan92, Top92, Nat98]. Die Idee bei der Beschreibung dieses Verhaltens ist ähnlich, wie bei der Defektchemie oder dem Wolkensteinmodell. Dabei bindet sich das gelöste Gas im Bulk an ein aktives Zentrum und bildet ein Donator- oder Akzeptorniveau, daß neutral oder ionisiert vorliegen kann. JANATA [Jan91] beschreibt das im Rahmen eines partiellen Ladungstransfers. Gemäß dieser Arbeit gilt für den Lösungsschritt und den partiellen Ladungsübertrag beim donatorisch wirkenden Gas formal<sup>19</sup>:



Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes folgt:

$$\alpha p_G \cdot K = [e^-]^\delta [\text{G}_\delta]^\delta = [e^-]^{2\delta} = [\text{G}_\delta]^{2\delta} \quad (34)$$

Wobei  $\alpha$  die Löslichkeitskonstante des Gases in der sensitiven Schicht ist und  $K$  eine Reaktionskonstante. Dieser Ladungstransferkomplex wirkt in der Bandstruktur z.B. als Donator  $D$ , wobei dann für das Fermienergielevel und dem Verhältnis des Halbleiters von ionisierten und nicht ionisierten Akzeptoren gilt:

$$E_F = E_D + kT \ln N_D / g_D N_{D^+}$$

wobei  $g_D$  der Entartungsgrad ist. Unter Verwendung von  $N_D / N_{D^+} = K_D [e] = (K \alpha p_G)^{1/2\delta}$  gilt:

$$E_F = E_D^* + \frac{k_B T}{2\delta} \ln p_G$$

wobei  $E_D^*$  neben  $E_D$  die Konstanten  $K$ ,  $K_D$ ,  $\alpha$  und  $g_D$  beinhaltet. Diese partialdruckabhängige Verschiebung des Fermienergielevels kann nach Gleichkanalisierung des FET aufgebracht, sondern ist durch eine Referenzelektrode, die den Kanal ansteuert, von diesem getrennt. Dies entspricht eher den üblichen potentiometrischen Festelektrolytsensoren, wobei der FET nur die Spannung zwischen den beiden Elektroden ausliest.

<sup>19</sup>Diese Gleichung kann aber auch so gedeutet werden, daß mehrere Gasadsorptionen an aktiven Zentren stattfinden müssen, um ein Donatorniveau auszubilden.

chung (18) als Austrittsarbeitdifferenz mit der Kelvinmethode oder einem gassensitiven Feldeffekttransistor gemessen werden.

### **Zusammenfassung: Beiträge zur Austrittsarbeit**

Das zentrale Konzept aller Adsorptionsmodelle ist die Ankopplung des chemischen Potentials bzw. der Fugazität des Zielgases an eine *Oberflächenspezies* des sensitiven Materials (z.B. Gleichung (25)). Bei der Wechselwirkung mit dem Volumen gibt es dagegen eine chemische Reaktion, die das elektrochemische Potential des Gases mit dem einer *Spezies im Volumen* des sensitiven Films koppelt. Diese Gleichungen sind z.B. (30) oder (34). Im Fall der Volumenreaktion ergeben sich logarithmische Abhängigkeiten des Meßsignals der Kelvinsonde als Funktion der Partialdrücke des Zielgases. Diese einfache Beschreibung fehlt bei der reinen Oberflächenreaktion. Als Ersatz wird häufig eine Gleichung verwendet, in der die Änderung der Austrittsarbeit proportional zur Bedeckung der Oberfläche angenommen wird. Insbesondere bei heterogenen Oberflächen und bei Coadsorption verschiedener Gase ist dieses Vorgehen aus Mangel an Eindeutigkeit wenig sinnvoll. Gemittelte Adsorptionsisothermen können hier jedoch auch auf logarithmische Abhängigkeiten führen, so daß ein Vorliegen dieser Gesetzmäßigkeit nicht grundsätzlich auf eine Volumenreaktion zurückgeführt werden kann. Oberflächenbelegungen mit Feuchte können dazu führen, daß Gase dissoziieren und daSSs es mehrere Adsorptionszustände der gebildeten Ionen gibt – in hydratisierter Form und nicht hydratisierter Form. Gleichzeitig kann sich neben den Gasen auch das Adsorbens lösen und es kommt über Reaktionen in der Oberflächenfeuchte zu einer Kopplung der chemischen Potentiale der verschiedenen Ionensorten.

## 5 Aufbau und Charakterisierung der untersuchten Proben

Die Untersuchung von  $\text{BaCO}_3$  und seinen gassensitiven Reaktionen steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Dieses Material wurde aufgrund der Signalgröße auf  $\text{CO}_2$  (vgl. Kapitel 6) aus diversen anderen Karbonaten ausgewählt. Diese Voruntersuchungen geschahen an Presslingen der Materialien. Die Kelvinmessungen und IR-Messungen in den Kapiteln 6 und 7 wurden mit Dünn- und Dickschichtproben durchgeführt. Diese Probenpräparationen werden in Abschnitt 5.1 beschrieben.

Bei den Messungen der Austrittsarbeit eines Materials in wechselnder  $\text{NO}_2$ -Atmosphäre – wie in Kapitel 6.4 – ist die Verwendung von zusätzlichen Messungen an Referenzproben notwendig, da die Referenzelektrode der Kelvinsonde selbst auf  $\text{NO}_2$  reagiert [Dol98b, Dol98c]. Die Referenzproben aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sind in Abschnitt 5.2 beschrieben und charakterisiert.

Da es sich bei den  $\text{BaCO}_3$  Proben in Abschnitt 5.1 ausschließlich um poröse Filme handelt, kann Gas bis zur Metallisierung unter dem sensitiven Film vordringen. *Eine direkte Reaktion am reinen Metall kann daher nicht ausgeschlossen werden.* Dieser Aspekt wird in Abschnitt 5.2 dargestellt.

### 5.1 Präparation der Karbonatproben

Alle verwendeten Chemikalien waren kommerzielle Pulver der Firmen Johnson Matthey bzw. Aldrich mit Reinheiten  $> 99\%_{\text{at}}$  (vgl. Tabelle 2.1). Die Hauptverunreinigungen waren andere Metallkationen. Bei allen Probenpräparationen wurde als Grundplatte ein 6x6 mm Korundsubstrat verwendet. Auf der Substratrückseite befand sich ein Pt-Dünnschichtheizer aus 2  $\mu\text{m}$  gesputtertem Pt. Auf der Substratvorderseite befand sich eine Metallisierung, welche als Probenplatte des Kelvinkondensators (Kap. 3.1) dient. Als Metallisierungen wurden verwendet: 2  $\mu\text{m}$  gesputtertes Pt, 500 nm gedampftes Gold, 500 nm gedampftes Ni auf 2  $\mu\text{m}$  gesputtertem Pt, 500 nm gedampftes Ti auf 2  $\mu\text{m}$  gesputtertem Pt. Durch die Verwendung von Ni konnte die Haftung der  $\text{BaCO}_3$  Filme wesentlich verbessert werden. Außerdem wurden Substrate mit einer 1  $\mu\text{m}$   $\text{Ga}_2\text{O}_3$  Sperrschicht über 2  $\mu\text{m}$  gesputtertem Pt verwendet. Die Substrate wurden auf der Hei-

zungsseite und auf der metallisierten Seite mit 100  $\mu\text{m}$  Pt-Drähten mit Spaltschweißtechnik kontaktiert. Diese Drähte dienten nach Aufbringen der Schichten als Halterung auf TO5-Sockeln.

### 5.1.1 Presslinge aus Pulverproben

Tabelle 2.1 zeigt einige ausgewählte Eigenschaften der untersuchten Karbonate gemäß Händlerangaben.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  wurde aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch Lösen in destilliertem Wasser und Eintrocknen bei Raumtemperatur hergestellt. Die Menge des Kristallwassers wurde durch Auswiegen abgeschätzt. Die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen der Materialien sind stark unterschiedlich. Die Temperatur der Messung und der Präparation wurde daher einheitlich bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden von allen Materialien Presslinge hergestellt: Die Pulver wurden in einer Stahl-Pressform mit 8 mm Durchmesser bei 0,5 GPa verdichtet. Außer im Fall der Erdalkalikarbonate zeigten die Presslinge danach ausreichende mechanische Stabilität für eine Weiterverarbeitung. Im Fall der Erdalkalikarbonate wurde das Pulver zur Erhöhung der Stabilität vor dem Pressen mit Glycerin granuliert. Die Presslinge aus dem Karbonat/Glycerin-Granulat wurden dann für 2 h bei 300°C im Rohr-ofen getempert, um das Glycerin auszutreiben.

Die Presslinge hatten Dicken zwischen 0,3 bis 0,8 mm und wurden mit einem Silber-Epoxydharz-Kleber auf die oben beschriebenen Substrate mit reiner Pt Metallisierung aufgeklebt. Die Heizungsdrähte des Substrates dienten bei den Versuchen mit Presslingen nur der Kontaktierung auf Sockeln. Die Untersuchungen mit Presslingen fanden bei Raumtemperatur statt. Außerdem wurden die Proben nur bei Feuchten von 20% relativer Luftfeuchte vermessen, um bei den hygroskopischen Substanzen eine starke Wasseraufnahme oder gar ein Zerlaufen im eigenen Kristallwasser zu vermeiden.

### 5.1.2 Präparation der $\text{BaCO}_3$ Filme

Zur detaillierteren Untersuchung der Gasreaktion – insbesondere von  $\text{CO}_2$  – an  $\text{BaCO}_3$  (vgl. Kap. 6) wurden Siebdruckfilme des Materials präpariert. Ausgangsmaterial dafür war das kommerzielle Pulver, das auch für die Presslinge verwendet wurde. Das Pulver ist vom Hersteller auf eine

Korngröße von ca.  $1\ \mu\text{m}$  spezifiziert. Der linke Teil von Abbildung 5.1 gibt die Kornstruktur in den Filmen anhand einer REM<sup>20</sup> Aufnahme wieder. Man erkennt die Stäbchenform der Körner. Abschätzen der Geometriedaten anhand der Aufnahme ergibt eine Kornlänge von ca.  $1,1 \pm 0,4\ \mu\text{m}$  und einen Korndurchmesser von ca.  $0,29 \pm 0,04\ \mu\text{m}$ . Mit der Dichte von gefälltem  $\text{BaCO}_3$  von  $4,3\ \text{g/cm}^3$  aus [Mey32] und der Geometrie eines Zylinders kann man eine Oberfläche von ca.  $3,5 \pm 1,3\ \text{m}^2/\text{g}$  abschätzen. Aufgrund der Problematik, daß die Abmessungen der Körner im REM leicht falsch beurteilt werden, wurde an den Pulvern eine BET-Oberflächenanalyse mit einem Gemini von Micrometrics durchgeführt. Die BET-Oberfläche betrug  $2,2 \pm 0,3\ \text{m}^2/\text{g}$ .

**Siebdruck–Dickfilme:** Aus dem Pulver wurde eine Siebdruckpaste hergestellt mit einem Binder aus Terpinol und Ethylcellulose ohne Verwendung von Dispergatoren und Weichmachern. Das Gemisch wurde in einem Walzenstuhl homogenisiert. Die Paste wurde dann auf die Substrate siebgedruckt oder direkt aufgespritzt. Die Filme wurden an Raumluft für 3h bei  $500^\circ\text{C}$  eingebrannt. Anhand von REM-Aufnahmen wurde kein Kornwachstum gegenüber dem Ausgangspulver durch den Temperprozeß festgestellt. Durch das Aufpinseln konnten Schichtdicken zwischen  $50$  und  $500\ \mu\text{m}$  nach dem Tempern präpariert werden. Dünnere Filme konnten mit dem Siebdruck erzielt werden. Hier lagen die einstellbaren Dicken zwischen  $10\ \mu\text{m}$  und  $200\ \mu\text{m}$  nach dem Tempern. Die Dicken wurden jeweils mit einem mechanischen Profiler (Alphastep von Tencor) bestimmt.

**Dünnfilme aus kolloidaler Lösung:** Die Herstellung der kolloidalen Lösung beruht auf der Bildung eines Alkoholatkomplexes und wurde nach der Beschreibung in [Buz26a, Buz26b] hergestellt. Dabei wird  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (Fa. Aldrich) in absolutem Methanol suspendiert und unter Rückfluß gekocht, bis eine milchige Flüssigkeit erhalten wird. Danach wird für 2 h in die kochende Suspension  $\text{CO}_2$  eingeleitet, bis die Lösung opalisierend wird. Entscheidend hierbei ist die Reinheit des Methanols, da bei Vorhandensein von Wasser  $\text{BaCO}_3$  ausfällt (vgl.  $\text{CO}_2$ -Nachweis) und nicht der Alkoholatkomplex gebildet wird. Danach wird die Lösung nochmals unter Rückfluß weitergekocht (ebenfalls ca. 2 h). Die so erhaltene Lösung wird abfiltriert und 1:1 mit destilliertem Wasser versetzt. Die Lösung bleibt dabei opalisierend und flockt nicht aus.

---

<sup>20</sup>REM – Raster Elektronen Mikroskop

Die so hergestellte Lösung wurde mit einer Mikropipette auf die Substrate (s.o.) getropft und bei 200°C verdampft. Dabei blieb ein weißer Überzug aus BaCO<sub>3</sub> zurück. Die Schichtdicke der Filme wurde mit REM im Querbruch bestimmt und betrug bei der verwendeten Verdünnung der kolloidalen Lösung ca. 2 µm bei 30 µl Lösung auf der Substratfläche von 6x6 mm.

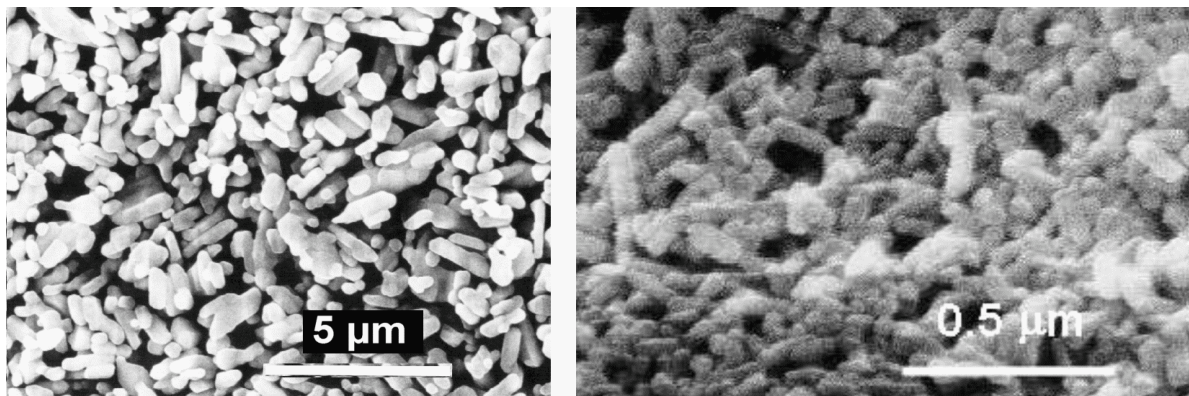


Abbildung 5.1: REM-Aufnahme der Oberfläche eines BaCO<sub>3</sub>-Siebdruckfilms (links) und REM-Aufnahme der Oberfläche eines BaCO<sub>3</sub>-Dispenser Dünnsfilms jeweils nach der im Text beschriebenen Präparation (rechts).

Abbildung 5.1 zeigt im linken Teilbild die REM-Aufnahme der Oberfläche einer BaCO<sub>3</sub>-Dickschicht in Siebdrucktechnik nach dem Tempern. Die Korngrößen stimmen grob mit den Herstellerangaben überein und ein merkliches Kornwachstum während des Temperns scheint nicht stattgefunden zu haben. Im rechten Teilbild ist die REM-Aufnahme der Oberfläche des Dünnsfilms dargestellt. Man erkennt die stäbchenförmigen BaCO<sub>3</sub> Körner. Sie haben einen Durchmesser von etwa 25 nm und unterschiedliche Längen mit einem Aspektverhältnis von ca. 3 bis 5.

## 5.2 Proben für Referenzmessungen

Aufgrund der Problematik einer unzureichend inerten Goldreferenz für Gasmessungen wurden in [Lor91, Dol98a] Untersuchungen zu diversen potentiellen Referenzmaterialien durchgeführt. Dabei zeigte sich, das LP-CVD<sup>21</sup>-Siliziumnitrit am besten geeignet ist unter den Aspekten der geringen Empfindlichkeit gegen eine Vielfalt von Gasen, der Langzeitstabilität und – im Hinblick auf einen Sensoraufbau in Form eines gassensitiven

<sup>21</sup>LPCVD – low pressure chemical vapour deposition

Feldeffekttransistors – der Verfügbarkeit und Kompatibilität in Silizium-technologie.

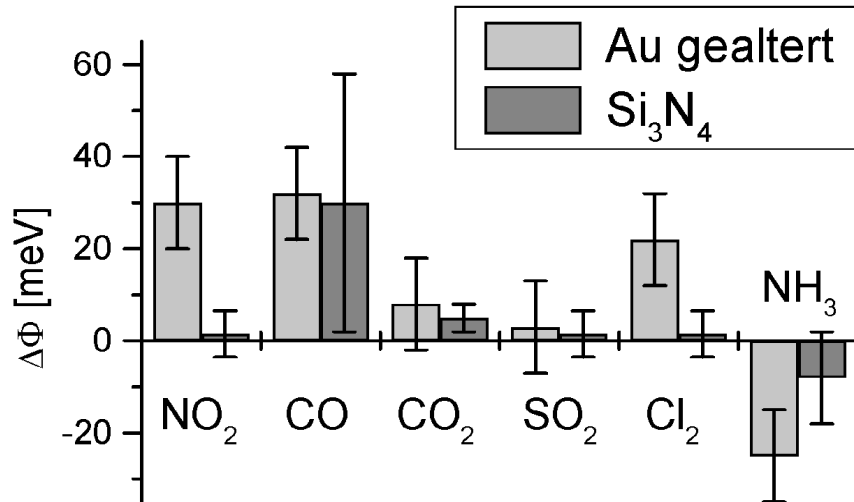


Abbildung 5.2: Typische Signale von Goldfilmen in gealtertem Zustand und von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Filmen bei 130°C Proben­temperatur und 25°C im Trägergas. Die Werte beziehen sich auf 100 ppm NO<sub>2</sub>, 1000 ppm CO, 10000 ppm CO<sub>2</sub>, 100 ppm SO<sub>2</sub>, 20 ppm Cl<sub>2</sub> und 100 ppm NH<sub>3</sub> in synthetischer Luft mit 30% Feuchte. Die Daten stammen aus [Dol98c].

LPCVD–Siliziumnitrit Filme wurden in dieser Arbeit zu Referenzmessungen verwendet. Die Proben für Referenzmessungen waren Siliziumwafer, auf welche 10 nm LPCVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> abgeschieden wurden. Die Beschichtung wurde an der Universität der Bundeswehr, Neubiberg, am Lehrstuhl von Prof. Eisele durchgeführt. Die Wafer wurden in 6x6 mm Stücke gebrochen und mit Epoxydharz Silberleitkleber auf die oben beschriebenen Korundsubstrate aufgeklebt. Die typischen Signale dieser Schichten sind in Abbildung 5.2 im Vergleich zu gealterten Goldfilmen, wie sie als Referenz an der Kelvinsonde vorlagen, dargestellt. Die Daten sind aus [Dol98c] entnommen. Man erkennt, daß die Goldfilme insbesondere bei stark oxidierenden Gasen starke Signale zeigen, die bei den Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Filmen nicht auftreten. Daher eignen sich diese insbesondere als Referenz für Messungen an NO<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre (vgl. Kap. 6.4).

### 5.3 Auswahl des metallischen Untergrundes

Bei den Messungen in dieser Arbeit mit den Methoden der Kelvinsonde und der DRIFT–Spektroskopie (Kapitel 6) wurden Variationen der

Zielgase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und Feuchte vor allem an  $\text{BaCO}_3$  untersucht. Die Betriebstemperatur der Proben lag zwischen  $25^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$ . Da die  $\text{BaCO}_3$ -Proben porös und gasdurchlässig sind, kann eine Gasreaktion an der Grenzfläche zwischen Metall (Metalloxid) – Karbonat nicht ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 4.1.3). Zur Auswahl eines geeigneten metallischen Untergrundes sind somit zwei Aspekte zu berücksichtigen: Zum einen soll eine gute Haftung zum metallischen Untergrund erzielt werden und zum anderen soll der Untergrund selbst im Idealfall inert sein gegenüber den untersuchten Gasen. Daher wurden die verschiedenen Metallisierungen im Hinblick auf eine Reaktion auf die Gase  $\text{NO}_2$  (1 ppm),  $\text{CO}_2$  (3000 ppm) und  $\text{NH}_3$  (10 ppm) zunächst bei  $50^\circ\text{C}$  geprüft. Die ersten beiden Gase sind Untersuchungsgegenstand in dieser Arbeit am Bariumkarbonat. Ammoniak ist bei Feuchte und Raumtemperatur ein sehr reaktives basisches Gas. Sauerstoffvariationen zeigten bei dieser Temperatur keinen Einfluß.

**Metallischer Untergrund:** Bei den untersuchten Metallproben (Pt, Au, Pt/NiO und Pt/TiO<sub>2</sub>) handelt es sich um die oben beschriebenen Grundsubstrate, die für die Karbonatproben verwendet wurden. Die Proben wurden vor der Messung genau wie das Bariumkarbonat bei  $500^\circ\text{C}$  getempert. Im Fall von Ni und Ti führt das zu einer Oxidation der Metallisierungsschichten. Abbildung 5.3 zeigt die Reaktion der verschiedenen Metallisierungssysteme.

Insbesondere die frischen Goldfilme zeigen – wie auch Pt und Pt/NiO – die große  $\text{NO}_2$ -Reaktion. Diese Reaktion, die ebenso bei den Goldnetzen der Kelvinsonde auftritt, führte zu dem Einsatz der Referenzproben, die in Kapitel 5.2 beschrieben sind. Bei den Au, Pt und Pt/NiO Metallisierungen zeigte sich im Rahmen des Fehlers insbesondere keine  $\text{CO}_2$ -Reaktion. Bezeichnend für die Pt/TiO<sub>2</sub> Metallisierung ist vor allem die starke Reaktion auf  $\text{NH}_3$  und eine geringe  $\text{CO}_2$ -Reaktion.

Ein anderer Grund für die Auswahl des Pt/NiO Schichtsystems war die gute Haftung, die das Bariumkarbonat nach dem Tempern darauf zeigt. Die Haftung von  $\text{BaCO}_3$  beruht hier vermutlich auf einer Mischoxidbildung während des Temporns. NiO und BaO bilden ab  $400^\circ\text{C}$  die Verbindungen  $\text{Ni}_3\text{Ba}_2\text{O}_5$  und  $\text{NiBaO}_3$  [Rem65].

Besonders im Hinblick auf die umfangreichen  $\text{CO}_2$ -Untersuchungen in dieser Arbeit und aufgrund der guten Haftung der Karbonatschichten auf

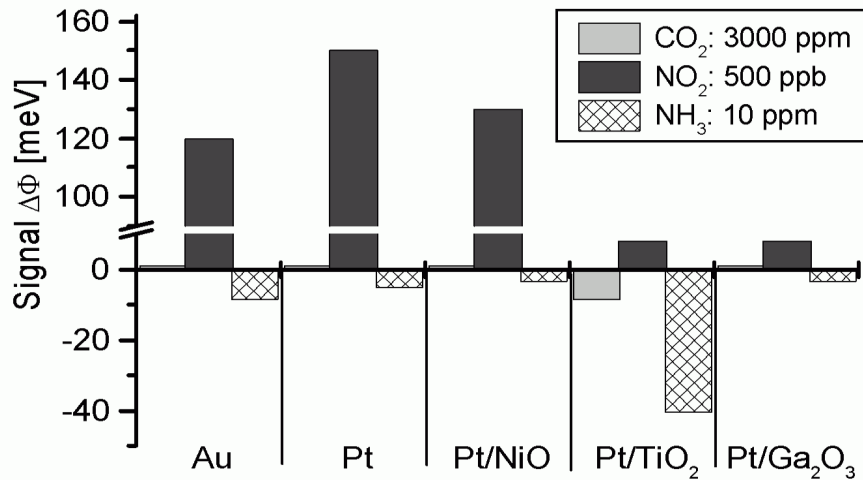


Abbildung 5.3: Typische Signale der verschiedenen Untergründe auf NO<sub>2</sub>, und CO<sub>2</sub> bei 40% relativer Feuchte, 25°C Trägertemperatur und 50°C Probentemperatur. Die Proben wurden zuvor im selben Prozeß getempert wie die Siebdruckfilme des BaCO<sub>3</sub>. Die angegebenen Änderungen der Austrittsarbeitsdifferenz sind gegen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> referenziert.

diesem System wurde die Pt/NiO Metallisierung für die meisten Untersuchungen gewählt.

**Metallischer Untergrund mit Isolatorschicht:** Interessant bei der Wahl des Untergrundes ist auch der Fall, daß zwischen der Metallisierung und der Karbonatprobe eine Sperrschicht eingebracht ist. Es dient dazu, zu überprüfen, ob der Kontakt zu einer Metallisierung für die beobachteten Reaktionen nötig ist, wie z.B. als Katalysator für bestimmte Reaktionen oder wie bei der Ladungstrennung in Festelektrolytsensoren in Kapitel 2.3.1 und in Kapitel 4 bzw. ob das Metall selbst zum Meßeffect beiträgt. Hier wurden Substrate mit Pt-Metallisierung verwendet, die mit einer 2  $\mu\text{m}$  Schicht Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besputtert wurden. Auf dieser Oxidschicht ergibt sich eine ähnlich schlechte Haftung, wie bei den Pt- und Au-Metallisierungen selbst, dennoch können wertvolle Informationen über den Mechanismus anhand einer solchen Sperrschicht gewonnen werden.

**Charakteristische Gasreaktionen:** Die Abbildung 5.4 und 5.4 zeigen die Gasreaktionen der beiden Substrattypen mit Pt/NiO Beschichtung und mit Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Beschichtung. Die Proben wurden dazu bei 500°C getempert, mit demselben Temperaturverlauf, der auch bei der Präparation der Siebdruckproben aus Bariumkarbonat verwendet wurde. Es wurden die Signaländerungen auf die Gaswechsel von 300 ppm auf 3000

ppm CO<sub>2</sub> und von 1 ppm auf 10 ppm NO<sub>2</sub> untersucht. Das Trägergas war synthetische Luft bei 25°C und mit 40% relativer Feuchte. Außerdem wurde das Signal bei einer Variation der Sauerstoffkonzentration von 2% auf 20% und bei einem Wechsel der relativen Feuchte von 30% auf 50% bestimmt. Die Signale auf die Gasvariationen von CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> sind dann quantitativ vergleichbar mit der später verwendeten Definition der Sensitivität in Gleichung (35). Die Proben temperatur wurde zwischen 25°C und 250°C variiert, was dem später untersuchten Temperaturbereich der CO<sub>2</sub>-Sensitivität entspricht. Im Vergleich beider Materialien fällt auf, daß das Pt/NiO-System schon bei Raumtemperatur eine sehr hohe NO<sub>2</sub>-Reaktion zeigt, die beim Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System fehlt.

### **Zusammenfassung: Diskussion des Probenaufbaus**

Die Beschreibung des verwendeten Meßequipments in Kapitel 3.1 lieferte Abschätzungen der Fehlergrößen aufgrund der eingesetzten Elektronik, der Probenkammer und den Sonden. Der in diesem Kapitel beschriebene Probenaufbau als Schichtsystem aus einer porösen Karbonatschicht und einer Metallisierung mit oxydischem Haftvermittler schränkt die Aussagekraft der Gasmessungen weiter ein, insbesondere wenn versucht wird karbonatspezifische Gasreaktionen auf Basis der Meßergebnisse abzuleiten.

In Kapitel 6 werden Messungen mit den Prüfgasen CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> beschrieben. Auf der Pt/NiO-Metallisierung (Abb. 5.4) bleibt im Temperaturbereich bis 250°C die Reaktion auf CO<sub>2</sub> unterhalb der Größe des typischen Fehlers von ±5 meV und wird vernachlässigt. Die Reaktionen auf die Feuchteänderung zwischen 30% und 50% liegen um 10 meV. Das Signal der Sauerstoffreaktion ist unter 200°C vernachlässigbar und steigt darüber an auf bis zu ca. 15 meV bei 250°C. Die Reaktion dieses Schichtsystems auf NO<sub>2</sub> ist groß und liegt über 50 meV im gesamten Temperaturbereich.

Auf der Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Metallisierung (Abb. 5.5) sind die CO<sub>2</sub>-Signale über den gesamten Temperaturbereich vergleichbar gering wie bei dem Pt/NiO-Schichtsystem. Insbesondere ist das NO<sub>2</sub>-Signal wesentlich geringer als bei Pt/NiO und steigt erst über ca. 50°C auf Werte über 10 meV. Auf H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> wird über 50°C eine Reaktion größer als beim

Pt/NiO<sub>2</sub>-System beobachtet.

Die in Kapitel 6 beschriebenen Messungen an BaCO<sub>3</sub> auf Pt/NiO liefern daher Aussagen über die CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub>-Reaktion des Karbonates. Dabei werden die Reaktionen des Untergrundes, solange sie unter 10 meV liegen, vernachlässigt. Bei NO<sub>2</sub> kann nicht ausgeschlossen werden, daß das Signal hauptsächlich auf dem Untergrund beruht. Hier geben Vergleichsmessungen mit Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Untergrund Aufschluß. Die Messungen mit NO<sub>2</sub> sind daher aus zwei Gründen nur bedingt aussagekräftig: *zum einen behindern die größeren Fehler durch die Referenzierung (vgl. Kapitel 3.1.3) die Interpretation und zum anderen tritt je nach verwendeter Metallisierung eine nicht vernachlässigbare Reaktion am Untergrund auf.*

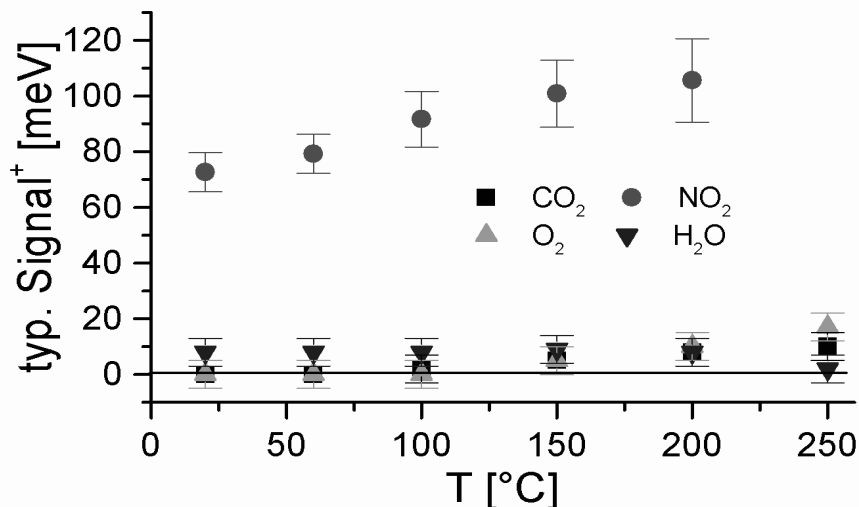


Abbildung 5.4: Typische Gassignale<sup>+</sup> der Pt/NiO-Metallisierung bei 40% relativer Feuchte und verschiedenen Probestemperaturen.

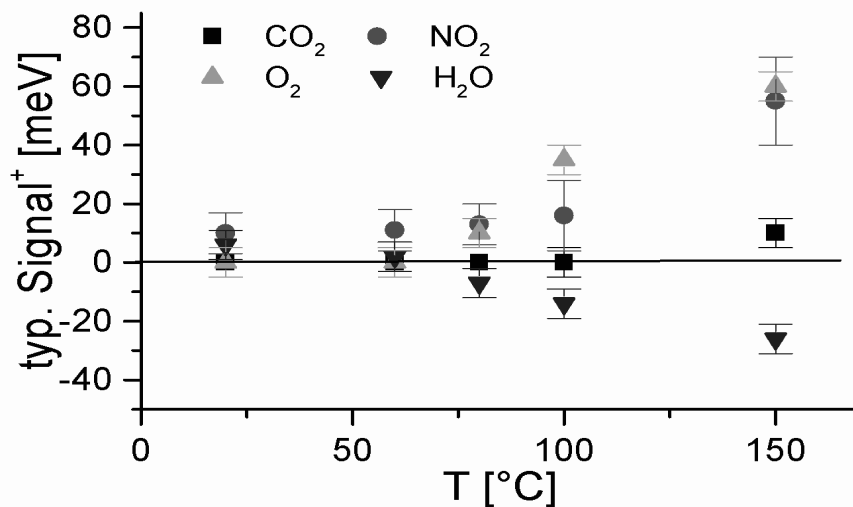


Abbildung 5.5: Typische Gassignale<sup>+</sup> der Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Metallisierung bei 40% relativer Feuchte und verschiedenen Probestemperaturen.

<sup>+</sup>) Die Ergebnisse der Gasmessungen wurden in Messungen gegen Goldreferenz erzielt außer im Fall von NO<sub>2</sub>, wo eine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Referenz verwendet wurde. Die Signale entsprechen den Gaswechseln von 300 ppm auf 3000 ppm CO<sub>2</sub>, von 1 ppm auf 10 ppm NO<sub>2</sub>, von 20% auf 2% Sauerstoff und von 30% auf 50% Feuchte.

## 6 Die Gassensitivität der Austrittsarbeit von Bariumkarbonat

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Charakterisierung der Reaktion von Bariumkarbonat auf  $\text{CO}_2$  und auf andere saure Gase (vgl. auch [Ost99a, Ost99b]). Neben diesem Material wurden im Vorfeld Untersuchungen an diversen anderen Karbonaten durchgeführt. Eine Austrittsarbeitsänderung bei  $\text{CO}_2$  Begasung wurde dabei an verschiedenen Karbonaten von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Übergangsmetallen beobachtet. Zum besseren Vergleich der Ergebnisse wurden in diesem Screening alle Materialien als Presslinge präpariert. Abbildung 6.1 zeigt die Reaktion der Austrittsarbeit auf eine Änderung von 0 auf 3000 ppm  $\text{CO}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$  für die untersuchten Materialien. Die größten Signale zeigen die Erdalkalikarbonate. Von diesen reagiert  $\text{BaCO}_3$  am stärksten. Dieses Material wurde für die folgenden umfassenden Untersuchungen ausgewählt.

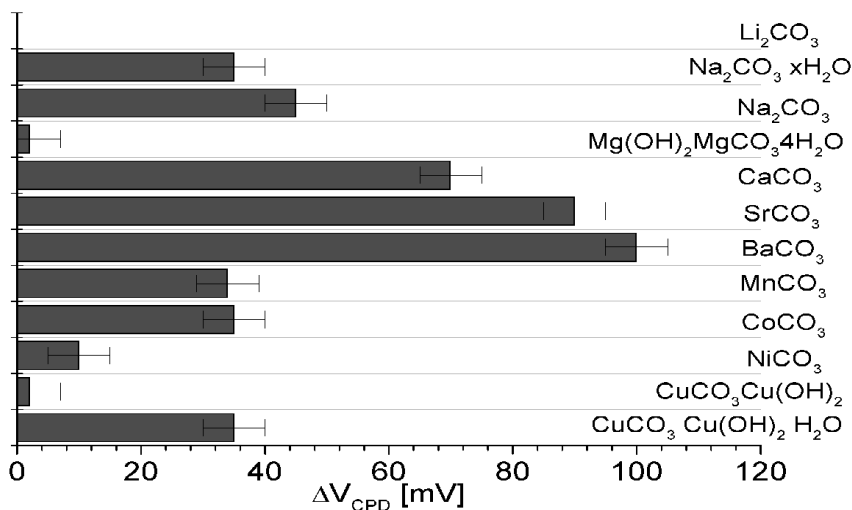


Abbildung 6.1: Überblick über die Änderung der Austrittsarbeit an Presslingen aus verschiedenen Karbonaten. Die angegebenen Änderungen entstehen, wenn Proben in synthetischer Luft 30 min mit 3000 ppm  $\text{CO}_2$  beaufschlagt werden. Die Proben waren nicht beheizt und Meßbedingungen entsprechen 40% relative Feuchte bei  $25^\circ\text{C}$ .

Die Hauptsensitivitäten zeigt  $\text{BaCO}_3$  auf die Gase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und Feuchte, welche im folgenden detailliert untersucht werden. Insbesondere tritt kein Signal auf Kohlenwasserstoffe auf. Dieses Verhalten wurde bis zu einer

Temperatur von 100°C bestätigt. In Abbildung 6.2 ist exemplarisch der Zeitverlauf einer Messung von BaCO<sub>3</sub>-Dickschichtproben auf Pt/NiO-Untergrund mit verschiedenen Testgasen bei 25°C dargestellt. Die angegebene Austrittsarbeitsdifferenz ist gegen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> referenziert (vgl. Kap. 5.2).

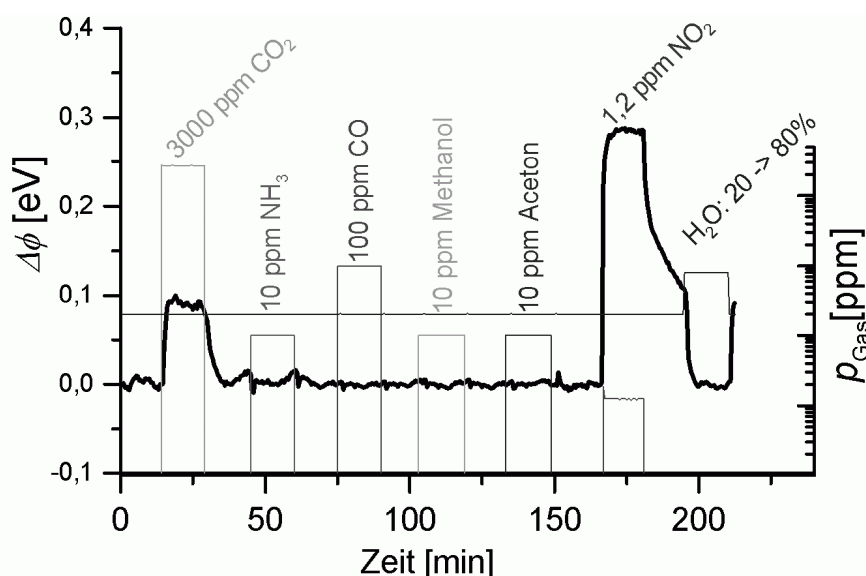


Abbildung 6.2: Meßverlauf einer BaCO<sub>3</sub> Dickschicht auf Pt/NiO-Metallisierung gegen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Referenz bei verschiedenen Testgasen. Die Proben sind ungeheizt und die Trägergastemperatur beträgt 25°C.

Alle in Kapitel 5.1 beschriebenen Präparationsmethoden von BaCO<sub>3</sub> zeigten zwei Effekte, die die Berechnung von reproduzierbaren und vergleichbaren Sensitivitäten erschweren. „Reproduzierbar“ bezieht sich hier auf das wiederholte Vermessen ein und derselben Probe und „vergleichbar“ bezeichnet hier den Vergleich von verschiedenen Proben. Der erste dieser beiden Effekte ist, daß eine konstante Austrittsarbeitsdifferenz in feuchter oder trockener synthetischer Luft ohne CO<sub>2</sub> nur langsam und schlecht reproduzierbar erreicht wird. Daher eignet sich der Basiswert der Austrittsarbeitsdifferenz in synthetischer Luft schlecht zur Definition der Gassensitivität. Anhand von exemplarischen Messungen in Kapitel 6.1 soll gezeigt werden, daß die Änderung der *Austrittsarbeitsdifferenz pro Dekade Zielgasänderung* eine gute Definition der Sensitivität bei den untersuchten Proben darstellt. Der zweite Effekt bezieht sich auf eine Probenalterung die lagerungsbedingt ist und sich in einer Abnahme oder sogar im kompletten Verlust der Sensitivität zeigt. In Kapitel 9 werden experimentelle Untersuchungen zu dieser Alterung dargestellt.

Die Charakterisierung der Gassensitivität auf  $\text{CO}_2$  wird in Kapitel 6.3 beschrieben. Besonderes Augenmerk wird auf die Querempfindlichkeiten gegenüber Feuchte und Sauerstoff gelegt. Die Diskussion dieser Querempfindlichkeiten trägt später wesentlich zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei. In Kapitel 6.4 werden Messungen zur  $\text{NO}_2$ -Empfindlichkeit der Proben dargestellt.

## 6.1 Einlaufverhalten des Basiswertes und die Definition der Sensitivität

In den im folgenden beschriebenen Messungen wurde sichergestellt, daß sowohl die Goldsonden als auch die drei untersuchten Proben die gleiche Vorgeschichte hatten. Die Goldsonden wurden dazu zwei Tage einem wohldefinierten Gasstrom aus synthetischer Luft, Feuchte und einzelnen  $\text{CO}_2$  Begasungen ausgesetzt. Die Proben mit aufgepinselter Siebdruckschicht wurden gemeinsam präpariert, getempert und einen Tag an Raumluft gelagert. Nach dem Einbau zeigte ein Vergleich der Proben untereinander einen Unterschied der gemessenen Austrittsarbeitdifferenzen zwischen Proben und Goldnetzen von nur noch 7 meV bzw. 10 meV. Dieser Unterschied wurde durch eine Vorspannung kompensiert. Abbildung 6.3 zeigt das Einlaufverhalten der Proben nach Start der Messung in feuchter synthetischer Luft mit 40% relativer Feuchte. Alle Proben waren dabei auf 50°C beheizt.

Die ersten beiden Proben (durchgezogene Kurven) wurden während des Einlaufes mit 300 ppm und 3000 ppm  $\text{CO}_2$  begast. Die dritte Probe (gestrichelte Kurve) wurde in feuchter synthetischer Luft belassen. Diese Probe zeigt, daß erst nach ca. 70 min bis 80 min ein stabiler Basiswert ohne Drift erreicht ist. Doch diese Einlaufphase verläuft nicht bei allen Proben gleich. Daraus resultiert die Tatsache, daß die Austrittsarbeitdifferenzen 30 min nach Beginn der Messung sich um ca. 20 meV unterscheiden. Am Ende der Messung beträgt der Unterschied nur noch 10 meV. Nimmt man diesen Wert als Ausgangswert zur Definition einer Sensitivität (großer Doppelpfeil in Abb. 6.3), so ist diese – selbst bei den hier vorliegenden idealen Vorbedingungen – nur auf 10 bis 20 meV genau definiert. Interessanterweise nehmen nämlich beide begasteten Proben bei der Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  im Trägergas *exakt den gleichen Wert* der Austrittsarbeitdiffe-

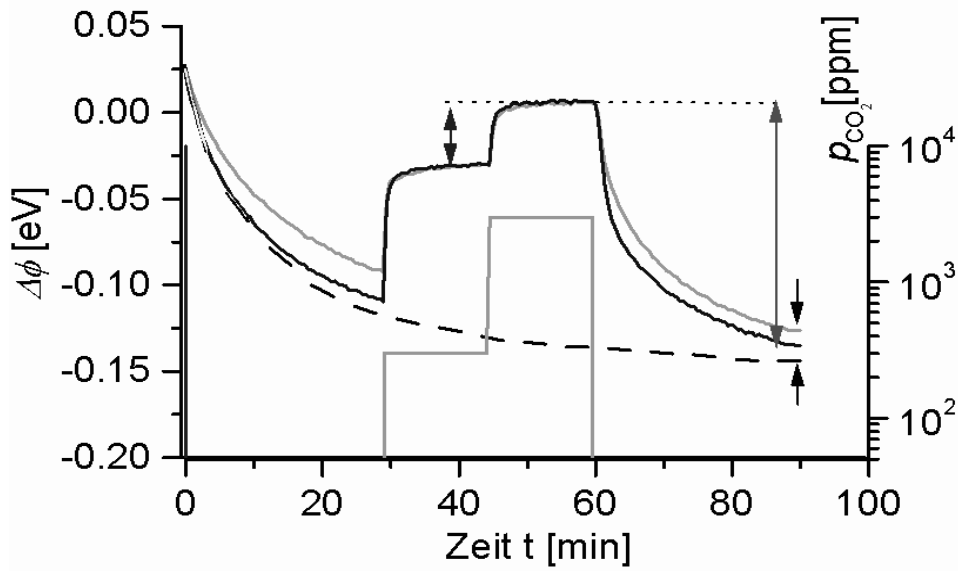


Abbildung 6.3: Meßverlauf des Einlaufverhaltens in synthetischer Luft mit 40% relativer Feuchte von  $\text{BaCO}_3$  gepinselten Siebdruckpasten. Die Rechteck-Kurven zeigen den  $\text{CO}_2$  Verlauf, dem zwei der Proben ausgesetzt waren (—). Die andere Probe (- -) verblieb ausschließlich feuchter in synthetischer Luft.

renz zwischen Probe und Goldreferenz an. Ebenso ist die Änderung der Austrittsarbeit beim Wechsel von 300 ppm auf 3000 ppm bei beiden Proben - trotz unterschiedlicher Basiswerte vor der  $\text{CO}_2$ -Begasung - gleich (kleiner Doppelpfeil in Abb. 6.3). Daher wird die Sensitivität wie folgt definiert<sup>22</sup>:

$$S := \Delta\Phi(10 \cdot p_{\text{Gas}}) - \Delta\Phi(p_{\text{Gas}}) \quad (35)$$

Bei dieser Messung lagen natürlich idealere Bedingungen vor, als die, bei denen in der Regel Messungen durchgeführt wurden. Normalerweise er-

<sup>22</sup>Die Sensitivität gemäß Gleichung (35) hat die Einheit eines Potentials [V] oder einer Energie [eV]. In folgendem Sinne ist diese Definition jedoch konsistent mit der dimensionslosen Sensitivität von resistiven Gassensoren  $S_R := \frac{R_{\text{Gas}}}{R_0}$ , wobei  $R_{\text{Gas}}$  und  $R_0$  jeweils den Widerstand unter Zielgasbeaufschlagung und in reinem Trägergas bezeichnen: Nimmt man an, daß die Differenz der äußeren Potentiale direkt einer Austrittsarbeitdifferenz entspricht und legt man die Diskussion aus [Kap99] zugrunde, so gilt zwischen der Änderung des Widerstandes und der Austrittsarbeit folgender Zusammenhang:

$$\phi(p_f) - \phi(p_i) = k_B T \ln\left(\frac{R(p_f)}{R(p_i)}\right) + \xi(p_f) - \xi(p_i)$$

wobei  $p_f$  und  $p_i$  verschiedene Partialdrücke des Zielgases bezeichnen. Die Definition der Sensitivität resistiver Sensoren als *Quotient von Widerständen* ist also direkt verknüpft mit der *Differenz von Austrittsarbeiten*. Durch diese Verknüpfung kann versucht werden, experimentell die Austrittsarbeit von der Elektronenaffinität zu trennen.

reichten gleich präparierte Proben also nicht wie in der dargestellten Messung unter  $\text{CO}_2$ -Begasung exakt denselben Wert der Austrittsarbeitdifferenz. Jedoch gilt die Erfahrung, daß die Werte unter Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  wesentlich reproduzierbarer waren als die Werte in reiner synthetischer Luft. Sie schwankten im Bereich von  $\pm 10$  meV. Die Änderungen der Austrittsarbeit zwischen zwei von Null verschiedenen Zielgaskonzentrationen, welche der Definition der Sensitivität in Gleichung (35) zugrunde liegt, ist von den betrachteten Größen die am besten reproduzierbare. Hier liegen die Schwankungen bei Proben gleicher Vorgeschichte im Bereich unter  $\pm 5$  meV, also in der Größenordnung der Meßgenauigkeit der verwendeten Kelvinsonden.

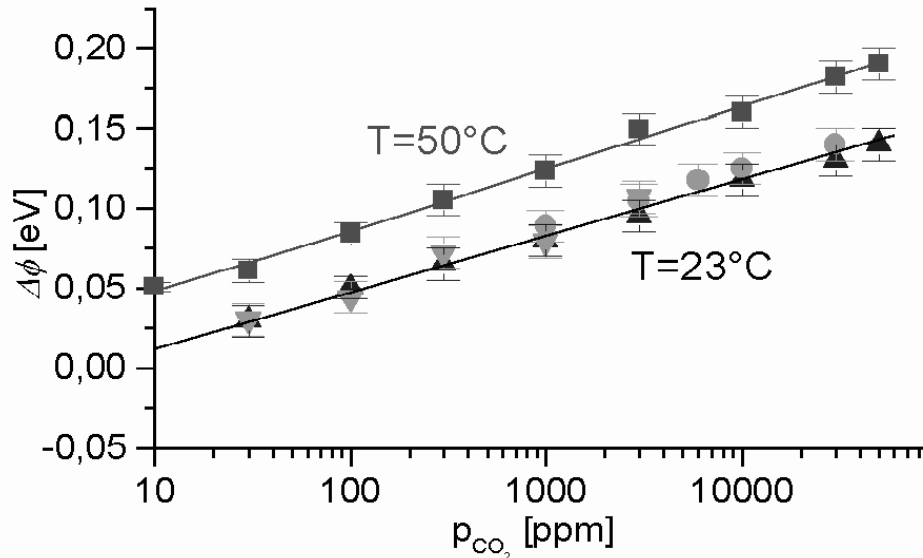


Abbildung 6.4: Nachweis der logarithmischen Abhängigkeit der Austrittsarbeitänderung von  $\text{BaCO}_3$  vom  $\text{CO}_2$  Partialdruck in synthetischer Luft mit 40% relativer Feuchte bei  $25^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  Probertemperatur. Kreissymbole sind Presslinge, Rechtecksymbole entsprechen Siebdruckfilmen und Dreiecksymbole repräsentieren Dünnschichten aus kolloidalen Lösungen.

Daher ist eine gute Definition der Sensitivität gegeben durch die Änderung der Austrittsarbeitdifferenz zwischen Probe und Goldnetz pro Dekade Konzentrationsänderung des Zielgases (kleiner Doppelpfeil in Abb. 6.3). Dabei wird zur Ermittlung des Basiswertes eine von Null verschiedene Anfangskonzentration des Zielgases verwendet. Damit die Definition in Gleichung (35) jedoch das allgemeine Sensorverhalten sinnvoll beschreibt, muß für jedes untersuchte Gas im entsprechenden Partialdruckbereich getestet werden, ob die Änderung der Austrittsarbeit als Funktion des Par-

tialdruckes in logarithmischer Darstellung auf einer Geraden liegt. Die interessanten Partialdruckbereiche werden für jedes Gas durch die jeweilige Sensoranwendung vorgegeben und liegen bei CO<sub>2</sub> zwischen 300 ppm und 6000 ppm für z.B. Raumluftqualität und bei NO<sub>2</sub> zwischen 50 ppb und 5 ppm für z.B. Luftklappensteuerung in Kfz Lüftungsanlagen.

Für BaCO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> wurde das logarithmische Verhalten der Austritts-arbeitsdifferenz als Funktion des Partialdruckes bei 25°C und 50°C im Bereich zwischen 10 ppm und 50000 ppm nachgewiesen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Für andere Gase, Temperaturbereiche und Materialien wurde dieser Nachweis in der Regel auf 2 Dekaden der Zielgaskonzentration beschränkt und wird bei Bedarf in den entsprechenden Kapiteln in dieser Arbeit eingefügt.

## 6.2 Einfluß der Präparation auf die Gassensitivität

Das erste wesentliche Resultat über die CO<sub>2</sub>-Sensitivität von Bariumkarbonat ist bereits in Abbildung 6.4 vorweggenommen: Die Gasreaktion ist unabhängig von der verwendeten Präparation. Dies ist noch einmal in Abbildung 6.5 anhand eines Zeitverlaufes verdeutlicht.

Insbesondere die Sensitivitäten gemäß Gleichung (35) zeigen denselben Wert. Die Ansprechzeiten sind bei diesen beiden Präparationen vergleichbar, liegen jedoch bei den Presslingen aus Abbildung 6.1 etwas höher. Die  $\tau_{90}$  Ansprechzeit für einen Gaswechsel von 0 ppm auf 3000 ppm CO<sub>2</sub> bei 25°C und 20% relativer Luftfeuchte liegen bei 3,2 min für die Dünnsfilme bzw. bei 3,4 min für die Dickfilme. Die Presslinge zeigen dagegen eine Ansprechzeit von ca. 4 min. Die genauen Abhängigkeiten der Ansprechzeit von der Temperatur, dem CO<sub>2</sub> Partialdruck und der Feuchte werden im folgenden noch dargestellt.

Im Gegensatz zur gewählten Präparation als Dünnsfilm, Dickfilm oder Pressling hat die Wahl des metallischen Untergrundes einen starken Einfluß auf die Signalhöhe. Untersucht wurde die Sensitivität von BaCO<sub>3</sub> Dickfilmen, welche auf Pt und Au Filmen als Metallisierung präpariert wurden. Zusammen mit Pt wurde NiO bzw. TiO<sub>2</sub> als Haftvermittler und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Sperrschicht untersucht (vgl. Kap. 5.3). Es sollte damit geprüft werden, ob evtl. die katalytische Aktivität des Metalluntergrundes (Pt) einen Einfluß hat. (Dieser Vergleich wird in Kapitel 6.4 bei der Untersu-

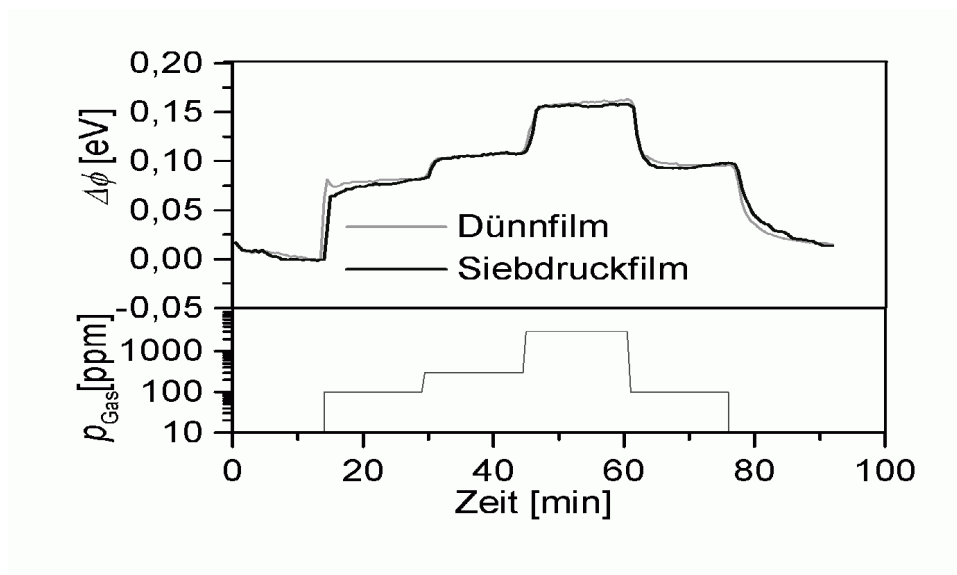


Abbildung 6.5: Zeitverlauf einer Messung mit einer siebgedruckten Dickschicht (Dicke ca.  $100 \mu\text{m}$ ) und einem Dünnsfilm aus kolloidaler Lösung (Dicke ca.  $2 \mu\text{m}$ ). Beide Proben zeigen identische Sensitivitäten und vergleichbare Ansprechzeiten.

chung der  $\text{NO}_2$ -Sensitivität wichtig.) Tabelle 6.1 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse.

Untergrund	Pt/NiO	Pt/TiO <sub>2</sub>	Au	Pt	Pt/Au	Pt/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$S_{\text{CO}_2}$ [meV]	$50 \pm 5$	$48 \pm 5$	$32 \pm 12$	$35 \pm 14$	$28 \pm 15$	$30 \pm 14$

Tabelle 6.1: Einfluß des metallischen Untergrundes auf die  $\text{CO}_2$ -Sensitivität von  $\text{BaCO}_3$  Dickschichten.

Die Sensitivität ist im Rahmen des Fehlers gleich hoch bei den mit NiO und  $\text{TiO}_2$  modifizierten Filmen. Bei den unmodifizierten Filmen aus Pt und Au als Untergrund ist die Sensitivität geringer. Der große Fehler, welcher im wesentlichen durch die Chargenschwankungen zustande kommt, zeigt die schlechte Reproduzierbarkeit der Präparationen auf purem Pt oder Au. Dieses Verhalten wird auf die schlechte Haftung zurückgeführt, welche die  $\text{BaCO}_3$  Filme auf Au und Pt zeigten (vgl. Kap. 5.3).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die im folgenden beschriebenen Messungen repräsentativ an  $\text{BaCO}_3$ -Dickfilmen durchgeführt. Als Metallisierung wurde jeweils die Präparation auf Pt mit Nickeloxid als Haftvermittler gewählt.

## 6.3 Die Sensitivität auf CO<sub>2</sub>

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Reaktion von BaCO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur. In diesem Unterkapitel werden neben detaillierten Untersuchungen der Sensitivität und Querempfindlichkeit im Raumtemperaturbereich von 25°C bis 100°C ebenfalls Messungen im hohen Temperaturbereich bis 250°C beschrieben. Diese Messungen der Sensitivitäten und Querempfindlichkeiten werden zum einen wichtige Hinweise zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei Raumtemperatur liefern und zum anderen im hohen Temperaturbereich eine Analogie zur Reaktion von Festelektrolyt–CO<sub>2</sub>–Sensoren zulassen.

### 6.3.1 Temperaturabhängigkeit der CO<sub>2</sub>–Sensitivität

Die Sensitivität gemäß Gleichung (35) wurde im Bereich von 25°C bis 250°C bestimmt. Die Anwendbarkeit der Gleichung – also das lineare Verhalten der Meßwerte als Funktion des Logarithmus der Partialdrücke – wurde zwischen 30 ppm und 3000 ppm verifiziert. In diesem Druckbereich waren die Bedingungen, die zu Gleichung (35) führten, im ganzen Temperaturbereich erfüllt. Abbildung 6.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der CO<sub>2</sub>–Sensitivität  $S_{\text{CO}_2}$ .

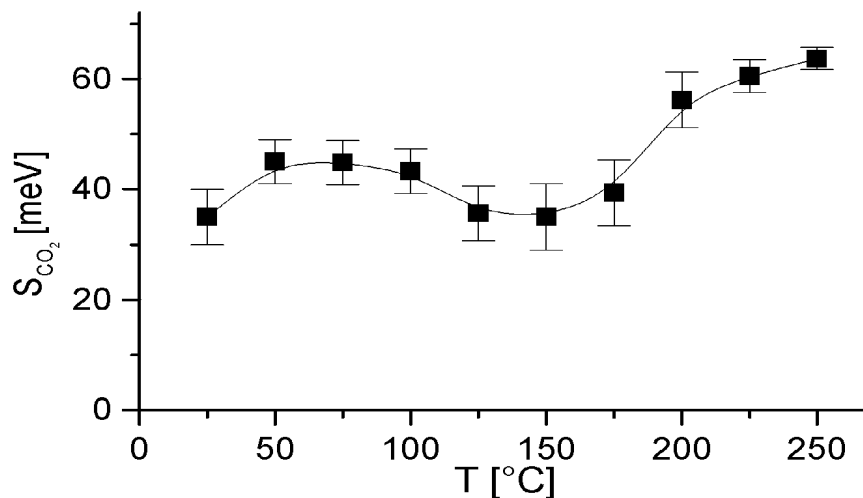


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der CO<sub>2</sub>–Sensitivität  $S_{\text{CO}_2}$  für den Bereich von 30 ppm bis 3000 ppm als Funktion der Temperatur. Die Proben waren geheizt und das Trägergas aus synthetischer Luft hatte Raumtemperatur.

Die angegebenen Sensitivitäten wurden bei einer Feuchte von 40% relativer Feuchte in 25°C heißer synthetischer Luft als Trägergas gemessen. Es sei bereits vorweggenommen, daß die  $\text{CO}_2$ -Sensitivität  $S_{\text{CO}_2}$  im Feuchtebereich über 10% unabhängig von der Feuchte ist (vgl. Kap. 6.3.2). Die Fehlerbalken repräsentieren in dieser und den folgenden Abbildungen die Ungenauigkeit durch die verwendete Kelvinsonde (Kap. 3.1.2) und die Varianz aus den Daten der verschiedenen vermessenen Proben.

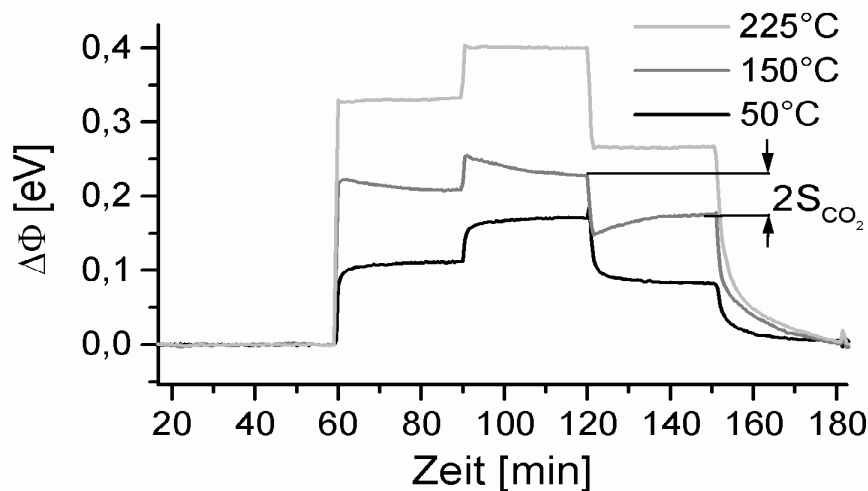


Abbildung 6.7: Vergleich der Kinetik der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität  $S_{\text{CO}_2}$  bei 50°C, 150°C und 225°C. Die  $\text{CO}_2$  Konzentrationen waren 0 ppm, 300 ppm, 3000 ppm, 30 ppm und 0 ppm bei 40% relativer Feuchte im Trägergas bei Raumtemperatur. Für die Darstellung wurden die Basiswerte vor  $\text{CO}_2$  auf 0 gesetzt.

Im Temperaturverlauf treten zwei Maxima auf. Das eine bei ca. 50°C und das zweite bei über 250°C. Ein solches Verhalten deutet auf das Vorliegen zweier unterschiedlicher Prozesse hin. Bei der Bestimmung der Sensitivitäten in Abbildung 6.6 wurden die Gleichgewichtswerte der Austrittsarbeitänderung ausgewertet. Ein Blick auf die Reaktionskinetik zeigt ebenfalls das Vorliegen von mindestens zwei simultanen Reaktionsprozessen im Übergangsbereich um 150°C. Abbildung 6.7 zeigt den Meßverlauf für den folgenden Gaswechsel der  $\text{CO}_2$  Konzentration von 0 ppm – 300 ppm – 3000 ppm – 30 ppm – 0 ppm. Die relative Feuchte im Trägergas betrug 40% bei Raumtemperatur. Die Gasreaktion bei 50°C und bei 225°C folgen einem einfachen Anstieg und Abfall, während im Temperaturbereich des Sensitivitätsminimums mindestens zwei Prozesse überlagert sind. Nach einer schnellen Anstiegsreaktion folgt erst ein langsamerer Abfall bis der Endwert erreicht ist.

### 6.3.2 Querempfindlichkeit zu Feuchte und zu Sauerstoff

Der Temperaturverlauf der Sensitivität zeigte zwei Maxima bei 50°C und über 250°C. Die charakteristischen Querempfindlichkeiten, die in diesen Temperaturbereichen auftreten, können Aufschluß über die zugrundeliegende Reaktion geben. Im folgenden wird daher die Charakterisierung der Querempfindlichkeiten in diesen beiden Temperaturregimen durchgeführt.

**Feuchtequerempfindlichkeit bei 50°C:** Die Querempfindlichkeit von Gasen hat im allgemeinen zwei Aspekte. Der erste Aspekt bezieht sich auf die Tatsache, daß ein sensibles Material auf mehr als ein Gas reagiert, also Sensitivitäten auf mehr als ein Zielgas zeigt. Im vorliegenden Fall reagiert BaCO<sub>3</sub> auf Feuchte mit einer Änderung des Oberflächenpotentials, wie im folgenden gezeigt werden wird. Daher kann in einer Anwendung nicht direkt von der Änderung des Oberflächenpotentials auf eine Änderung der CO<sub>2</sub> Konzentration geschlossen werden. Dieser Sachverhalt wird hier als einfache Querempfindlichkeit bezeichnet. Der andere Aspekt bezieht sich auf eine mögliche Wechselwirkung von zwei Gasen. Im vorliegenden Fall ist vor allem relevant, inwieweit sich die CO<sub>2</sub>-Sensitivität mit variierender Feuchte ändert, ob also gilt:  $S_{\text{CO}_2} = S_{\text{CO}_2}(p_{\text{H}_2\text{O}})$

Abbildung 6.8 zeigt das Signal der Austrittsarbeit von BaCO<sub>3</sub> auf Feuchte bei 25°C und verschiedenen konstanten CO<sub>2</sub>-Partialdrücken. Die Proben temperatur betrug 50°C. Der Wert der Austrittsarbeitdifferenz bei 40% relativer Feuchte wurde als Referenzwert bei allen Kurven auf Null gesetzt. In Wirklichkeit liegt die Feuchtekenlinie bei 3000 ppm CO<sub>2</sub> entsprechend den Abbildungen 6.4 oder 6.7 um 50 meV über der bei 300 ppm und diese wiederum ist um ca. 100 meV gegenüber der bei 0 ppm CO<sub>2</sub> nach oben verschoben. Um den Feuchteeinfluß bei verschiedenen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken besser vergleichen zu können, wurden die Kurven in der Abbildung übereinandergelegt dargestellt.

Die Feuchteabhängigkeit der Austrittsarbeitänderung hat einen negativen Koeffizienten bei 50°C Proben temperatur. D.h. ihr Zahlenwert nimmt mit steigender Feuchte ab. Darüber hinaus ergeben sich gleiche Kennlinien für eine Beimischung von 300 ppm und 3000 ppm CO<sub>2</sub> im Trägergas. Lediglich ohne CO<sub>2</sub> im Trägergas wird ein anderer Verlauf mit einer steileren Charakteristik erzielt.

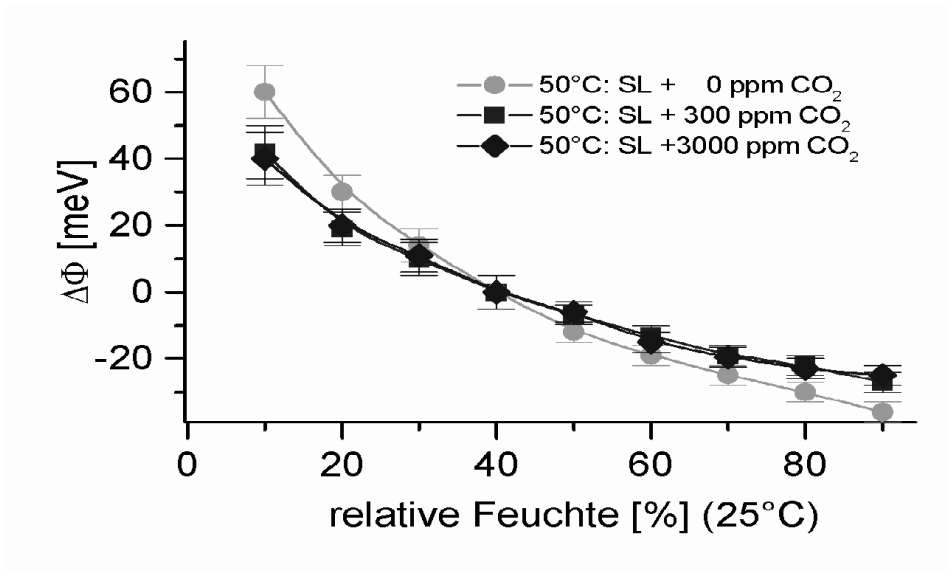


Abbildung 6.8: Austrittsarbeitsänderung des  $\text{BaCO}_3$  als Funktion der relativen Feuchte bei 25°C Trägertemperatur und bei 50°C Proben temperatur. Der Wert bei 40% relativer Feuchte wurde zum besseren Vergleich der Kennlinien als Referenzwert auf 0 gesetzt, da sonst die Kurven aufgrund der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität verschoben und somit schwerer vergleichbar wären.

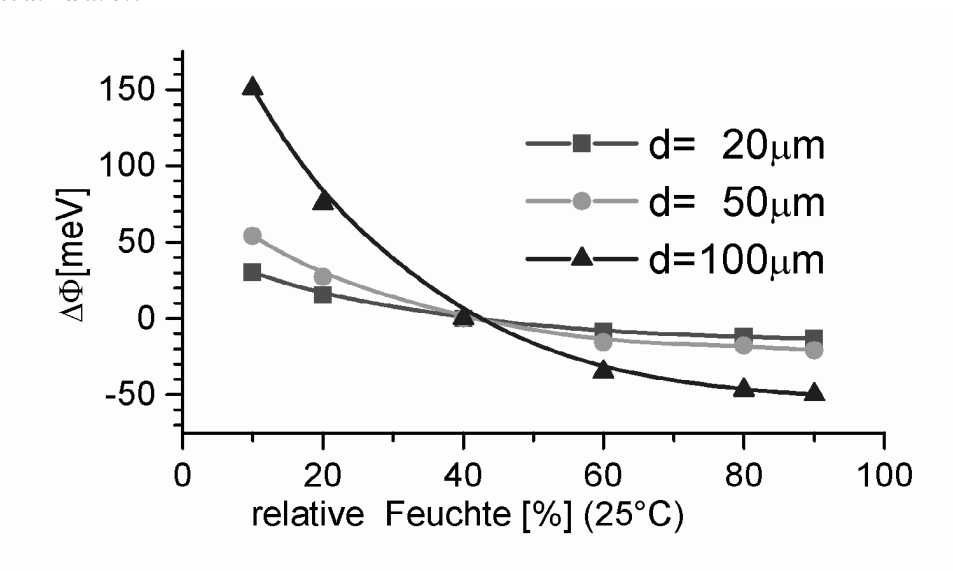


Abbildung 6.9: Einfluß der Probendicke auf die reine Feuchtekenlinie der  $\text{BaCO}_3$ -Dickfilme. Die Proben sind auf 50°C beheizt und das Trägergas ist synthetische Luft ohne  $\text{CO}_2$ .

Das reine Feuchtesignal der Austrittsarbeit hängt jedoch im Gegensatz zum CO<sub>2</sub>-Signal in Abbildung 6.4 von der Dicke der Probe ab. Abbildung 6.9 zeigt Feuchtekenlinien in reiner synthetischer Luft bei 50°C Proben-temperatur für siebgedruckte Dickfilme mit verschiedenen Probendicken. Man erkennt, daß die Feuchtekenlinien mit zunehmender Dicke steiler werden.

Abbildung 6.10 behandelt den zweiten Aspekt einer Querempfindlichkeit und zeigt die CO<sub>2</sub>-induzierte Austrittsarbeitsänderung von BaCO<sub>3</sub> als Funktion der Feuchte bei 50°C Proben-temperatur und 25°C im Trägergas. Als Referenzwert wurde jeweils der Wert bei  $p_{\text{CO}_2} = 0$  gewählt.

Man erkennt, daß oberhalb von 10% relativer Feuchte die CO<sub>2</sub>-Sensitivität unabhängig von der jeweiligen Feuchte ist. Unter 5% relativer Feuchte und insbesondere ohne explizit zugemischte Feuchte fällt das Signal der CO<sub>2</sub>-Reaktion stark ab. Offenbar ist Feuchte an der Probenoberfläche nötig, damit eine CO<sub>2</sub>-Reaktion stattfinden kann.

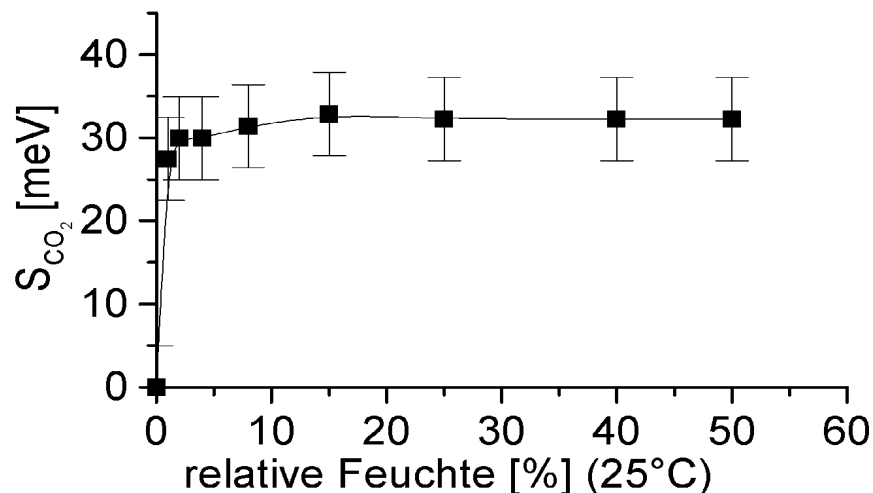


Abbildung 6.10: CO<sub>2</sub>-Sensitivität von BaCO<sub>3</sub>-Proben als Funktion der Feuchte. Die Proben-temperatur beträgt 50°C und die Temperatur im Trägergas ist 25°C.

**Feuchtequerempfindlichkeit bei 250°C:** Die Tatsache, daß die CO<sub>2</sub>-Sensitivität nicht von der Feuchte abhängt, gilt auch im Temperaturbereich des zweiten Sensitivitätsmaximums über 200°C. Allerdings findet hier auch eine Reaktion ohne Feuchte im Trägergas statt. In der Tat

scheint die  $\text{CO}_2$ -Reaktion über  $200^\circ\text{C}$  stärker an den Sauerstoffpartialdruck als an die Feuchte gekoppelt zu sein. Dies wird im folgenden bei der Präsentation der Ergebnisse zur Sauerstoffquerempfindlichkeit und zum Temperaturverhalten der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität in verschiedenen Querempfindlichkeitsszenarien deutlich.

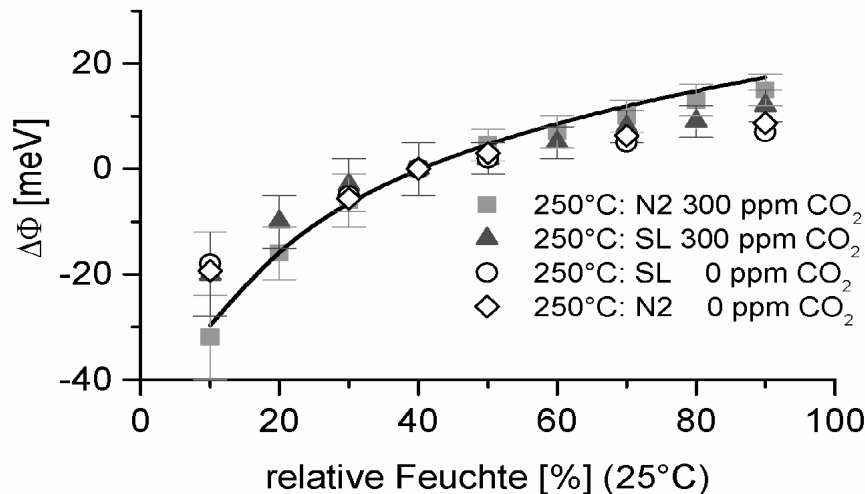


Abbildung 6.11: Austrittsleistungsänderung des  $\text{BaCO}_3$  als Funktion der relativen Feuchte bei  $25^\circ\text{C}$  Trägertemperatur und bei  $250^\circ\text{C}$  Probenstemperatur. Der Wert bei 40% relativer Feuchte wurde zum besseren Vergleich der Kennlinien wieder als Referenzwert auf 0 gesetzt.

Die reine Feuchtequerempfindlichkeit bei  $250^\circ\text{C}$  zeigt jedoch im Vergleich zu der Charakteristik bei  $50^\circ\text{C}$  ein konträres Verhalten. Abbildung 6.11 zeigt die analogen Kennlinien wie in Abbildung 6.8, diesmal aber bei  $250^\circ\text{C}$  Probenstemperatur. Als Trägergase wurden jeweils synthetische Luft (SL) oder Stickstoff ( $\text{N}_2$ )<sup>23</sup> verwendet. Als markantes Merkmal der Reaktion im hohen Temperaturbereich fällt auf, daß diesmal ein positiver Koeffizient die einfache Feuchtequerempfindlichkeit beschreibt. Anders als bei  $50^\circ\text{C}$  nimmt die gemessene Austrittsleistungsänderung mit zunehmender Feuchte zu. Dieses Verhalten ist am stärksten ohne Sauerstoff und mit  $\text{CO}_2$  im Trägertgas. Sowohl bei Hinzufügen von Sauerstoff zum Gasstrom als auch bei Wegnahme von  $\text{CO}_2$  aus dem Trägertgasstrom wird die Kurve flacher.

<sup>23</sup>Der verwendete Stickstoff hatte eine Konzentration von Restsauerstoff im ppm-Bereich.

**Querempfindlichkeit zu Sauerstoff:** Abbildung 6.12 zeigt die Austrittsleistungsänderung von Bariumkarbonat als Funktion eines variierenden Sauerstoffpartialdruckes. Bei den Messungen konnte der Partialdruck im Bereich von 0,7% bis 20% variiert werden. Der Meßpunkt bei 10 ppm O<sub>2</sub> entspricht dem Meßwert in Stickstoff, welcher laut Spezifikation eine Reinheit von 99,999% hat, wobei Sauerstoff die Hauptverunreinigung ist. Alle Werte in der Abbildung wurden auf den Meßwert bei 20% Sauerstoff bezogen. Dieses Vorgehen ist analog zu dem bei der Darstellung der Feuchtekenlinien in Abbildung 6.8. Dadurch können die relativen Änderungen der Austrittsarbeit durch Sauerstoff in den verschiedenen Trägergasbedingungen besser verglichen werden.

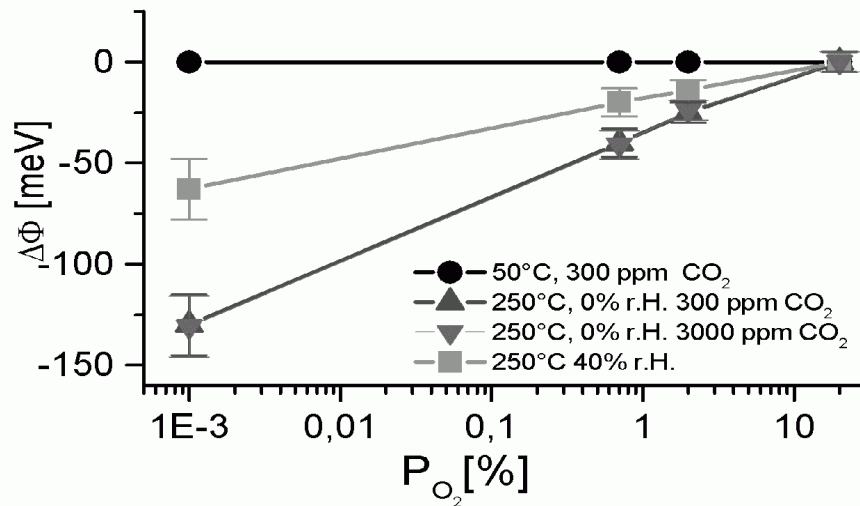


Abbildung 6.12: Austrittsleistungsänderung des BaCO<sub>3</sub> als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes unter verschiedenen Trägergasbedingungen. Sensortemperaturen waren 50°C und 250°C. Als Referenzpunkt wurde die Austrittsleistungsänderung bei 20% Sauerstoff in den verschiedenen Trägergasen auf Null gesetzt.

In der Abbildung 6.12 ist repräsentativ für alle durchgeführten Messungen bei 50°C die Kennlinie in 300 ppm CO<sub>2</sub> und 25% relativer Feuchte angegeben. Der Feuchtwert bezieht sich wie immer auf die Trägergastemperatur von 25°C. Bei dieser Temperatur hängt die Austrittsarbeit nicht vom Sauerstoffpartialdruck ab. Dasselbe Ergebnis wurde bei 0 ppm und 3000 ppm CO<sub>2</sub> sowie bei verschiedenen Feuchten erzielt.

Anders verhält es sich bei 250°C. Ohne zugemischte Feuchte im Trägergas zeigt BaCO<sub>3</sub> eine starke Reaktion auf Sauerstoff. Diese ist unabhängig

vom tatsächlichen  $\text{CO}_2$  Partialdruck. Vor dieser Messung wurde die Kammer 5 h mit trockener synthetischer Luft gespült. Man kann jedoch davon ausgehen, daß trotzdem noch eine gewisse Restfeuchte vorhanden ist. Die kontrollierte Zugabe von 40% relativer Feuchte (bei 25°C Trägergastemperatur) ändert die Charakteristik der Sauerstoffkennlinie: die Kurve wird flacher.

**Temperaturverhalten der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität:** In den zuvor beschriebenen Messungen wurde gefunden, daß im Raumtemperaturbereich – also bei dem  $\text{CO}_2$ -Sensitivitätsmaximum bei 50°C – die Reaktion erst durch das Vorhandensein von Feuchte zustande kommt. Sauerstoff hat hier weder einen Effekt auf die Austrittsarbeit noch auf die  $\text{CO}_2$ -Sensitivität. Bei 250°C waren die Verhältnisse nicht so klar:  $\text{BaCO}_3$  reagiert hier sowohl auf Sauerstoff- als auch auf Feuchteänderungen. Das Fehlen oder Zumischen eines der drei Gaskomponenten ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{O}_2$ ) ändert zwar die Kennlinien der anderen Gase, aber ein eindeutiges Ausbleiben einer Reaktion wie bei dem System  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  bei 50°C konnte nicht beobachtet werden.

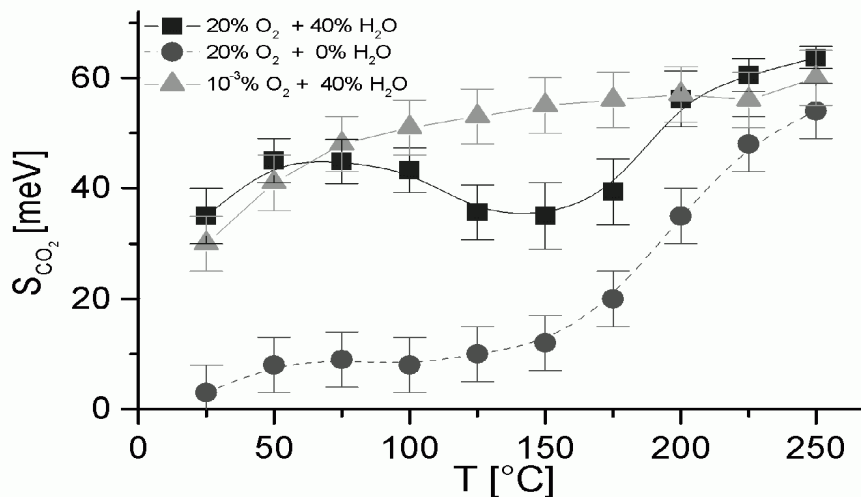


Abbildung 6.13: Temperaturabhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität  $S_{\text{CO}_2}$  in verschiedenen Trägergasen. Die Kammertemperatur ist 25°C.

Als letzten wichtigen Aspekt der Querempfindlichkeit wird daher erneut die Temperaturabhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität untersucht. Diesmal wird die Zusammensetzung des Trägergases variiert. Abbildung 6.13 zeigt noch einmal die Temperaturkennlinie der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität  $S_{\text{CO}_2}(T)$  in

synthetischer Luft bei 40% relativer Feuchte und 25°C Trägertemperatur wie schon in Abbildung 6.6. Darüber hinaus zeigt die Abbildung die Temperaturkennlinie in trockener synthetischer Luft (nach einem 5 stündigen Spülprozeß) und die Temperaturkennlinie in Stickstoff (mit Restsauerstoff) und 40% relativer Feuchte.

Der Fall ohne Feuchte im Trägertgas zeigt noch einmal das Resultat, daß die CO<sub>2</sub>-Sensitivität im Temperaturbereich zwischen 25°C und 100°C verloren geht. Ab ca. 150°C setzt dann der zweite Prozeß ein, der offenbar nicht mehr durch das Fehlen der Feuchte behindert wird. Auch das Fehlen von Sauerstoff bei Anwesenheit von Feuchte liefert bis 100°C keine neuen Ergebnisse: Die Sensitivität ist unabhängig vom Fehlen des Sauerstoffs. Überraschend ist, daß ohne Sauerstoff im Trägertgas die CO<sub>2</sub>-Sensitivität kein Minimum bei ca. 150°C durchläuft, sondern direkt auf den Wert bei 250°C ansteigt.

### 6.3.3 Antwortzeiten der CO<sub>2</sub>-Sensitivität

Die Ansprechzeiten eines Sensors sind neben den Sensitivitäten selbst ein wichtiger Parameter für eine Sensoranwendung. Daneben können sie – wie in Kapitel 4 in dem Abschnitt über die Langmuiradsorption dargelegt – Informationen über die Reaktion selbst liefern. Im hohen Temperaturbereich der Sensitivität bei 250°C lagen die Ansprechzeiten der Reaktionen jeweils unter 30s und sind damit in der Größenordnung der Gastauschzeiten der Meßapparatur (vgl. Kap. 3.3). Daher werden in diesem Abschnitt nur Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion im Bereich des Sensitivitätsmaximums bei 50°C beschrieben.

Die Anstiegszeit der CO<sub>2</sub>-Reaktion ist partialdruckabhängig. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Es wurden jeweils die  $t_{90}$ -Zeiten der Reaktion ausgehend vom Wert der Austrittsarbeit an synthetischer Luft zu ihrem Wert an synthetischer Luft mit CO<sub>2</sub> bestimmt. Die Feuchte betrug 40% bei einer Trägertemperatur von 25°C und einer Probertemperatur von 50°C. Alle Messungen wurden an siebgedruckten Dickfilmen mit einer Dicke von ca.  $100 \pm 20\mu\text{m}$  Schichtdicke durchgeführt. Die großen Fehler im Bereich kleiner Partialdrücke in der Abbildung resultieren aus der Signaldrift. Wie in Abschnitt 6.1 beschrieben erreichen Proben, die ohne CO<sub>2</sub> im Trägertgas vermessen werden, nur

schlecht eine konstante Baseline. Bei den langen Antwortzeiten im Bereich kleiner Partialdrücke bestand daher das Problem, die Probenantwort von der Drift zu trennen. Der  $\text{CO}_2$ -Partialdruckverlauf der Anstiegszeit des  $\text{CO}_2$  Signals zeigt qualitativ das erwartete Verhalten einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Partialdrücken.

Neben dieser Abhängigkeit zeigte die  $t_{90}$ -Zeit des  $\text{CO}_2$ -Signals eine zusätzliche Abhängigkeit von der Feuchte im Trägergas. Dies ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Die Abbildung zeigt die  $t_{90}$ -Zeit des  $\text{CO}_2$ -Signals auf 3000 ppm  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen Feuchten. Die anderen Meßbedingungen sind die gleichen wie bei Abbildung 6.14. Hier erkennt man noch einmal das bereits beschriebene Verhalten, daß die  $\text{CO}_2$ -Reaktion bei  $50^\circ\text{C}$  erst unter Beisein von Feuchte stattfinden kann. In der Ansprechzeit äußert sich das in einer verlangsamten  $\text{CO}_2$ -Reaktion unterhalb von 30% relativer Feuchte. Oberhalb von ca. 40% relativer Feuchte ist die Ansprechzeit konstant.

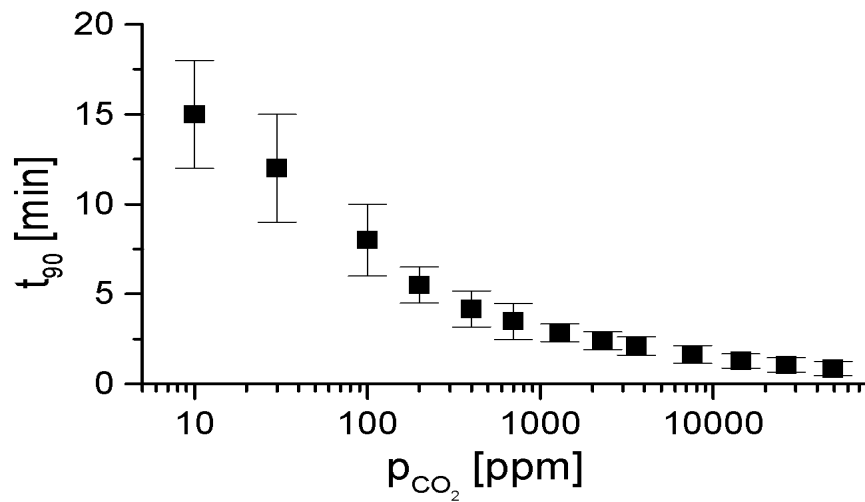


Abbildung 6.14: Partialdruckabhängigkeit der  $t_{90}$ -Anstiegszeit des CO<sub>2</sub>-Signals bei 50°C Proben temperatur und 40% relativer Feuchte. Trägergas war synthetische Luft bei 25°C.

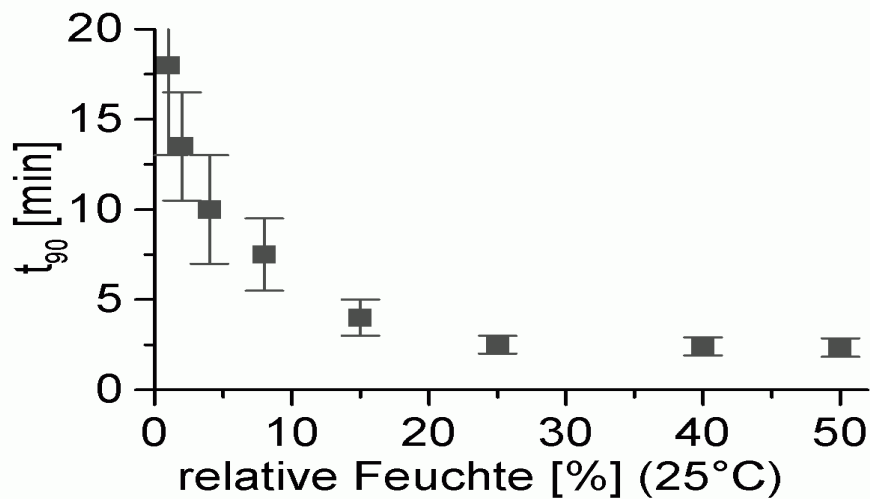


Abbildung 6.15: Feuchteabhängigkeit der  $t_{90}$ -Anstiegszeit des CO<sub>2</sub>-Signals bei 50°C Proben temperatur auf einen 3000 ppm CO<sub>2</sub>-Gasstoß. Trägergas war synthetische Luft bei 25°C.

## 6.4 Die Sensitivität auf $\text{NO}_2$

Neben  $\text{CO}_2$  reagiert  $\text{BaCO}_3$  auch auf  $\text{NO}_2$ . Da die Goldnetze der Kelvinsonden ebenfalls auf dieses Gas reagieren, macht die Untersuchung der  $\text{NO}_2$ -Sensitivität Referenzmessungen notwendig. Es wurde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  als Referenzmaterial verwendet (vgl. Kap. 5.2). Dabei gelangen jedoch reproduzierbare Messungen nur bis zu einer Temperatur von ca.  $150^\circ\text{C}$ . Darüber schwankten die gemessenen Werte mitunter mit einem Fehler von über 100%. Dies wird darauf zurückgeführt, daß bei Messungen mit beheizten Proben die Goldsonde indirekt und undefiniert mitgeheizt wird (vgl. Kapitel 3.1.3). Aus diesem Grund werden im folgenden nur Messungen bis maximal  $150^\circ\text{C}$  präsentiert.

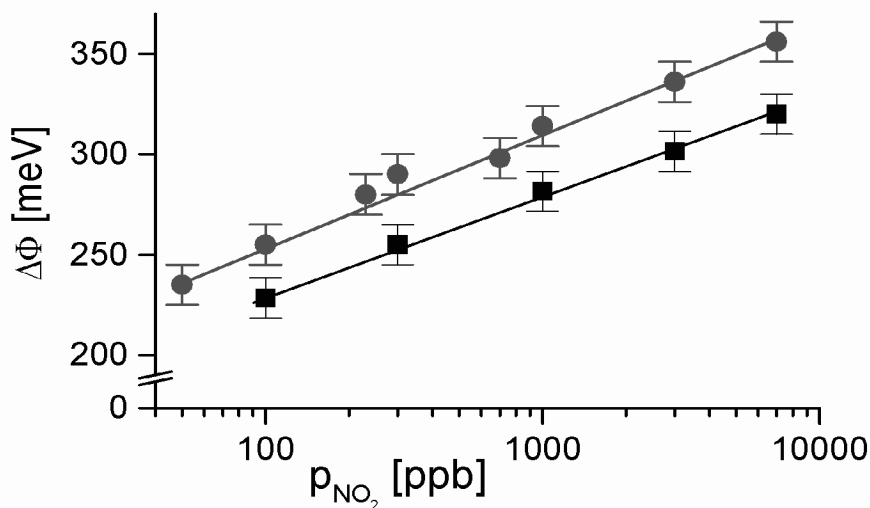


Abbildung 6.16: Kennlinie der Austrittsarbeitendifferenz von  $\text{BaCO}_3$  gegen Siliziumnitridreferenz als Funktion des  $\text{NO}_2$  Partialdrucks bei  $50^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$  Probertemperatur. Trägergas ist synthetische Luft bei 40% relativer Feuchte und  $25^\circ\text{C}$ .

Abbildung 6.16 zeigt die Partialdruckkennlinien des  $\text{NO}_2$ -Effektes von  $\Delta\Phi = \Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  bei  $25^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  Probertemperatur. Das Trägergas war synthetische Luft mit 40% relativer Feuchte. Man erkennt, daß auch für das  $\text{NO}_2$  eine Definition der Sensitivität in Analogie zu Gleichung (35) als Änderung der Austrittsarbeit pro Dekade  $\text{NO}_2$ -Partialdruck sinnvoll ist. Die so definierte Sensitivität wird im folgenden als  $S_{\text{NO}_2}$  bezeichnet.

Im Gegensatz zur  $\text{CO}_2$ -Sensitivität  $S_{\text{CO}_2}$  ist  $S_{\text{NO}_2}$  stark abhängig vom gewählten metallischen Untergrund. Tabelle 6.2 faßt die Ergebnisse der

Untersuchungen analog zu denen der CO<sub>2</sub>-Sensitivität in Tabelle 6.1 zusammen. Mit BaCO<sub>3</sub> auf den Systemen Pt/NiO und Pt/TiO<sub>2</sub> im Vergleich

Untergrund	Pt/NiO	Pt/TiO <sub>2</sub>	Au	Pt	Pt/Au	Pt/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$S_{\text{NO}_2}$ [meV]	$62 \pm 5$	$3 \pm 5$	$30 \pm 12$	$28 \pm 14$	$28 \pm 15$	$5 \pm 14$

Tabelle 6.2: Einfluß des metallischen Untergrunds auf die NO<sub>2</sub>-Sensitivität von BaCO<sub>3</sub> Dickschichten bei 50°C Proben temperatur.

bzw. Pt und Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zeigte sich gleiche CO<sub>2</sub>-Sensitivität; bei NO<sub>2</sub> ergibt sich jedoch, daß  $S_{\text{NO}_2}$  sowohl durch die Verwendung von TiO<sub>2</sub> als Haftvermittler als auch durch eine Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Zwischenschicht unterdrückt werden kann. Bei der Präparation als Pressling trat ebenfalls kein Meßeffect auf NO<sub>2</sub> auf. Die beiden Präparationen als Dünnschicht und als Dickschicht zeigten jedoch bei Verwendung des gleichen Untergrundes gleiche Sensitivitäten. Dies ist noch einmal in Abbildung 6.17 anhand einer Messung zweier Proben mit Pt/NiO und Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Untergrund gezeigt. Die Probe auf Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt zeigt nur noch eine Restreaktion auf NO<sub>2</sub>, welche auf nicht ideales Referenzieren zurückgeführt wird (vgl. Kap. 3.1.3).

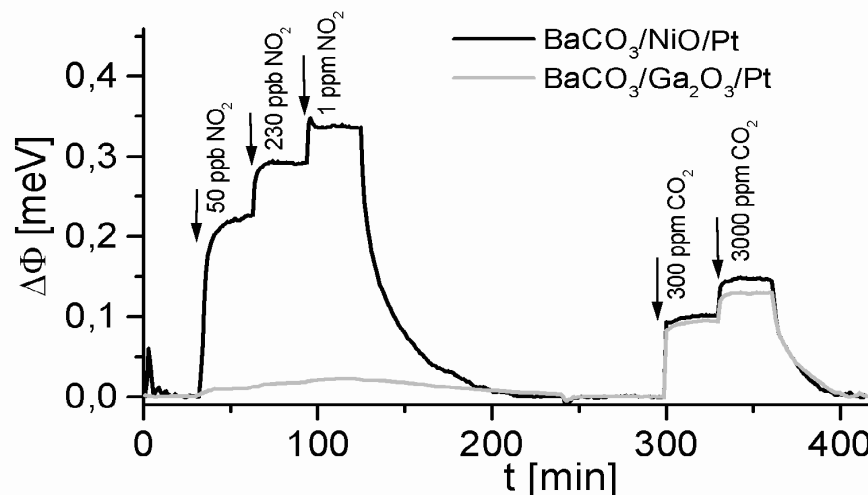


Abbildung 6.17: Meßverlauf mit variierenden Konzentrationen von CO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> gegen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Referenz. Die Proben sind ein Dickschichtfilm auf Pt/NiO und auf Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei einer Proben temperatur von 25°C. Das Trägergas ist synthetische Luft mit 40% relativer Feuchte bei 25°C. Man erkennt, wie die NO<sub>2</sub>-Sensitivität durch den oxidischen Untergrund unterdrückt wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Sensitivität  $S_{\text{NO}_2}$  von  $\text{BaCO}_3$  auf Pt/NiO Untergrund gegen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Referenz ist in Abbildung 6.18 in Analogie zu Abbildung 6.13 gezeigt. Die Fehler entsprechen der Summe der Fehlerquadrate der statistischen Fehler aus verschiedenen Messungen mit unterschiedlichen Proben oder Referenzen und den systematischen Fehlern des Aufbaus (Kapitel 3.1.2). Der Vergleich der Kurven mit und ohne  $\text{CO}_2$  im Trägergas zeigt die Unabhängigkeit der  $\text{NO}_2$ -Sensitivität von diesem anderen Zielgas. Dieses Verhalten der Unabhängigkeit der Sensitivität auf  $\text{NO}_2$  von der  $\text{CO}_2$ -Konzentration gilt umgekehrt nur mit Einschränkungen: Bei geringen Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  – das heißt hier im Bereich unter 1 ppm – ist auch die  $\text{CO}_2$ -Sensitivität unabhängig von  $\text{NO}_2$ . Bei höheren  $\text{NO}_2$ -Partialdrücken wird die  $\text{CO}_2$ -Sensitivität vermindert. Auch die Anwesenheit oder Abwesenheit von Sauerstoff im Trägergas scheint – im Rahmen des Fehlers – keinen Einfluß auf die  $\text{NO}_2$ -Sensitivität zu haben. Bei Fehlen von Feuchte im Trägergas ist die  $\text{NO}_2$ -Sensitivität ähnlich wie die  $\text{CO}_2$ -Sensitivität reduziert.

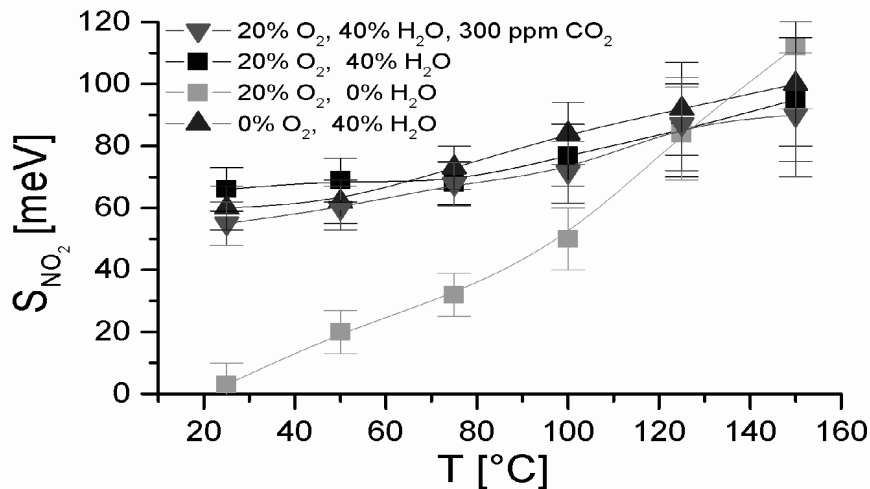


Abbildung 6.18: Temperaturabhängigkeit der  $\text{NO}_2$ -Sensitivität bei verschiedenen Trägergasen. Trägertemperatur ist  $25^\circ\text{C}$ .

---

## 7 Experimentelle Untersuchungen der Adsorbate

Die Kelvinmessungen in Kapitel 6 haben verdeutlicht, daß Feuchte einen wesentlichen Beitrag zur  $\text{CO}_2$ -Sensitivität im Raumtemperaturbereich liefert. Insbesondere seien zusammenfassend genannt:

- Verlangsamung der  $\text{CO}_2$ -Reaktion bei geringen Feuchten
- Fehlen der  $\text{CO}_2$ -Reaktion in trockenem Trägergas
- Schwächere Feuchtereaktion bei Anwesenheit von  $\text{CO}_2$

Aus diesen Gründen wird in diesem Kapitel der Feuchteeinfluß und die Oberflächenreaktion bei Raumtemperatur genauer untersucht. Der erste Abschnitt ist Untersuchungen zur Feuchtebelegung der Oberfläche gewidmet. Es werden die Menge der adsorbierten Feuchte und deren dielektrischen Einflüsse untersucht. Im zweiten Abschnitt des Kapitels wird anhand von DRIFT-Spektren die molekulare Oberflächenzusammensetzung der Adsorbate qualitativ betrachtet. Diese Methode liefert insbesondere im Abschnitt 7.2.2 genaue Hinweise, welche Oberflächenspezies sich unter  $\text{CO}_2$ -Adsorption ausbilden.

### 7.1 Untersuchung der Feuchtebelegung auf $\text{BaCO}_3$

Die Menge der adsorbierten Feuchte auf der  $\text{BaCO}_3$ -Oberfläche kann mit Hilfe von thermogravimetrischen Messungen abgeschätzt werden. Diese Daten werden im zweiten Abschnitt des Kapitels in 7.2.1 durch IR-Messungen ergänzt. Der Einfluß einer solchen Feuchtebelegung auf die dielektrischen Eigenschaften des Materials wird durch Kapazitätsmessungen untersucht.

#### 7.1.1 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer TGA7 durchgeführt. 8,5 mg des  $\text{BaCO}_3$ -Pulvers, das auch für die Dickschichtpräparation verwendet wurde, wurde in einem Platintiegel mit einer Heizrate von 2 K/min in trockener synthetischer Luft aufgeheizt. Das Pulver war zuvor an Raumluft mit ca. 50% relativer Luftfeuchte gelagert.

Abbildung 7.1 zeigt das Resultat der Messung. Im Bereich zwischen 100°C und 300°C nimmt die Masse um insgesamt 0,15% ab. In diesem Temperaturbereich findet ohne Feuchte in der Umgebungsatmosphäre keine Zersetzung oder Umsetzung des Materials zum Hydrogenkarbonat statt (vgl. Kap. 2). Aus diesen Gründen wird die Massenabnahme von 0,15% auf die Desorption von Feuchte zurückgeführt. Dieses Ergebnis wurde auf

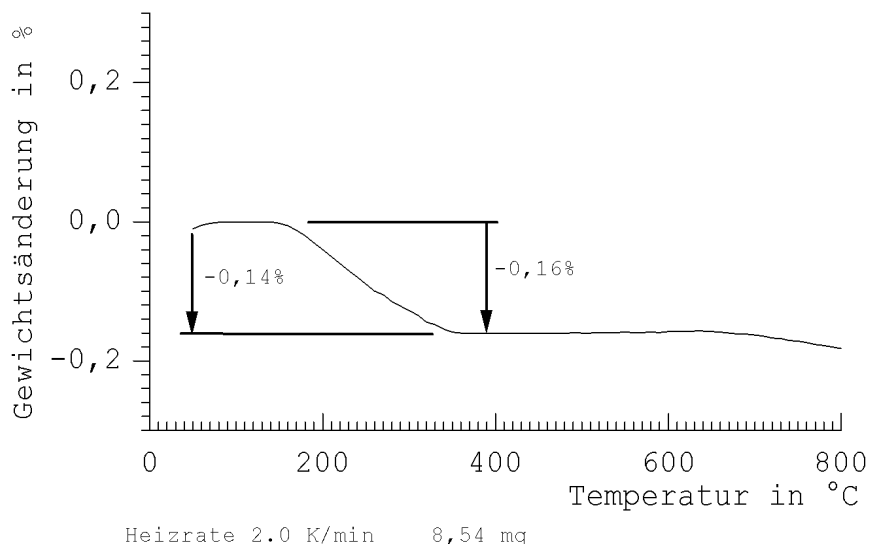


Abbildung 7.1: Thermogravimetrische Messung an  $\text{BaCO}_3$ -Pulvern (Johnson-Matthey): Die Massenabnahme von ca. 0,15% wird auf Feuchtedesorption zurückgeführt.

umgekehrtem Weg verifiziert. Dazu wurden 10 g des  $\text{BaCO}_3$ -Pulvers an Raumluft (50% relative Feuchte) im Rohrofen auf 500°C aufgeheizt und die Massenzunahme während des Abkühlens beobachtet. Die gefundenen Massenzunahmen von 0,14% stimmen mit den Ergebnissen der Thermogravimetrie überein.

Rechnet man mit der BET-Oberfläche von 2,2  $\text{m}^2/\text{g}$  (vgl. Kap 5.1), so kann die Feuchtebelegung der Oberfläche abgeschätzt werden. Mit der Massenabnahme von ca. 0,15% ergibt sich ein Wert für die Belegungsdichte von ca.  $6,8 \cdot 10^{-4} \text{g}/\text{m}^2$  und mit der Dichte von Wasser von ca. 1  $\text{kg}/\text{l}$  eine Dicke des Wasserfilms von 0,7  $\text{nm}^{24}$ . Mit der „Größe“ eines Wassermoleküls zwischen 1 bis 2 Å erhält man dann eine Bedeckung von 3-7 Monolagen. Geht man andersherum davon aus, daß der Wert  $1,5 \cdot 10^{-8} \text{g}/\text{cm}^2$  (nach Daten aus [Lee96]) ein typischer Wert für die Mas-

<sup>24</sup>Nach [Cli75] weicht die Dichte des Wassers in 30 Å dicken Filmen nur um 1% von dem Wert in der flüssigen Phase ab.

se des Wassers in einer Monolage ist, so erhält man für die Anzahl der Monolagen bei den obigen Bedingungen einen Wert von 4-5.

Aufgrund dieser beiden Abschätzungen wird im folgenden davon ausgegangen, daß bei Raumtemperatur und ca. 50% Luftfeuchte Wasser mit einer typischen Belegung von ca.  $5 \pm 2$  Monolagen auf BaCO<sub>3</sub> adsorbiert ist.

### 7.1.2 Kapazitätsmessung

Eine Feuchtebelegung der Kornoberfläche, wie die eben abgeschätzte, wird in kapazitiven Feuchtesensoren verwendet, da die Änderung der Dielektrizitätskonstante und damit der Kapazität als Signal benutzt werden kann. Dieser Einfluß der Feuchtebelegung auf die Dielektrizität von BaCO<sub>3</sub> wird im folgenden untersucht. Die Daten werden später bei der Interpretation der Kelvinmessungen aus Kapitel 6.3 benötigt.

Die Kondensatoren für die folgenden Messungen wurden aus denselben Substraten hergestellt wie die, die für die Kelvinproben verwendet wurden. Jeweils zwei dieser 6x6 mm Korundsubstrate mit 2  $\mu\text{m}$  Pt als Metallisierung und 0,5  $\mu\text{m}$  Ni als Haftvermittler wurden mit BaCO<sub>3</sub> Siebdruckpaste bepinselt und als Sandwich-Struktur bei 500°C gesintert. Es wurde also derselbe Temperprozeß wie bei den Kelvinproben verwendet. Die Dicke der Karbonatschicht wurde nach dem Sintern mit einer Schiebleere bestimmt. (Die Substratdicke war bekannt.) Die Kapazität dieser Proben wurde bei 25°C und 50°C Proben temperatur in synthetischer Luft ohne und mit 300 ppm CO<sub>2</sub> im Trägergas als Funktion der Feuchte bestimmt. Die Kammertemperatur und die Temperatur des Trägergases betragen 25°C. Es wurde eine Impedanzbrücke DigiBridge 1657 RLC von GenRad und ein Impedance/Gain-Phase Analyzer 4194 A von Hewlett Packard verwendet. Der linke Teil der Abbildung 7.2 zeigt die gemessenen Kapazitäten einer einzelnen Probe. Der Probenwiderstand war bei den höchsten Feuchten noch größer als 1 M $\Omega$ . Der rechte Teil der Abbildung zeigt die aus den gemessenen Kapazitäten und aus den Geometriedaten der Proben bestimmten Werte für  $\epsilon_r$ . Die Fehler entsprechen der Summe der Fehlerquadrate aus den statistischen Fehlern aus verschiedenen Messungen und den Ungenauigkeiten beim Abschätzen der Geometriedaten der Kondensatoren.

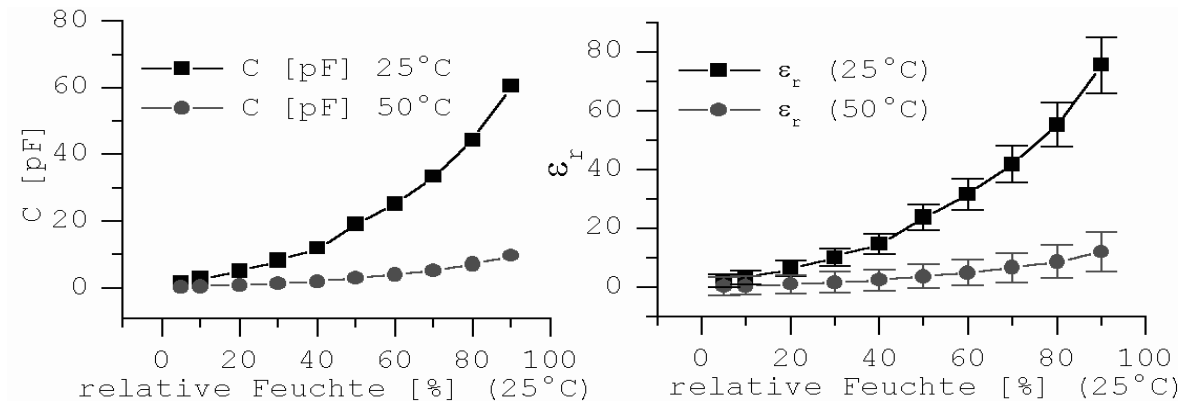


Abbildung 7.2: Bestimmung der Feuchteabhängigkeit von  $\epsilon_r$  bei  $\text{BaCO}_3$  (rechts) aus den Kapazitäten (links) eines Kondensatoraufbaus. Die Kondensatoren waren ungeheizt bzw. auf  $50^\circ\text{C}$  selbstbeheizt. Als Trägergas wurde synthetische Luft verwendet. An- und Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  im Trägergas hatte keinen Einfluß auf die gemessenen Kapazitäten.

Die  $\text{CO}_2$  Konzentration hatte *keinen Einfluß* auf die gemessenen Kapazitäten und Dielektrizitätswerte. Man erkennt, wie mit zunehmender Feuchte die Dielektrizität der Proben durch die Aufnahme von Feuchte steigt. Bei geringen Feuchten unter 10% ergeben sich Werte für  $\epsilon_r \leq 10 \pm 3$  was grob dem Literaturwert von 8,53 in [Mey32] entspricht.

## 7.2 DRIFT-Spektroskopie zur Oberflächenanalyse

Die DRIFT-Spektroskopie erwies sich als geeignete Methode, die Oberflächenbelegung eines Materials unter Gasadsorption und die Zusammensetzung der Adsorbatphase zu untersuchen. Dies gelang für die Gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Untersuchungen an  $\text{NO}_2$  konnten wegen der mangelnden Stabilität der optischen Fenster nicht durchgeführt werden (vgl. Kap 3.2). In den folgenden Messungen wurde die KM-Funktion (vgl. Kap 3.2) einer  $\text{BaCO}_3$  Oberfläche unter verschiedenen Gasatmosphären aufgenommen. Untersucht wurde synthetische Luft als Trägergas mit variierender Feuchte und  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen. Abbildung 7.3 zeigt das Spektrum einer  $\text{BaCO}_3$ -Oberfläche. Zur Berechnung dieses Spektrums wurde die spektrale Intensitätsverteilung der Quelle selbst als Referenzspektrum durch das Rohspektrum der ungeheizten Oberfläche dividiert. Das Referenzspektrum wurde mit Hilfe eines Spiegels, der am Ort der Probe in der DRIFT-Kammer montiert wurde, erhalten. Beide Spektren, Probe und Referenz, wurden in trockener synthetischer Luft mit einer Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Dazu wurde die Meßkammer jeweils 2h mit

trockener synthetischer Luft gespült. In der Grafik sind die typischen IR-Peaks des  $\text{BaCO}_3$  erkennbar. Der Zuordnung liegen die Angaben in [Euc55a, Euc55b] zugrunde. Die Hauptschwingungen sind:

- $\delta = 690 \text{ cm}^{-1}$  Deformationsschwingung in der Symmetrieebene des Karbonations
- $\gamma = 862 \text{ cm}^{-1}$  Deformationsschwingung senkrecht zur Symmetrieebene des Karbonations
- $\nu(a) = 1430, 1460 \text{ cm}^{-1}$  antisymmetrische Valenzschwingung in Bezug auf das C-Atom
- $\nu(s) = 1070 \text{ cm}^{-1}$  symmetrische Valenzschwingung in Bezug auf das C-Atom

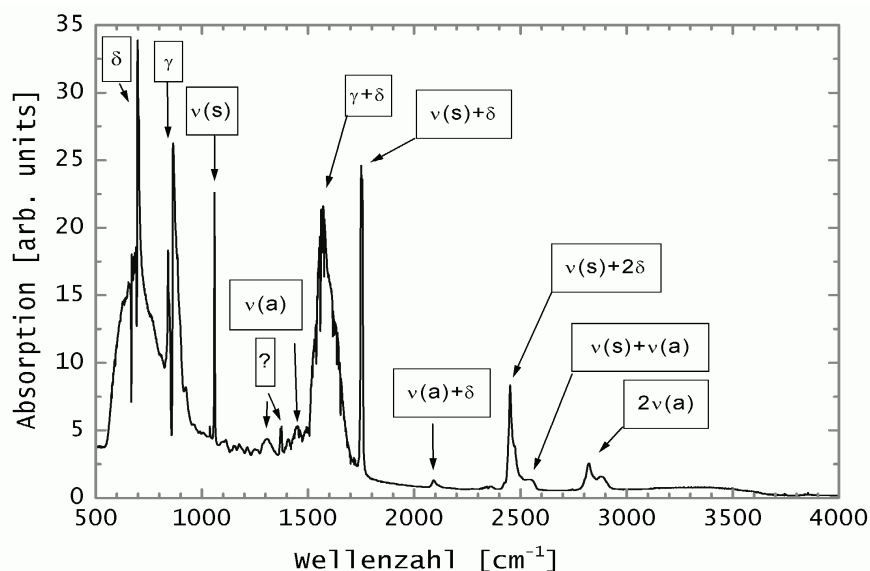


Abbildung 7.3: DRIFT-Spektrum einer  $\text{BaCO}_3$ -Oberfläche mit den materialtypischen Peaks (siehe Text).

Diese Peaks sind Zuständen der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen im Kristallgitter zugeordnet und resultieren aus der endlichen Eindringtiefe des diffus reflektierten Lichtes. Sie haben so starke Intensität, daß Adsorbate in dieser Darstellung noch nicht erkannt werden können. Lediglich der breite Bereich um  $1500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma + \delta$ ) kann möglicherweise einfach gebundenen Karbonationen an der Oberfläche zugeordnet werden ([Bus82] „unidentate carbonat ions“). Die breite, flache Struktur zwischen  $3000$  bis  $3500 \text{ cm}^{-1}$  kann als molekular adsorbiertes Wasser identifiziert werden (vgl. [Kit93]). Diese

Struktur wird in Abschnitt 7.2.1 verwendet, um die Menge des adsorbierten Wassers zu charakterisieren.

Die im folgenden zur Untersuchung der Oberfläche dargestellten Spektren wurden aus einem Spektrum der Karbonatoberfläche am Zielgasgemisch und einem Referenzspektrum der Karbonatoberfläche am Trägergas durch Quotientenbildung berechnet. Durch diese Berechnung fallen die Banden der Volumenzustände heraus und man kann die Adsorbate erkennen. Zur Untersuchung der  $\text{CO}_2$ -Belegung an feuchter synthetischer Luft wurde z.B. ein Referenzspektrum der Oberfläche an feuchter synthetischer Luft ohne  $\text{CO}_2$  aufgenommen.

### 7.2.1 Untersuchung der Feuchtebelegung der Oberfläche

Vor dieser Untersuchung wurde die Probe in der Driftkammer auf  $100^\circ\text{C}$  aufgeheizt und mit trockenem Stickstoff 4 Tage lang gespült, um die Oberflächenfeuchte der Probe soweit wie möglich zu reduzieren. Ein Spektrum dieser Oberfläche bei Raumtemperatur in trockener synthetischer Luft diente als Referenzspektrum für die folgenden Messungen.

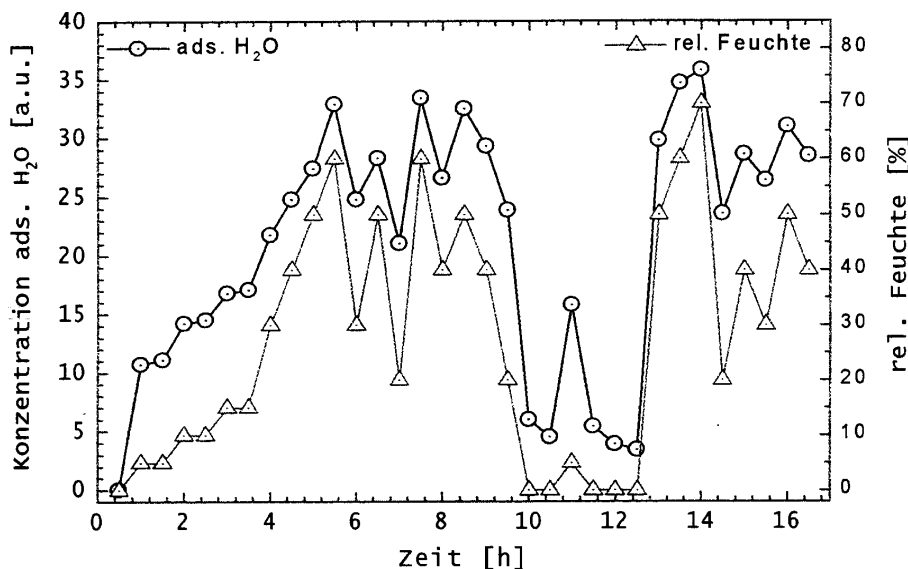


Abbildung 7.4: Kubelka Munk Intensität der Feuchtebande zwischen  $3000$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$  bei verschiedenen relativen Feuchten im Gleichgewicht. Die Proben und die Trägergastemperatur betragen  $25^\circ\text{C}$ .

Abbildung 7.4 zeigt die Kubelka Munk (KM) Intensität der breiten Bande der adsorbierten Feuchte während der Messung, in deren Verlauf alle

30 min die relative Feuchte auf Werte zwischen 0 und 80% variiert wurde. Trägergas- und Proben temperatur betrug 25°C. Man erkennt, wie die Intensität der IR-Bande der adsorbierten Feuchte zwischen 3000 und 3500 cm<sup>-1</sup> der eingestellten relativen Feuchte im Trägergas folgt. Anhand der Feuchtestufen zu Anfang des Meßverlaufes erkennt man, daß nach Einstellen eines Feuchtwertes auch die adsorbierte Feuchte an der Oberfläche schnell einen konstanten Wert annimmt und nicht etwa Feuchte über längere Zeiten auf der Oberfläche kumuliert. Allerdings wird bei Feuchte 0 im Trägergas der Anfangszustand der Oberfläche nicht mehr in der Spülzeit von einer Stunde erreicht.

Es wird angenommen, daß die Daten der KM-Funktion proportional zur Wasserbelegung der Probenoberfläche ist<sup>25</sup> und daß der Zustand nach dem Spülen mit trockener Luft einer wasserfreien Oberfläche entspricht. Unter dieser Voraussetzung können sie in Form einer Isothermen aufgetragen werden. Abbildung 7.5 zeigt diesen Auftrag. Gleichzeitig wurde in der Grafik am rechten Rand als Vergleichsachse angegeben, welcher Monolagenbedeckung mit Feuchte die Intensitätswerte entsprechen würden, wenn als Feuchtebedeckung bei 50% relativer Feuchte der Wert von 5 Monolagen aus der groben Abschätzung in Abschnitt 7.1 zugrunde gelegt wird.

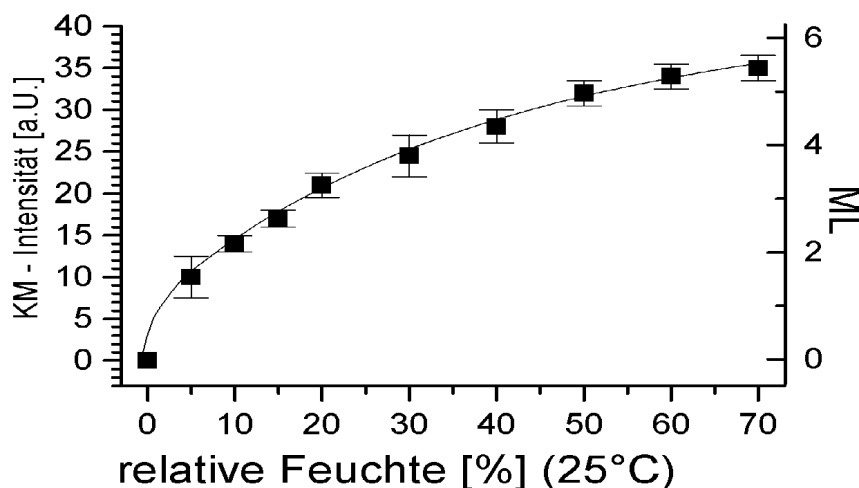


Abbildung 7.5: Kubelka Munk Intensität der Feuchtebande aus Abbildung 7.4 als Funktion der relativen Feuchte bei 25°C.

<sup>25</sup>Wie in Kap. 3.2 erwähnt, gilt diese Annahme nur für homogene, optisch isotrope Gemische, wird aber auch für Adsorbate angewendet

### 7.2.2 Oberflächenspezies unter CO<sub>2</sub>-Begasung

Abbildung 7.6 zeigt das DRIFT-Spektrum einer BaCO<sub>3</sub>-Oberfläche unter CO<sub>2</sub>-Begasung bei 30% relativer Feuchte. Probe und Trägergas hatten eine Temperatur von 25°C. Als Referenzspektrum wurde ein Spektrum der Oberfläche unter denselben atmosphärischen Bedingungen jedoch ohne CO<sub>2</sub> aufgenommen.

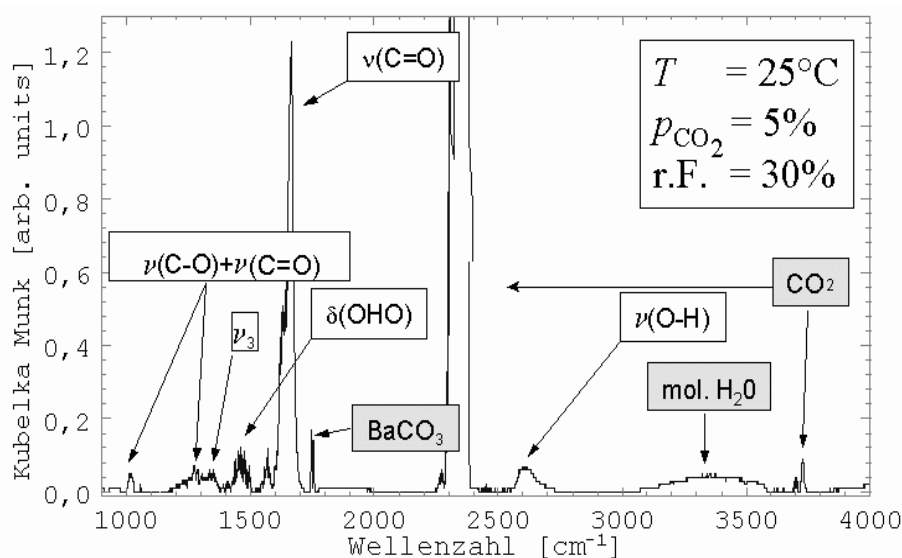


Abbildung 7.6: Drift Spektrum einer BaCO<sub>3</sub>-Oberfläche bei 30% relativer Feuchte und 5% CO<sub>2</sub> im Trägergas. Die Probe war unbeheizt.

Die Peaks in der Abbildung können mit den typischen IR-Banden von Hydrogenkarbonationen gemäß [Mey73] identifiziert werden. Die entsprechenden Zuordnungen sind in der Abbildung angegeben. Interessant ist die  $\delta(\text{OHO})$ -Schwingung, denn sie deutet auf eine Dimerisierung der Hydrogenkarbonationen an der Oberfläche hin [Mey73]. Neben diesen Spezies sind noch die CO<sub>2</sub>-Banden der Gasphase, die Bande des molekular adsorbierten Wassers und die  $\nu(s) + \delta$ -Schwingung des BaCO<sub>3</sub> zu sehen. Letztere beiden sind auf leichte Abweichungen gegenüber dem Referenzspektrum zurückzuführen. Die Ausbildung der Hydrogenkarbonationen wurde nur bei Anwesenheit von Feuchte im Trägergas beobachtet. Ohne Feuchte änderten sich die Spektren der BaCO<sub>3</sub>-Oberfläche nicht unter CO<sub>2</sub>-Begasung.

Zur weiteren Untersuchung dieser Hydrogenkarbonat-Belegung in feuchter, CO<sub>2</sub>-haltiger Luft wurde die starke Bande der  $\nu(\text{C} = \text{O})$ -Schwingung

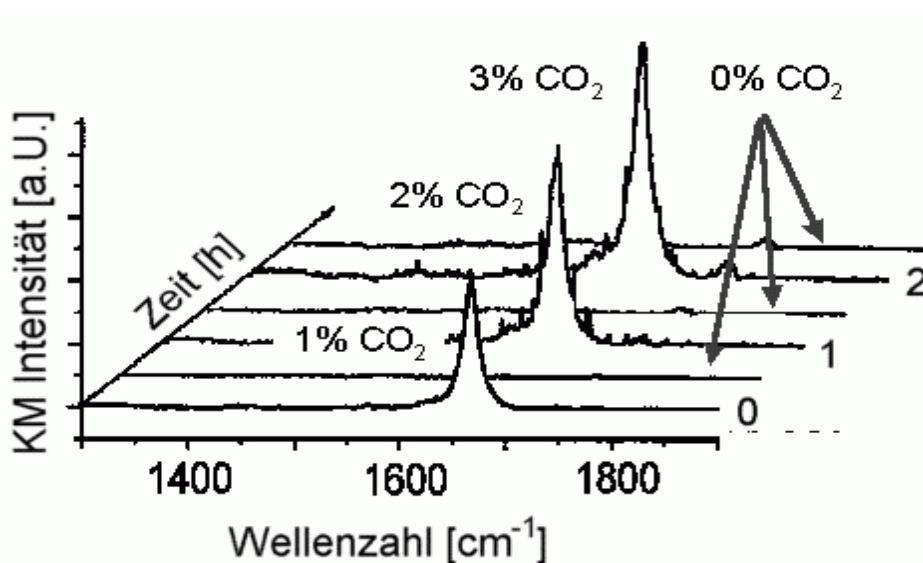


Abbildung 7.7: Serie von DRIFT Spektren einer  $\text{BaCO}_3$ -Oberfläche mit wechselndem  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Trägergas. Die Probe war unbeheizt.

bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  ausgewählt. Abbildung 7.7 zeigt anhand dieser Bande die Reversibilität der Hydrogenkarbonatbildung. Die Abbildung enthält eine Serie von Spektren in 30% relativer Feuchte, bei denen in abwechselnder Folge  $\text{CO}_2$  im Trägergas vorhanden war und nicht vorhanden war. Beim Wechsel des  $\text{CO}_2$ -Gehalts wurde jeweils 1/2 h gewartet, damit die Oberfläche in ein Gleichgewicht kommt. Zeitlich aufeinanderfolgende Spektren sind der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung seitlich zurückgesetzt dargestellt.

Abbildung 7.8 zeigt schließlich die Intensität der  $\nu(\text{C} = \text{O})$ -Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  als Funktion des Partialdruckes bei  $25^\circ\text{C}$  und bei 30% Feuchte. Die Temperaturabhängigkeit bei Probertemperaturen zwischen  $25^\circ\text{C}$  und  $140^\circ\text{C}$  ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Bei der höchsten Temperatur hoben sich die Peaks in den Driftspektren kaum mehr gegen das Rauschen ab. Vergleichbar zur Temperaturabhängigkeit des Kelvinsignals in Abbildung 6.6 zeigt auch die Hydrogenkarbonatbildung auf der Oberfläche ein Maximum bei ca.  $50^\circ\text{C}$ .

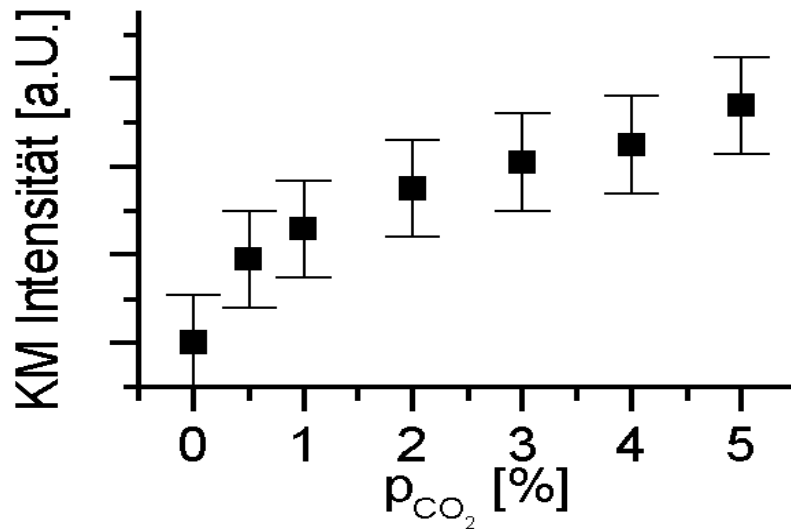


Abbildung 7.8: CO<sub>2</sub>-Partialdruckabhängigkeit der Intensität der 1650 cm<sup>-1</sup>-Bande bei 1650 cm<sup>-1</sup> im DRIFT Spektrum bei 30% relativer Feuchte. Trägergas war synthetische Luft bei 25°C.

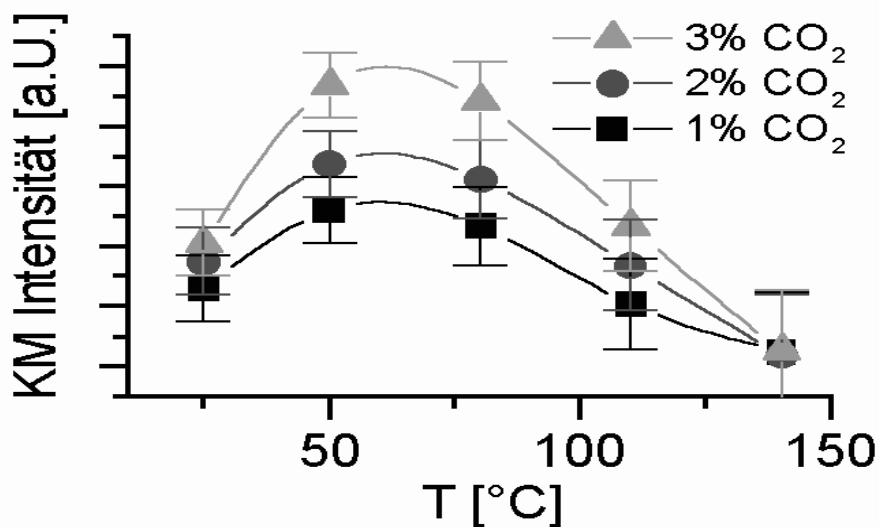


Abbildung 7.9: Temperaturabhängigkeit der Intensität der 1650 cm<sup>-1</sup>-Bande bei 1650 cm<sup>-1</sup> im DRIFT Spektrum bei 30% relativer Feuchte. Trägergas war synthetische Luft bei 25°C.

---

## 8 Diskussion des Sensorverhaltens und Modellbildung

Die untersuchten Karbonate und insbesondere das  $\text{BaCO}_3$  zeigten Gasreaktionen bei Raumtemperatur. Feuchte spielte für diese Gasreaktion eine zentrale Rolle, so daß sich die Frage stellt, worauf die Reaktion unter  $100^\circ\text{C}$  beruht und welche Rolle die Feuchte dabei spielt. Dies ist das zentrale Thema dieses Kapitels. Dazu werden verschiedene Aspekte der Sensitivitäten diskutiert und es wird versucht, mögliche Reaktionsmechanismen voneinander zu trennen, soweit es auf der Basis der durchgeführten Messungen möglich ist.

Im Temperaturverlauf der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität in Abbildung 6.6 können verschiedene Prozesse anhand der auftretenden Maxima unterschieden werden. Die Prozesse bei  $50^\circ\text{C}$  und über  $150^\circ\text{C}$  sind durch verschiedene Querempfindlichkeiten geprägt: Bei  $50^\circ\text{C}$  spielt Sauerstoff keine Rolle, bei höheren Temperaturen (ab ca.  $150^\circ\text{C}$ ) zeigt sich eine Querempfindlichkeit (Abb. 6.12).

Dazu im Gegensatz ist im unteren Temperaturbereich Feuchte zur  $\text{CO}_2$  Reaktion nötig (Abb. 6.10). Im oberen Temperaturbereich findet auch in trockenem Trägergas eine Reaktion (Abb. 6.13) statt. Darüber hinaus zeigen die gemessenen Feuchtereaktionen (Abbildungen 6.8, 6.11) ein anderes Vorzeichen des Meßeffectes: bei  $50^\circ\text{C}$  nimmt die Austrittsarbeitsdifferenz mit zunehmender Feuchte ab, bei  $250^\circ\text{C}$  mit zunehmender Feuchte zu. Diese Unterschiede werden zum Anlaß genommen, die Temperaturbereiche im folgenden separat zu diskutieren.

### 8.1 Feuchteabhängige $\text{CO}_2$ -Reaktion

Aufgrund der Überlegungen in Kapitel 4.1.3 kommen bei  $\text{BaCO}_3$  drei Alternativen vor, an denen ein Potentialabfall auftritt, der sich unter Gasbeaufschlagung ändert (vgl. Abbildung 4.2):

- $\chi_1$ —die äußere Grenzfläche zum Gasraum,
- $\chi_2$ —die Grenzfläche zur Metallisierung und
- $V_\sigma$ —der Potentialabfall über die Probe.

Die Abbildung 6.4 und 6.5 zeigten, daß der  $\text{CO}_2$ -Meßeffect unabhängig von der Probendicke und vom Korndurchmesser auftritt. Daher wird im folgenden davon ausgegangen, daß die  $\text{CO}_2$ -Konzentration nicht den Potentialabfall über die Probe  $V_\sigma$  beeinflusst.

Bei der Feuchtereaktion liegt der Fall anders: Abbildung 6.9 zeigt, daß die pure Feuchtesensitivität ohne  $\text{CO}_2$  im Trägergas stark dickenabhängig ist. Dies weist auf einen kapazitiven Feuchteeffekt hin, der im folgenden zunächst separiert wird. Danach werden die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NO}_2$ -Messungen diskutiert.

### 8.1.1 Kapazitive Feuchtereaktion

Im Rahmen der Meßgenauigkeit der Dickenbestimmung kann unter Verwendung von Formel (20) in Kapitel 4.1.3 die Dickenabhängigkeit aus dem Meßsignal eliminiert werden: Abbildung 8.1 zeigt die Daten aus Abbildung 6.9 noch einmal um die verschiedenen Schichtdicken  $d$  renormiert. Diese Kurven liegen alle übereinander, was ein Hinweis für die Anwendbarkeit von Formel (20) ist.

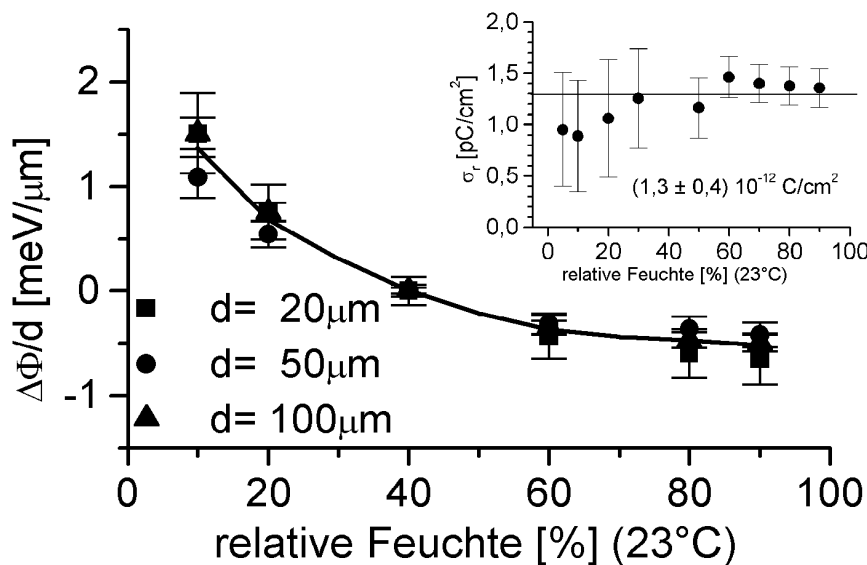


Abbildung 8.1: Die pure Feuchtereaktion ohne  $\text{CO}_2$  im Trägergas ist eine lineare Funktion der Probendicke. Im Gegensatz zu  $\Delta\phi$  in Abbildung 6.9 ist  $\Delta\Phi/d$  als Meßgröße unabhängig von der Probendicke. Mit den Daten  $\Delta\Phi/d$  und der Abhängigkeit von  $\varepsilon_r$  aus Abbildung 7.2, kann man gemäß Formel (20) die Oberflächenladung abschätzen (vgl. Inlet).

Damit verhält sich  $\text{BaCO}_3$  in reiner synthetischer Luft ohne  $\text{CO}_2$  wie

ein kapazitiver Feuchtesensor. Der rein kapazitive Feuchteeffekt kommt in Abbildung 7.2 zum Ausdruck. Mit den Daten für  $\varepsilon_r$  in dieser Abbildung kann gemäß Formel (20) die Oberflächenladung abgeschätzt werden<sup>26</sup>. Diese ist unabhängig von der Feuchte, wie das Inlet von Abbildung 8.1 zeigt. Gleichzeitig muß sie auch weitgehend unabhängig von CO<sub>2</sub> sein, da sonst die Kennlinien von  $S_{\text{CO}_2}$  als Funktion der Feuchte in Abbildung 6.10 gemäß Formel (20) auffächern müßten und sich wie oben erwähnt eine Schichtdickenabhängigkeit zeigen müßte.

Feuchte liefert bei Anwesenheit von CO<sub>2</sub> einen *zusätzlichen* Effekt, der in Abbildung 6.8 zu einer Verminderung des kapazitiven Feuchtesignals führt. Insofern stellen die Abbildungen 6.8 und 6.10 ein *symmetrisches Verhalten* der Zielgase CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O dar:

- Die CO<sub>2</sub>-Sensitivität benötigt Feuchte um aktiviert zu werden, ist dann aber feuchteunabhängig (Abbildung 6.10).
- Die H<sub>2</sub>O-Sensitivität (abgesehen vom kapazitiven Effekt) benötigt Kohlendioxid um aktiviert zu werden, ist dann aber CO<sub>2</sub> unabhängig (Abbildung 6.8).

Daher kann man schreiben:

$$\Delta\phi(p_{\text{CO}_2}, p_{\text{H}_2\text{O}}) = \Delta\phi_0 + S_{\text{CO}_2} \cdot \log p_{\text{CO}_2} + S_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \log p_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{\sigma d}{\varepsilon(p_{\text{H}_2\text{O}})\varepsilon_0}$$

Wobei die logarithmische Abhängigkeit der H<sub>2</sub>O-Sensitivität zunächst empirisch gewählt wurde (was über den vermessenen Feuchtebereich von einer Dekade im Rahmen des Fehlers immer möglich ist). Zieht man die Feuchtekenlinien in Abbildung 6.8 voneinander ab, so erhält man den reinen Anteil  $S_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \log p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Die Differenzbildung hat den Vorteil, daß vermutlich auch die reine Untergrundreaktion der Pt/NiO-Metallisierung (vgl. Kap. 5.3) herausfällt. Dies ist in Abbildung 8.2 dargestellt.

<sup>26</sup>Die Grafiken 6.9 und 8.1 zeigen die Meßwerte bezogen auf den Wert bei 40% Feuchte. Daher ist Formel (20) zur Berechnung der Oberflächenladung folgendermaßen anzuwenden:

$$V_\sigma(x) - V_\sigma(40\%) = \frac{\sigma d}{\varepsilon_0} \left( \frac{1}{\varepsilon_r(x)} - \frac{1}{\varepsilon_r(40\%)} \right)$$

Wobei  $x$  die relative Feuchte in % bezeichnet.

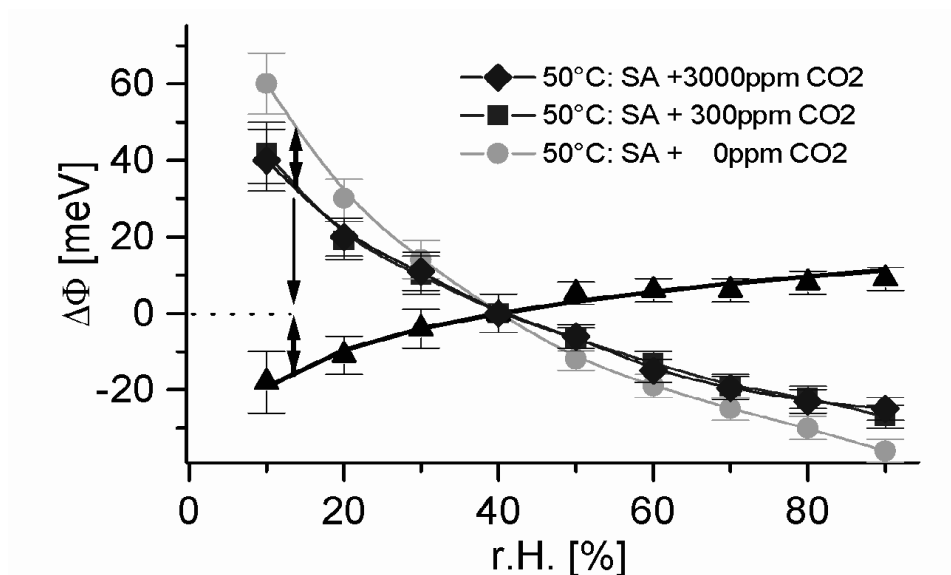


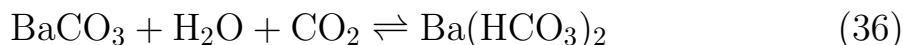
Abbildung 8.2: Subtraktion der Kennlinie ohne und mit  $\text{CO}_2$  aus Abbildung 6.8 führt auf die reine Feuchteaktion der Oberfläche ohne kapazitive Anteile (Dreiecke in der Abbildung).

### 8.1.2 Feuchteaktivierte $\text{CO}_2$ -Reaktion

Im folgenden wird der Beitrag zur Änderung der Austrittsarbeitsdifferenz  $S_{\text{CO}_2} \cdot \log p_{\text{CO}_2} + S_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \log p_{\text{H}_2\text{O}}$  diskutiert. Diese beiden Terme können nicht getrennt behandelt werden, da ihr Auftreten jeweils das Vorhandensein beider Gasspezies erfordert.

**DRIFT-Spektroskopie:** Um einen direkten Zugriff auf die Oberflächenreaktionen zu erhalten, wurden Untersuchungen mit DRIFT-Spektroskopie (vgl. Kap. 7.2) durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß die Bildung von Hydrogenkarbonationen auf der Oberfläche korreliert mit der  $\text{CO}_2$ -Reaktion im Temperaturbereich bis  $100^\circ\text{C}$  auftritt. Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit den theoretischen Berechnungen in wässriger Lösung (Kapitel 2.2 und im Anhang A) überein. Im System  $\text{BaCO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  wird die Löslichkeit von  $\text{BaCO}_3$  im Vergleich zu reinem Wasser ohne  $\text{CO}_2$  erhöht. Damit einhergehend wird auch eine größere Konzentration von Hydrogenkarbonationen im Wasser gefunden als bei der Lösung von  $\text{CO}_2$  in reinem Wasser ohne  $\text{BaCO}_3$ . Auf diesen Verstärkungsmechanismus im Vergleich zur reinen Kohlensäuredissoziation wird zurückgeführt, daß sich auf  $\text{BaCO}_3$  die Bildung der Hydrogen-

karbonationen so gut nachweisen läßt<sup>27</sup>. Als fundamentale Nettoreaktion der CO<sub>2</sub>-Gassensitivität wird daher die von [Arm47, Yan48, Sam49] postulierte Oberflächenreaktion (vgl. Kap. 2.3.2) angesehen:



wobei die Spezies auf der rechten Seite nur hydratisiert in Lösung oder – wie in diesem Fall – als Oberflächenspezies vorliegt. Es stellt sich jedoch die Frage, wie es an der Korngrenze des BaCO<sub>3</sub> durch CO<sub>2</sub>-Begasung zur Ausbildung einer Potentialbarriere und somit zu einer Austrittsarbeitsänderung kommen kann. Es wird also davon ausgegangen, daß die Reaktion keine Eigenschaft der speziellen Metall-Karbonatgrenzfläche ist, sondern an jeder Oberfläche der Karbonatkörner ablaufen kann. Das geschieht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [Arm47, Yan48, Sam49] zum radioaktiv markierten Kohlenstoff in Kapitel 2.3.2 und den Beobachtungen zum Einfluß des Untergrundes in Tabelle 6.1. Die CO<sub>2</sub>-Reaktion hängt weniger stark von der Wahl des Untergrundes ab, als die Reaktion auf NO<sub>2</sub> in Tabelle 6.2. Insbesondere kann sie nicht durch die Wahl eines nicht-metallischen Untergrundes eliminiert werden. Das heißt zunächst nicht, daß die Austrittsarbeitsänderung unter CO<sub>2</sub>-Begasung keine Beiträge der Grenzfläche zwischen Metall und Karbonat enthält. Jedoch wird eine Beschreibung des Meßeffektes gesucht, die keine direkte Reaktion an Metallelektroden darstellt.

**Adsorptionsmodelle:** Bei der Beschreibung der CO<sub>2</sub>-Reaktion an BaCO<sub>3</sub> im Rahmen eines Adsorptionsprozesses ist es wegen der Feuchtebeteiligung nötig, zumindest auf eines der Coadsorptionsmodelle (vgl. Kap. 4.2.2) zurückzugreifen. Qualitativ entspricht die Gasreaktion z.B. einem Modell das in Kapitel 4.2.2 als Ad-Adsorption bezeichnet wurde. Feuchte belegt in diesem Bild die Oberfläche vor<sup>28</sup> und CO<sub>2</sub> reagiert unter Bildung des Hydrogenkarbonates<sup>29</sup>. Die  $t_{90}$ -Zeiten des CO<sub>2</sub>-Signals zeigen eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl mit abnehmendem CO<sub>2</sub>-Partialdruck als auch mit abnehmender Feuchte (Abbildungen 6.14 und 6.15). Als Kehrwerte aufgetragen sind die Ansprechzeiten in

<sup>27</sup>Im Falle des KBr, der in Kapitel 3.2 erwähnt wurde, aber auch an gedampften Goldschichten konnte keine Hydrogenkarbonatbildung nachgewiesen werden.

<sup>28</sup>Das entspricht der Spezies G<sub>1</sub>A in Gleichung (27). Der Adsorptionsplatz A ist dabei eine BaCO<sub>3</sub>-Formeleinheit.

<sup>29</sup>Vgl. Reaktionsgleichung (27): Es wird assoziiert G<sub>2</sub>G<sub>1</sub>A ≡ Ba(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

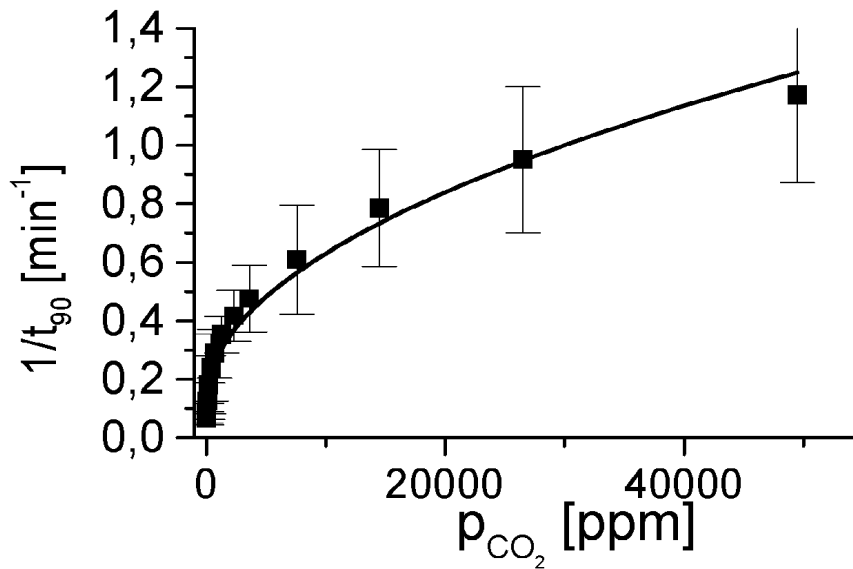


Abbildung 8.3: Der Kehrwert der  $t_{90}$ -Ansprechzeit des  $\text{CO}_2$ -Signals folgt einem Wurzelgesetz als Funktion des Partialdruckes. Dies ist typisch bei einem Modell auf der Basis einfacher Ratengleichungen, wie dem Langmuirmodell, wenn mehr als ein Gas an der Reaktion beteiligt ist.

guter Näherung Wurzelfunktionen der Partialdrücke der beteiligten Gase, wie es bei diesem Modell zu erwarten ist (vgl. Formel (28)). Dieses Verhalten zeigt Abbildung 8.3 für die  $\text{CO}_2$ -Abhängigkeit. Allerdings ist man bei der Formulierung solcher Reaktionen aufgrund der in Kapitel 4.2.1 dargelegten Probleme in starkem Maße auf Spekulationen angewiesen. Insbesondere eine Verwendung von Gleichung (21) – d.h.  $\Delta\phi \sim \theta$  – scheint nicht sinnvoll, was zuletzt eine Zuordnung der  $\theta$  und  $\Delta\phi$  Werte unmöglich macht. Gleichung (36) kann aber nicht nur als Adsorptionsgleichung mit einer  $\text{BaCO}_3$ -Formeleinheit als Adsorptionsplatz gedeutet werden, sondern auch als eine Kopplung der elektrochemischen Potentiale zwischen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaCO}_3$ . Dies führt auf die Diskussion im Sinne einer Nernstspannung im nächsten Abschnitt.

**Diskussion im Sinne einer Nernstspannung:** Die logarithmische Abhängigkeit des Meßeffectes vom  $\text{CO}_2$ -Partialdruck, die zu der Definition der Sensitivität in Gleichung (35) führt, kann als „nernstähnliches“ Verhalten gedeutet werden. Betrachtet man die  $\text{CO}_2$ -Reaktion, so entsprechen die Steigungen der beiden Kurven bei  $25^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  aus Abbildung 6.4 in diesem Bild zwei formal übertragenen Ladungen (es ergibt sich  $n = 1,9 \pm 0,1$ ). Der Wert von  $S_{\text{H}_2\text{O}}$ , der aus der Differenzkurve in Abbildung 8.2 bestimmt werden kann, hat einen Wert von 32 meV. Wird dieser

ebenfalls im Sinne einer Nernstgleichung interpretiert, so ergibt sich für die Anzahl der formal übertragenen Ladungen ein Wert von  $n = 2, 0 \pm 0, 2$ . In diesem Sinne kann die Oberflächenreaktion (36) unter Einbeziehung der Potentiale wie folgt als eine Kopplung der chemischen Potentiale von CO<sub>2</sub> im Gas und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> im Kornvolumen gedeutet werden.



In die entsprechende Gleichung für die elektrochemischen Potentiale können dann die speziellen Ausprägungen dieser Größe im Volumen (für CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), im Gas (für CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) und an der Oberfläche (für HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) eingesetzt werden. Dabei wird die Gleichgewichtsbedingung (16) zugrunde gelegt:

$$\mu_{\text{CO}_3^{2-}}|_{\text{Bulk}} - 2\Phi|_{\text{Bulk}} + \mu_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2\mu_{\text{HCO}_3^-}|_{\text{Surf.}} - 2\Phi|_{\text{Surf.}} \quad (38)$$

Damit stellt die Austrittsarbeitsänderung eine Änderung der Potentialdifferenz zwischen dem Kornvolumen und der Oberfläche dar. Für das Meßsignal gilt:

$$\Delta\Phi - \Delta\Phi_0 = \frac{k_B T}{2e} \ln \left( \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2,0}} \right) + \frac{k_B T}{2e} \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O},0}} \right) \quad (39)$$

Im Zusammenhang mit dieser Deutung der experimentellen Daten seien zwei Diskussionspunkte genannt:

1. Problematisch bei der Beschreibung des Meßeffectes nach Gleichung (38) ist, daß CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> nicht als ein potentialbestimmendes Ion im BaCO<sub>3</sub> angesehen werden kann, da BaCO<sub>3</sub> kein Ionenleiter ist. Eine gewisse Ionenbeweglichkeit kann aber nicht ausgeschlossen werden, da gemäß den Ergebnissen von [Arm47, Yan48, Sam49] zum radioaktiv markierten Kohlenstoff in Kapitel 2.3.2, das gesamte Volumen des Karbonates vom Kohlenstoffaustausch betroffen war.
2. Durch die Gleichung wird auch den Spezies im Adsorbat ein elektrisches Potential zugewiesen (vgl. „isoconcs“ in [Boc93]), wie es sonst nur für ausgedehnte Phasen üblich ist und in Kapitel 4 für den Gasraum (außen:  $\Psi$ ) und das Adsorbens (innen:  $\Phi$ ) getan wurde. Das elektrische Potential fällt an der Grenzfläche jedoch ab und ist nicht räumlich konstant, so daß es nicht klar ist, welcher Wert  $\Phi|_{\text{Surf.}}$  zuzuweisen ist.

Beachtet man aber die Tatsache, daß gemäß der Abschätzung aus Kapitel 7 mehrere Monolagen Wasser auf der Oberfläche vorliegen, kann Reaktion (37) dennoch im Sinne einer diffusen „aufgeweichten“ Grenzschicht verstanden werden. Dabei gelten Konzepte, wie sie in Kapitel 4.2.2 bei mehrfach vorbelegten Oberflächen beschrieben wurden. Die involvierten Ionensorten sind nicht so verteilt, daß überall lokal die Ladungsneutralität erfüllt ist, sondern es bilden sich Konzentrationsgefälle, die die gemessene Austrittsarbeitsdifferenz erzeugen. Abbildung 8.4 zeigt qualitativ eine solche Verteilung, wie sie möglicherweise vorliegt.

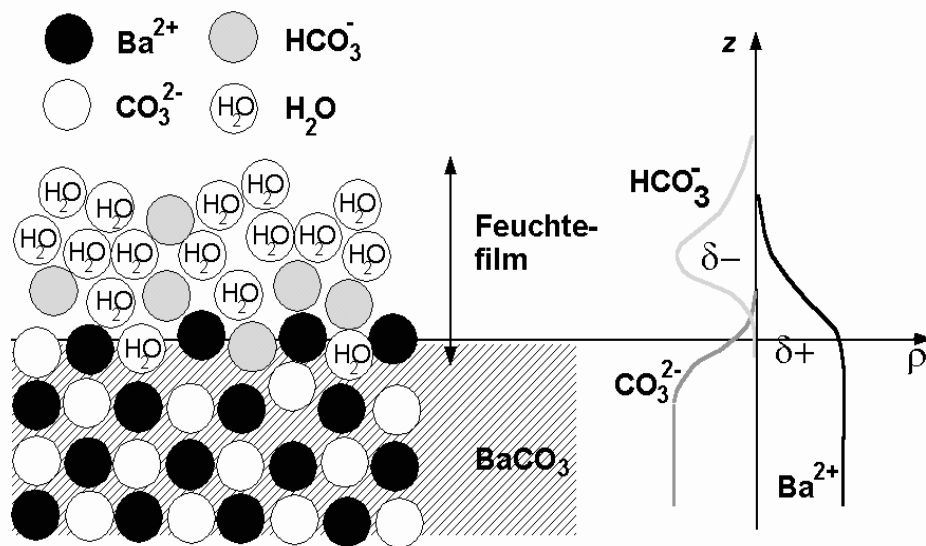


Abbildung 8.4: Der linke Teil der Abbildung zeigt eine mögliche Verteilung der Ionen an der Karbonatoberfläche unter  $\text{CO}_2$  und Feuchteeinwirkung. Im rechten Teil ist dargestellt, wie die Beiträge der verschiedenen Ionensorten zur gesamten Ladungsverteilung die Ausbildung einer Dipolschicht bewirken können.

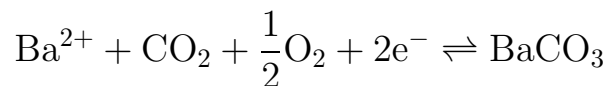
## 8.2 Übergang zur Festelektrolytreaktion über $200^\circ\text{C}$

Die Reaktion im hohen Temperaturbereich über  $200^\circ\text{C}$  ist dadurch charakterisiert, daß auch ohne Feuchte im Trägergas eine  $\text{CO}_2$ -Sensitivität auftritt und eine Sauerstoffquerempfindlichkeit besteht.

Die Sauerstoffquerempfindlichkeit bei  $250^\circ\text{C}$  in Abbildung 6.12 ohne Feuchte im Trägergas war unabhängig vom  $\text{CO}_2$ - Partialdruck. Unter Verwendung von Gleichung (35) für das Sauerstoffsignal, ergibt sich ein Wert von 25 meV ohne Feuchte und ein reduzierter Wert von 10 meV mit

Feuchte für die Austrittsarbeitsänderung pro Dekade Änderung der Sauerstoffkonzentration. Die CO<sub>2</sub>-Sensitivität bei dieser Temperatur beträgt 53 meV ohne Feuchte im Trägergas. Beide Reaktionen – mit Sauerstoff und mit Feuchte – scheinen zu konkurrieren, da sowohl die Steilheit der Sauerstoffkennlinie in Abbildung 6.12 bei Anwesenheit von Feuchte als auch die Steilheit der Feuchtekenlinie in Abbildung 6.11 bei Anwesenheit von Sauerstoff reduziert ist.

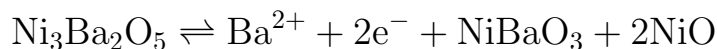
**Sauerstoffreaktion bei 250°C:** Es wird erwartet, daß bei zunehmender Temperatur eine Reaktion analog zu der in den Festelektrolytsensoren (in Anlehnung an Gleichung (3) aus der Literatur) auch bei der Kelvinmessung beobachtet wird. Diese findet an der BaCO<sub>3</sub>-Metall Grenzschicht statt und es gilt analog zu den Ausführungen in Kapitel 2.3.1:



Diese Gleichung stellt eine Kopplung zwischen dem elektrochemischen Potential der Bariumionen und der Elektronen im Metall dar und führt daher auf einen Potentialsprung an dieser Grenzfläche als Funktion der Partialdrücke von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>:

$$\Delta\Phi - \Delta\Phi_0 = \frac{k_B T}{2e} \ln \left( \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2,0}} \right) + \frac{k_B T}{4e} \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2,0}} \right)$$

Die Reaktion der Referenzseite könnte im vorliegenden Fall ebenfalls in Analogie zu den Festelektrolytsensoren im Nickeloxid bzw. im Nickel-Barium-Mischoxid stattfinden. In Kapitel 5.3 wurde bereits auf die Möglichkeit einer Mischoxidbildung in Form von Ni<sub>3</sub>Ba<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und NiBaO<sub>3</sub>-Phasen hingewiesen. Nickel nimmt hier verschiedene Oxidationsstufen an, so daß als Referenzreaktion z.B. möglich ist:



Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Auslesung mit der Kelvinmethode oder im Feldeffekttransistor die Anwesenheit eines Ba-Ionenleiters zum Abgriff des elektrochemischen Potentials dieser Spezies nicht erforderlich ist, da die Potentialdifferenzen direkt in der Goldreferenz (der Kelvinsonde) oder dem Kanalbereich (des FET) eine Ladung induzieren.

Tatsächlich entsprechen die gemessenen Sensitivitäten in diesem Temperaturbereich einem Ladungstransfer von 2e für die CO<sub>2</sub>-Sensitivität und

von 4.1e für die Sauerstoffsensitivität. Wie aus dem Temperaturverlauf der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität ohne Feuchte in Abbildung 6.13 erkennbar ist, ist dieser Reaktionszweig offenbar erst über  $200^\circ\text{C}$  ausgeprägt.

**Feuchtequerempfindlichkeit bei  $250^\circ\text{C}$ :** Durch die Querempfindlichkeit zu Sauerstoff ist im betrachteten Temperaturbereich nicht der einzige Reaktionszweig gegeben. Genau wie bei Raumtemperatur findet eine Reaktion mit Feuchte statt. Die Temperaturkennlinie von  $S_{\text{CO}_2}$  ohne Sauerstoff in Abbildung 6.13 zeigt ein einheitliches Temperaturverhalten ohne Minimum um  $150^\circ\text{C}$ . Die aus den Sensitivitäten berechneten Werte für die übertragenen Ladungen über  $250^\circ\text{C}$  sind bei  $\text{CO}_2$   $n = 1,8$ ; darunter findet man kleinere Werte bis  $n = 1,6$ . Analog kann aus der Feuchtekenlinie bei  $250^\circ\text{C}$  ebenfalls der Wert der übertragenen Ladungen bestimmt werden – er beträgt  $n = 2$ . Insofern scheint die reine  $\text{CO}_2$ -Feuchtereaktion auch bei höheren Temperaturen eine Fortsetzung des oben diskutierten Prozesses bei Raumtemperatur darzustellen.

In beiden Fällen – also der  $\text{CO}_2$ -Reaktion mit Sauerstoff alleine und mit Feuchte alleine – ergeben sich Abweichungen vom idealen Verhalten mit  $n = 2$  für den Wert des Nernstschen Ladungsübertrags bei der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität. Dies beruht vermutlich darauf, daß keine idealen Versuchsbedingungen geschaffen werden können: es gelingt nicht, Restfeuchte und Restsauerstoff vollständig aus der Meßapparatur zu eliminieren. Bei Sauerstoff und Feuchte im Trägergas ist daher die Sensitivität auf  $\text{CO}_2$  weiter erhöht und der aus den Daten berechnete Ladungsübertrag beträgt für die  $\text{CO}_2$ -Reaktion bereits  $n = 1,6$ . Es ist jedoch zu beachten, daß dieser Wert nicht aus einem Prozeß folgt, sondern der mittlere Wert aus verschiedenen Prozessen ist, die darüber hinaus auch noch an verschiedenen Grenzflächen ( $\text{BaCO}_3$ -Gas und  $\text{BaCO}_3$ -Metall) ablaufen. Beim möglichen Ablauf simultaner Prozesse wie im vorliegenden Fall ist dann die aus dem Potentialsprung berechnete übertragene Ladungsmenge keine sinnvolle Größe zur Charakterisierung der Prozesse mehr.

**Übergangsbereich bei  $150^\circ\text{C}$ :** Besonders interessant ist der Übergangsbereich bei  $150^\circ\text{C}$ , wenn Sauerstoff und Feuchte simultan im Trägergas präsent sind. Die  $\text{CO}_2$ -Sensitivität durchläuft beginnend ab  $100^\circ\text{C}$  ein Minimum. Dieses Verhalten zeigt sich nicht ohne Sauerstoff im Trägergas. Es kann daher vermutet werden, daß es in diesem Temperaturbereich eine Reaktion gibt, die die ausgebildete Potentialdifferenz durch das

CO<sub>2</sub>-Feuchte-Karbonat-Gleichgewicht an den Kornoberflächen vermindert. Das kann auch deutlich in Abbildung 6.7 beim Vergleich der Kinetik gesehen werden: Nach einem anfänglichen schnellen Anstieg des Signals setzt eine Rückreaktion ein. Durch diesen Prozeß entsteht das Minimum der Temperaturkennlinie in Abbildung 6.6.

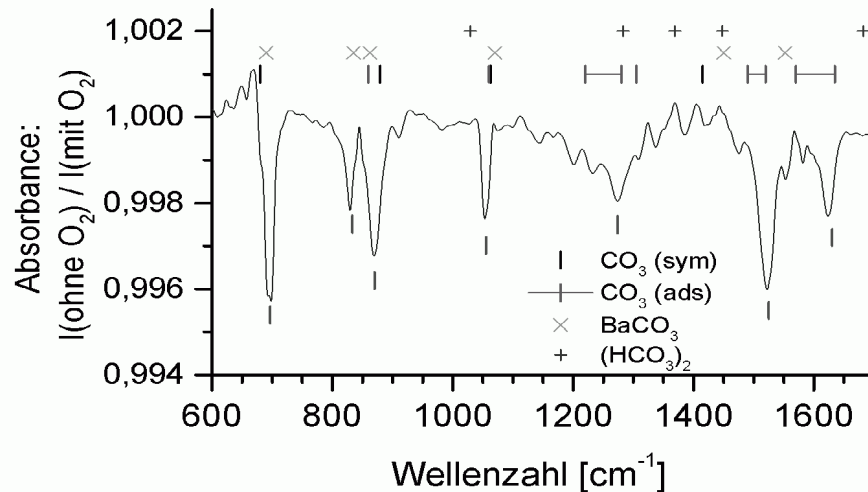


Abbildung 8.5: Quotient der Spektren einer Karbonatoberfläche bei 120°C ohne und mit Sauerstoff (20%) im 25°C kalten Trägergas mit 1% CO<sub>2</sub> und 40% relativer Feuchte: Sauerstoff vermindert bei dieser Temperatur die Anzahl der Karbonat-Gruppen an der Oberfläche. (Die Peakpositionen charakteristischer Karbonatspezies sind angegeben.)

Es konnte mittels DRIFT-Spektroskopie jedoch nicht direkt nachgewiesen werden, daß die Konzentration der gebildeten Hydrogenkarbonationen durch Sauerstoff in diesem Temperaturbereich reduziert werden. Abbildung 8.5 zeigt den Quotienten aus einem Spektrum ohne Sauerstoff geteilt durch ein Spektrum mit Sauerstoff. Dieses Spektrum entspricht der Berechnung nach einer Extinktion, so daß qualitativ gesehen Spezies, die sich durch das Zuschalten von Sauerstoff bilden, Peaks mit relativen Intensitäten größer 1 entsprechen. Peaks mit relativen Intensitäten kleiner 1 entsprechen Spezies, deren Konzentration durch den Sauerstoffeinfluß vermindert wird. Bei beiden Spektren war 1% CO<sub>2</sub> und 40% relative Feuchte im Trägergas. Im Bereich zwischen 600 und 1700 cm<sup>-1</sup> wurde eine ganze Reihe von Banden mit relativen Intensitäten kleiner 1 gefunden. In diesem Bereich liegen die verschiedenen Karbonationen. In der Abbildung sind die Schwingungsbanden der Karbonationen als adsorbierte Spezies (frei, einfach und zweifach gebunden gemäß Daten aus

[Bus82]), sowie gebunden im Bariumkarbonat (vgl. Kap. 7) dargestellt. Zusätzlich sind die Peakpositionen der dimeren Hydrogenkarbonatspezies (Kap. 7) angegeben. Dieser Sauerstoffeinfluß könnte vermutlich auf dem möglichen Reaktionszweig einer Oxid-, Peroxid- oder Hydroxydbildung an der Oberfläche beruhen. In jedem Fall führt jedoch die gemessene Verminderung der Karbonatgruppen an der Oberfläche zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes (36) oder (37) zur linken Seite, und damit zur Verminderung des Meßeffektes.

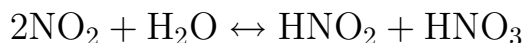
### 8.3 Die NO<sub>2</sub>-Reaktion

Die NO<sub>2</sub>-Reaktion ist im untersuchten Temperaturbereich zwischen 25°C und 100°C durch folgende Eigenschaften experimentell charakterisiert (vgl. besonders Abbildung 6.18):

- Die Reaktion ist unabhängig vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck
- Bei Abwesenheit von Feuchte ist die Sensitivität reduziert
- Die Reaktion ist in starkem Maße abhängig vom Untergrund und wurde insbesondere bei einer Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sperrschicht über der Metallisierung oder einem Ti-Haftvermittler unterdrückt.

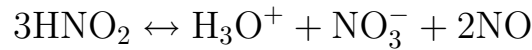
Der starke Einfluß des Untergrundes weist darauf hin, daß die NO<sub>2</sub>-Reaktion an der Grenzfläche zwischen Karbonat und rückseitiger Kontaktierung stattfindet. Ein Vergleich der gemessenen Sensitivitäten an den Karbonatproben mit den Reaktionen am reinen Nickeluntergrund in Abbildung 5.4 zeigt, daß die Reaktion im Prinzip sogar auf eine alleinige Reaktion des Untergrundes zurückgeführt werden kann.

Aufgrund des Feuchteinflusses kann vermutet werden, daß die NO<sub>2</sub>-Sensitivität ähnlich wie beim CO<sub>2</sub> über die Säurebildung dieses Gases zustande kommt. Im Unterschied zu CO<sub>2</sub> kann jedoch NO<sub>2</sub> keine Salpetersäure in einem einfachen Lösungs- und Hydratisierungsschritt bilden, wie bei der Kohlensäure. Es findet zunächst eine Ladungsdisproportionierung am Stickstoff statt (vgl. z.B. [Rem65]):



Dies ist keine echte Drei-Körper-Reaktion, da NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur teilweise zu N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> assoziiert. Letztenendes bildet sich in diesem Prozeß

dann doch vollständig die Salpetersäure, da sich die salpetrige Säure umsetzt:



Das NO reagiert mit dem Luftsauerstoff zu NO<sub>2</sub> ab; Dieses Gleichgewicht liegt unter 100°C fast vollständig auf der Seite von NO<sub>2</sub>. Der Elektronenübertrag in diesen Reaktionsschritten kann durch die Anwesenheit eines Redoxkatalysators wie Platin oder Nickeloxid beschleunigt werden, worauf der starke Einfluß des Untergrundes auf den Meßeffect zurückgeführt werden kann. Details des Reaktionsweges werden hier nicht diskutiert, da es wegen der diversen Oxidationsstufen des Stickstoffes in diesem System eine Vielzahl von Reaktionswegen gibt. Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Sensitivitäten entsprechen jedoch in etwa einem formalen Elektronenübertrag mit  $n = 1$ :

$$\Delta\Phi - \Delta\Phi_0 \approx \frac{kT}{1e} \ln \frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{NO}_2,0}}$$

**Relevanz für Sensoranwendungen:** Die Tatsache, daß die NO<sub>2</sub>-Reaktion eine Reaktion an der Untergrundmetallisierung darstellt, eröffnet interessante Aspekte im Gassensoraufbau. Bei der Verwendung solcher Schichtsysteme, die teilweise porös sind, kann man durch Wahl eines geeigneten Untergrundes verschiedene Sensitivitäten an einem Sensor realisieren. So kann im vorliegenden Beispiel auf der Basis von BaCO<sub>3</sub> ein CO<sub>2</sub>-Sensor mit und ohne zusätzlicher NO<sub>2</sub>-Sensitivität realisiert werden, indem der Untergrund geeignet ausgewählt wird.

## 9 Probenstabilität und Lagerungseinfluß

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Sensitivitäten wurden an frisch präparierten oder kurzzeitig aufgeheizten (vgl. unten) Proben beobachtet. Diese Signale sind bei Lagerung der Proben an Laborluft jedoch zeitlich nicht stabil und gehen im Verlauf von ca. 2 bis 3 Monaten verloren, wenn nicht Maßnahmen zur Reaktivierung ergriffen werden. In diesem Kapitel wird der Alterungsprozeß der Proben untersucht. Im ersten Teilabschnitt wird der Alterungsprozeß charakterisiert. Im zweiten Teilabschnitt wird untersucht, unter welchen Bedingungen sich die Proben reaktivieren lassen.

### 9.1 Alterungsphänomene

Der Abfall der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität bei Lagerung der Proben an Laborluft ist in Abbildung 9.1 dargestellt. Dazu wurden mehrere Proben mit siebgedruckten Dickfilmen frisch präpariert und die Sensitivität jeweils im Abstand von mehreren Tagen bestimmt. Die Alterung geht neben der Verminderung der Sensitivität auch mit einer Verlängerung der Ansprechzeit einher.

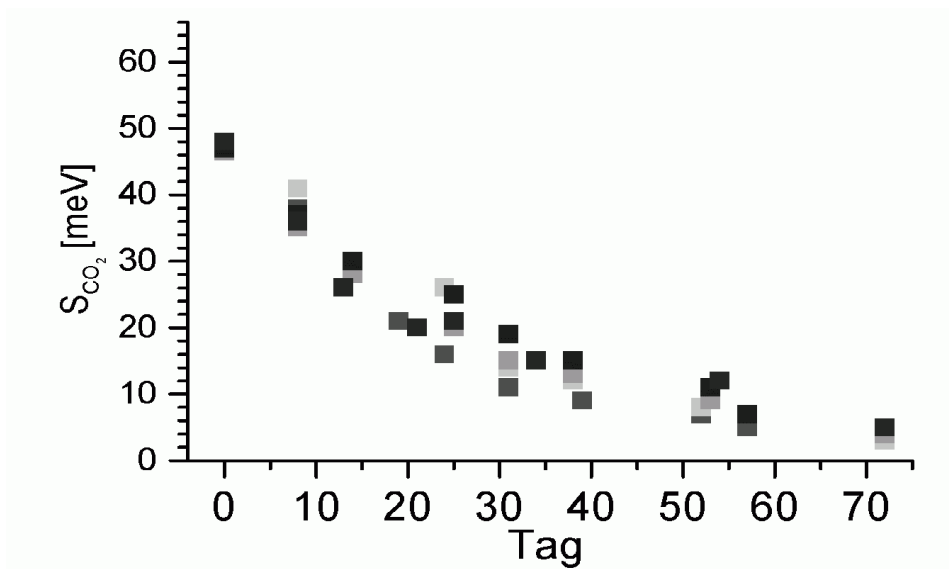


Abbildung 9.1: Der Verlust der Sensitivität nach Gleichung (35) von Siebdruckschichten aus  $\text{BaCO}_3$

Es wurden folgende Beobachtungen bezüglich des Auftretens der Alterung

unter verschiedenen Lagerungsbedingungen gemacht:

1. Gealterte Proben zeigen in DRIFT Spektren keine Hydrogenkarbonatbildung mehr.
2. Proben, die im Hochvakuum gelagert werden, altern nicht.
3. Proben, die in feuchter synthetischer Luft ohne CO<sub>2</sub> gelagert werden, altern nicht.
4. Proben, die in trockener Atmosphäre gelagert werden, altern nicht. Dazu wurden die Proben mit Silikagel in geschlossenen Gefäßen gelagert.
5. Gealterte Proben werden im Vakuum oder in trockener Atmosphäre nicht reaktiviert.
6. Die ursprüngliche Sensitivität der Proben wird wieder hergestellt durch kurzzeitiges (30 sec) Aufheizen auf 150°C bis 200°C (Abbildung 9.2).
7. Nach dem Aufheizen beginnt der Alterungsprozeß von neuem analog zu dem frischer Proben in Abbildung 9.1
8. Im DRIFT Spektrum der Oberfläche von gealterten Proben zeigte sich *nicht* die Ausbildung anderer Verbindungen wie etwa Bariumnitrat oder Bariumsilikat <sup>30</sup>.

Abbildung 9.2 zeigt die Reaktivierung der BaCO<sub>3</sub>-Proben durch kurzzeitiges Aufheizen. Dabei wurden gealterte BaCO<sub>3</sub>-Proben jeweils 30 sec sukzessive auf höhere Temperaturen aufgeheizt und die Höhe der CO<sub>2</sub>-Sensitivität bei 50°C bestimmt. In der Abbildung sind als x-Achse die Temperaturen der Aufheizprozesse dargestellt.

**Feuchtereaktion bei gealterten Proben:** Neben dem Verlust der CO<sub>2</sub>-Sensitivität zeigen die gealterten Proben eine geänderte Feuchtequerempfindlichkeit. Dies ist in Abbildung 9.3 dargestellt. Bei dieser Messung wurde die Feuchtequerempfindlichkeit ohne CO<sub>2</sub> im Trägergas – analog zu den Bedingungen wie in Abbildung 6.8 – einer gealterten Probe ermittelt. Danach wurde die Probe durch kurzes Aufheizen reaktiviert und die Feuchtequerempfindlichkeit erneut bestimmt. Man erkennt in Abbildung 9.3, daß die reaktivierte Probe das bereits beschriebene Verhalten

---

<sup>30</sup>Das schließt die Ausbildung solcher Verbindungen nicht aus, jedoch liegt ihre Konzentration unter der Nachweisgrenze.

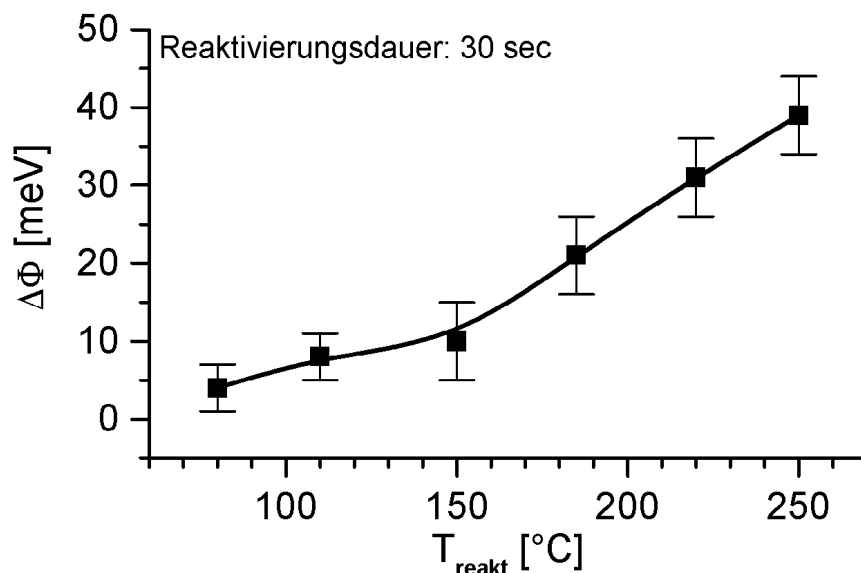


Abbildung 9.2: Reaktivierung der Sensitivität durch kurzzeitiges (30 sec) Aufheizen auf Temperaturen zwischen 50 und 250°C.

abnehmender Signale mit zunehmender Feuchte zeigt. Vor dem Reaktivieren, im gealterten Zustand, zeigt die Probe das entgegengesetzte Verhalten.

Die Feuchtequerempfindlichkeit der  $\text{BaCO}_3$ -Proben ohne Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  wurde in Kapitel 8.1.1 auf eine kapazitive Reaktion zurückgeführt, die durch eine Oberflächenladung des Karbonates hervorgerufen wird. Diese Oberflächenladung kann berechnet werden und ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Jedoch ist sie nicht charakteristisch für das  $\text{BaCO}_3$ , sondern ist ebenso der Alterung unterworfen wie die Sensitivität auf  $\text{CO}_2$ . Während des Alterungsprozesses scheint die positive Oberflächenladung kompensiert zu werden und eine negative wird ausgebildet.

**Messung des Zetapotentials:** Aufgrund dieses Ergebnisses wurde eine Messung des Zetapotentials und die Bestimmung des isoelektrischen Punktes an Pulverproben durchgeführt. Dazu wurde  $\text{BaCO}_3$ -Pulver im selben Temperprozeß wie bei der Probenpräparation aufgeheizt. Eine Probe aus ausgeheiztem („reaktiviertem“) Pulver und eine aus Pulver, das nach Auslieferung durch den Hersteller mindestens ein Jahr gelagert war, wurden in KCl-Lösung suspensiert. Das Zetapotential dieser beiden Proben wurde mit einem Zetasizer 3000, Firma Malvern, im pH-Bereich 3 bis 12 bestimmt. Abbildung 9.4 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung.

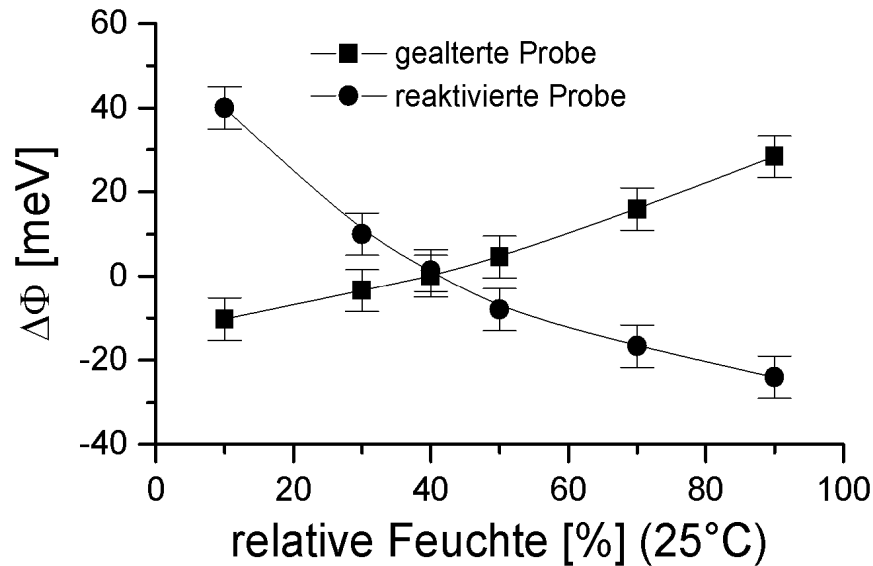


Abbildung 9.3: Änderung der (kapazitiven) Feuchtequersensitivität. Die gealterte Probe zeigt ein entgegengesetztes Verhalten auf Feuchte wie die reaktivierte Probe.

Das Zetapotential  $\zeta$  kann nach [Ada82] interpretiert werden als der Potentialabfall in den Doppelschichten (Helmholtzschicht, Diffuse Doppelschicht), welche in Kapitel 4.2.2 beschrieben wurden. Im Bild eines Kondensators gilt für die Oberflächenladungsdichte:

$$\sigma_{\zeta} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{d}$$

Dabei ist  $d$  die Dicke der Doppelschichten. Das Vorzeichen der Oberflächenladung entspricht – genau wie das des Zetapotentials – der Ladung der Ionen, die vorwiegend auf der Kornoberfläche adsorbieren. Beim isoelektrischen Punkt  $\zeta = 0$  verschwindet die Nettooberflächenladung, d.h. die Zusammensetzung der adsorbierten Ionen erfüllt die Ladungsneutralität.

Der isoelektrische Punkt bei den alten Pulvern liegt unter pH 3. Bei den getemperten Pulvern ergibt sich ein Wert zwischen pH 6 und 7. Dieses Ergebnis kann wie folgt interpretiert werden: Bei pH 6-7 ist die Oberfläche der aktivierten Proben elektrisch neutral, während auf der unreaktiven Oberfläche noch bevorzugt negative Ionen adsorbiert sind. Dies können  $\text{OH}^-$ -Ionen sein, aber mit größerer Wahrscheinlichkeit handelt es sich um Hydrogenkarbonat Ionen, da sie im System  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  in diesem pH-Bereich dominieren (vgl. Anhang). Erst bei wesentlich höheren Konzentrationen von  $\text{H}^+$ -Ionen bei pH 3 wird auf der Oberfläche der

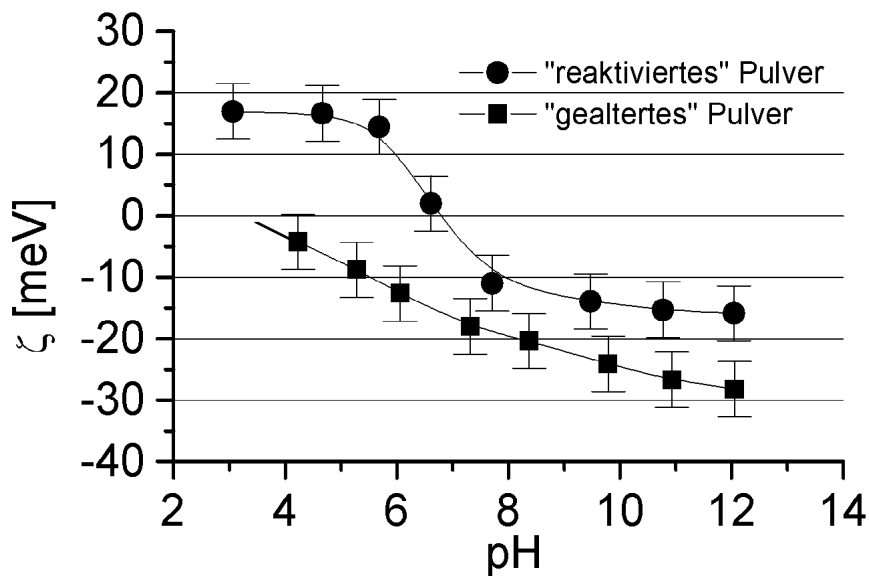


Abbildung 9.4: Zetapotential und isoelektrischer Punkt von  $\text{BaCO}_3$ -Pulvern in  $\text{KCl}$ -Lösung.

unreaktiven Proben Ladungsneutralität erreicht.

Die Ergebnisse aus der Feuchtequerempfindlichkeit von gealterten Proben und die Messungen des Zetapotentials sind zunächst nicht ohne weiteres vergleichbar. Im ersten Fall ist das gesamte Korn zusammen mit dem Adsorbat elektrisch neutral. Es können sich aber Ladungsverteilungen im Adsorbat ausbilden, wie in Abbildung 8.4 angedeutet. In der Lösung führen adsorbierte Teilchen in der Regel zu einer Überschußladung der Körner, die erst weiter im Innern der Lösung kompensiert wird. Im Fall des  $\text{BaCO}_3$  ist eine Interpretation weiter erschwert, da aufgrund der Lösungsprozesse nicht klar ist, inwieweit Ionen im Adsorbat zum Festkörper oder zur Lösung zugeordnet werden müssen. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs wurde in Abschnitt 8.1.2 der Begriff der „aufgeweichten Grenzschicht“ verwendet. Dennoch zeigen beide Messungen, daß sich während des Alterungsprozesses offenbar das Ionengleichgewicht der Oberfläche verschiebt. Aus diesem Grunde werden im folgenden Abschnitt Messungen beschrieben, durch die versucht wurde, das veränderte Gleichgewicht an der Oberfläche der gealterten Proben durch pH-Verschiebungen wieder herzustellen.

## 9.2 Reaktivierung gealterter Proben

Zur weiteren Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Probenalterung und dem Ionengleichgewicht auf der Oberfläche wurden 40 Proben gelagert, bis ihre Sensitivität auf  $\text{CO}_2$  bei  $50^\circ\text{C}$  unter 5 meV betrug. Darauf wurden die Proben mit 5  $\mu\text{l}$  von wässrigen Lösungen verschiedener pH-Werte betropft und getrocknet ohne die Proben zu heizen. Danach wurde die Sensitivität erneut bestimmt. Die pH-Werte im Bereich 3 bis 5.5 wurden durch verdünnte Essigsäure hergestellt. Zwischen 5.5 und 7 wurden Mischungen aus Leitungswasser und ionisiertem Wasser verwendet. Über pH 7 wurden  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösungen verwendet. Die pH-Werte wurden jeweils mit einer pH-Sonde bestimmt. Abbildung 9.5 zeigt die  $\text{CO}_2$ -Sensitivität nach dem Applizieren der verschiedenen Lösungen. Analoge Ergebnisse wurden auch für die  $\text{NO}_2$ -Sensitivität erzielt.

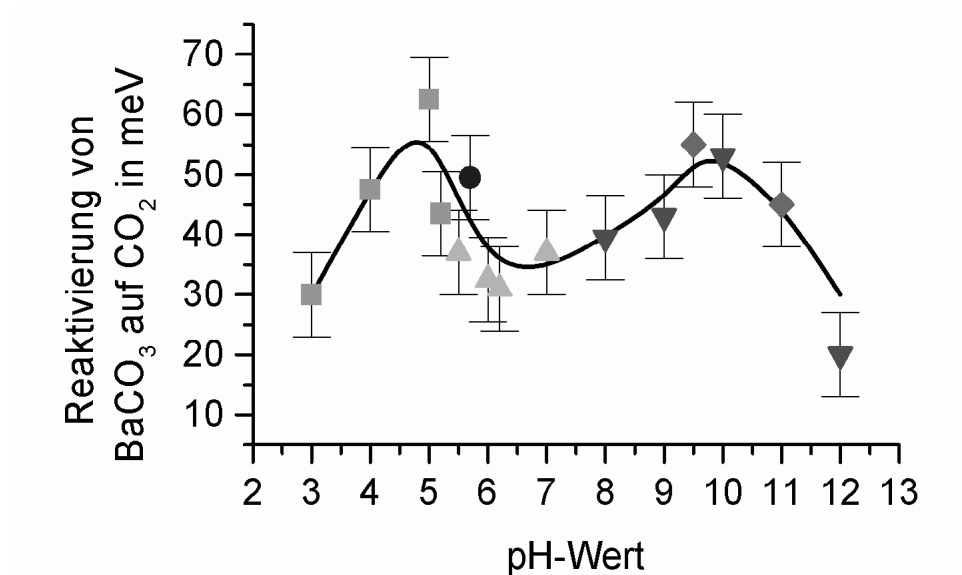


Abbildung 9.5: Reaktivierung der  $\text{CO}_2$ -Sensitivität durch Lösungen mit verschiedenen pH-Werten aus n- $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 5 -Wasser, 6 - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , u - $\text{NH}_4\text{OH}$  und l -einer Mischung aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Durch das Aufbringen von Feuchte werden die Proben reaktiviert; aber es gibt pH-Bereiche, in denen die Signale nach dem Aufbringen der Lösungen besonders hoch sind. Dies ist im basischen Bereich um pH 10 und im sauren Bereich um pH 5 der Fall.

### 9.3 Diskussion der Probenalterung

Die Ausbildung von Hydrogenkarbonationen unter CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung in feuchter Luft und die Analyse der Querempfindlichkeiten insbesondere gegenüber Feuchte, haben zu einer Beschreibung des Meßeffectes auf der Basis der Reaktionsgleichung (36) geführt:



Es wird im folgenden versucht, die Alterung und Reaktivierung der Proben qualitativ zu beschreiben, ohne die Ausbildung anderer Verbindungen (Nitrate, Sulfate etc.) auf der Oberfläche zu postulieren. Diese konnten nämlich zum einen nicht durch DRIFT-Spektroskopie nachgewiesen werden und zum anderen findet eine Alterung allein schon durch das Vorhandensein von CO<sub>2</sub> und Feuchte statt (vgl. oben). Aus diesem Grund wird vermutet, daß die Reaktion (36) der Hydrogenkarbonatbildung selbst verantwortlich ist für die Alterung. Dies wäre der Fall, wenn die Reaktion nicht vollständig reversibel ist und Hydrogenkarbonat auf der Probenoberfläche akkumuliert.

#### 9.3.1 Probenalterung und Ionengleichgewicht

Die Analyse des kapazitiven Feuchteeffectes führte auf die Berechnung einer positiven Oberflächenladung (vgl. Abb. 8.1) auf frischen BaCO<sub>3</sub>-Proben. Dieses Resultat stimmt qualitativ mit der Lage des isoelektrischen Punktes bei solchen Proben überein. Die Ausbildung einer Hülle von Hydrogenkarbonationen auf der Probenoberfläche, wie in Abbildung 8.4 angedeutet, würde zu einer Verschiebung des Vorzeichens der Überschußladung an der Oberfläche zu negativen Werten hin führen. Die negative Oberflächenladung, die in den Kelvinmessungen anhand des Verlaufes des kapazitiven Feuchteeffectes an gealterten Proben gefunden wurde (Abbildung 9.3), und die Verschiebung des isoelektrischen Punktes in den sauren Bereich (Abbildung 9.4) könnten daher auf der irreversiblen Ausbildung einer Hydrogenkarbonathülle beruhen, die weitere Reaktionen mit CO<sub>2</sub> blockiert.

Die Kohlensäure hat zwei Dissoziationsstufen. Die erste Stufe hat einen  $pK_s$ -Wert von ca. 6 und die zweite einen  $pK_s$ -Wert von ca. 10. Wird pH 6 *unterschritten*, liegt das Gleichgewicht stärker auf der Seite der undissozi-

ierten Kohlensäure bzw. auf der Seite von gelöstem Kohlendioxid<sup>31</sup>. Wird pH 10 *überschritten* liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Karbonationen. Dazwischen dominiert Hydrogenkarbonat. Die Reaktivierung bei verschiedenen pH–Werten in Abbildung 9.5 könnte sich demnach wie folgt darstellen: Im sauren Bereich bei pH 5 wird das Hydrogenkarbonat protoniert und das entstehende gelöste CO<sub>2</sub> kann entweichen<sup>32</sup>. Im basischen Bereich über pH 10 wird Hydrogenkarbonat zu Karbonat umgewandelt, welches ausfallen kann. In beiden Fällen wird eine neue Bariumkarbonatoberfläche ohne Hydrogenkarbonat gebildet.

### 9.3.2 Beschreibung des Meßeffectes und der Alterung auf der Basis von pH–Änderungen

In Kapitel 8 wurde die CO<sub>2</sub>–Sensitivität auf der Basis von elektrochemischen Potentialen beschrieben. Die erhaltene Gleichung (38) beschreibt quantitativ die Vorstellung der Ausbildung einer (diffusen) Randschicht aus Hydrogenkarbonationen. Ist schon eine Vorbelegung der Oberfläche mit diesen Ionen vorhanden, wird nicht die volle Höhe des zu erwartenden Meßeffectes gefunden. Die Höhe der Potentialbarriere einer solchen diffusen Randschicht hängt allgemein, unter Verwendung einer einfachen Argumentation, wie sie z.B. bei MORRISON in [Mor77] gefunden werden kann, vom pH–Wert ab. Es gilt für die Änderung der Barrierenhöhe  $eV_H$  als Funktion des pH–Wertes:

$$\Delta eV_H = -2.3kT\Delta\text{pH} \quad (40)$$

Dieses Modell gilt natürlich zunächst nur für Grenzflächen zwischen Festkörperoberflächen und Lösungen. Es wird hier auf die Grenzfläche zwischen BaCO<sub>3</sub> und Oberflächenwasser angewendet.

**Beschreibung des Meßeffectes:** In Abbildung 2.2 ist unter Verwendung des Modells für wässrige Lösungen (vgl. Anhang A) dargestellt, daß sich in einer Bariumkarbonatlösung der pH–Wert um ca. 0,7 absenkt, wenn der CO<sub>2</sub>–Partialdruck um eine Dekade von 300 ppm auf 3000

<sup>31</sup>Vgl. auch die Bemerkung zu Gleichung (43) im Anhang: gelöstes H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> liegt vorwiegend als CO<sub>2</sub> und Wasser vor.

<sup>32</sup>Auf thermischem Austreiben von CO<sub>2</sub>, welches im Hydrogenkarbonat gebunden ist, beruht vermutlich auch die Reaktivierung durch kurzzeitiges Aufheizen (Abbildung 9.2).

ppm erhöht wird. Gemäß Gleichung (40) ergibt sich daraus eine  $\text{CO}_2$ -Sensitivität von ca.  $S_{\text{CO}_2} = 45 \text{ meV}$  bei  $50^\circ\text{C}$ , welche sehr genau dem gemessenen Wert an frischen Proben entspricht. In konsequenter Anwendung des Modells kann ein Ausdruck analog zu Gleichung (38) erhalten werden, indem Gleichung (60) in Gleichung (40) eingesetzt wird. Unter der im Anhang A erläuterten Näherung bis pH 9 gilt dann mit den dort beschriebenen Bezeichnungen:

$$\Delta V_H = \frac{kT}{4e} \ln \left( \frac{(K_w + K_1 H p_{\text{CO}_2,1}) \cdot K_1 K_2 H p_{\text{CO}_2,1}}{(K_w + K_1 H p_{\text{CO}_2,2}) \cdot K_1 K_2 H p_{\text{CO}_2,2}} \right)$$

Die Gleichung entspricht von der Bedeutung her der  $\text{CO}_2$ -Abhängigkeit in Gleichung (39). Berücksichtigt man z.B. nur die quadratischen Terme ergibt sich auch hier ein Vorfaktor mit  $kT/2e$ . Allgemein kann dieses Modell durch eine nernstähnliche Gleichung der Form  $V_H - V_{H,0} = \frac{kT}{ne} (\ln(p) - \ln(p_0))$  mit  $n < 2$  approximiert werden. Eine Feuchtequempfindlichkeit beinhaltet das Modell nicht, da die Wasseraktivität als Konstante in  $K_1$  eingeht.

**Beschreibung der Alterung:** Im Modell für wässrige Lösungen kann die pH-Änderung durch eine Änderung des Verhältnisses aus Karbonat- und Hydrogenkarbonationen ausgedrückt werden. Abbildung 9.6 zeigt einen Ausschnitt aus der Pufferkurve des Hydrogenkarbonat/Karbonat-Puffers ( $pK_s = 10,3$ ) im relevanten Bereich. In einer Pufferkurve wird der pH-Wert als Funktion des Molenbruchs  $X$  aus protonierter und unprotonierter Säure dargestellt:

$$X := \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

In Abbildung 9.6 wurden dazu die Daten aus Abbildung A.3 in den Molenbruch  $X$  umgerechnet und gegen die entsprechenden pH-Werte aus Abbildung 2.2 aufgetragen.

Punkt A in Abbildung 9.6 bezeichnet den Ausgangspunkt bei 300 ppm  $\text{CO}_2$  und  $50^\circ\text{C}$ . Mit Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes erhöht sich die Hydrogenkarbonationenkonzentration gegenüber der Karbonationenkonzentration derart, daß der pH-Wert um 0,7 sinkt (Punkt B). Altert die Probe, durch Akkumulation von Hydrogenkarbonat an der Oberfläche, wandert der Ausgangspunkt A in Richtung kleinerer pH-Werte. Für den

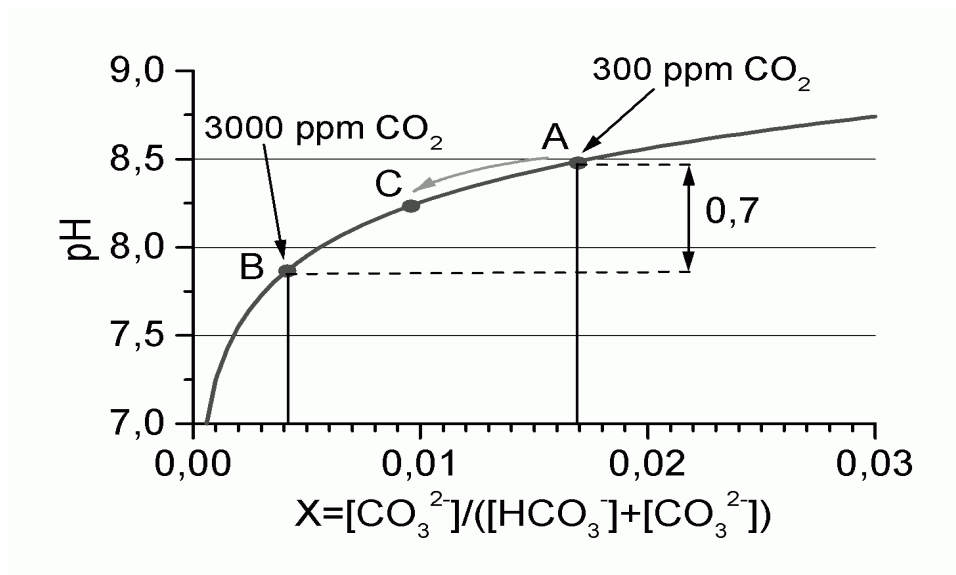


Abbildung 9.6: Ausschnitt aus der Pufferkurve des Hydrogenkarbonat/Karbonat-Puffers. Die Anfangs- und Endkonzentrationen der verschiedenen Karbonatspezies auf der Oberfläche legen im Oberflächenwasser den pH-Wert fest und damit die Größe des Meßeffektes.

Meßeffect steht dann nur noch der verminderte pH-Wertsprung von z.B. Punkt C nach Punkt B zur Verfügung. Die Ausgangsverhältnisse die in Punkt C bei 300 ppm CO<sub>2</sub> dann vorliegen, entsprechen nicht mehr alleine den Reaktionsgleichgewichten, die im Modell für wässrige Lösungen zugrunde liegen, sondern werden vermutlich stark durch den Einfluß der Oberfläche geprägt, da neben der Wechselwirkung der Ionen untereinander die Wechselwirkung mit der Oberfläche hinzutritt.

## 10 Zusammenfassung

Gassensitive Feldeffekttransistoren stellen neben anderen Transducerprinzipien Sensoren dar, die auch bei Raumtemperatur betrieben werden können. Zusätzlich sind sie zu geringen Stückkosten herstellbar und zeichnen sich durch eine einfache Signalauslesung aus. Zielgase müssen dabei an einer sensitiven Schicht adsorbieren und dort eine Veränderung des elektrischen Potentials hervorrufen. Eine direkte Reaktion mit der Oberfläche des sensitiven Materials wird dabei aufgrund der relativ geringen Betriebstemperatur durch ein vorhandenes Adsorbat aus Wasser und Kohlenwasserstoffen möglicherweise unterbunden. Es stellt sich daher die Frage, ob es Gasreaktionen gibt, in denen Gase trotz einer stets vorhandenen Vorbelegung der Oberfläche mit Feuchte etc. elektrisch wirksam – d.h. unter Ausbildung einer Potentialbarriere – mit der Oberfläche des sensitiven Materials reagieren können.

In dieser Arbeit wurde unter Verwendung der Kelvinmethode gezeigt, daß die Wechselwirkung von  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{CO}_2$  eine Reaktion darstellt, die bei Raumtemperatur zur Gasdetektion eingesetzt werden kann. Die Wasser- vorbelegung des  $\text{BaCO}_3$  bei Raumtemperatur kann nicht vernachlässigt werden. Die Dicke der adsorbierten Wasserschicht wurde in dieser Arbeit zu etwa 5 Monolagen abgeschätzt. Dennoch zeigte sich, daß der Wasserfilm die Reaktion mit  $\text{CO}_2$  nicht etwa behindert, im Gegenteil, die Wasserbelegung ist nötig, damit die Reaktion stattfinden kann.

Unter Verwendung von DRIFT-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß diese Reaktion von  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und Wasser auf der Bildung von Hydrogenkarbonat auf der Oberfläche beruht. Diese Ergebnisse stimmen überein mit den Resultaten der charakteristischen Querempfindlichkeiten, insbesondere von Feuchte. Neben einem kapazitiven Feuchteeffekt, der vom übrigen Signal separiert werden kann, zeigt sich eine Feuchtequerempfindlichkeit, die im Sinne der Hydrogenkarbonatbildung verstanden werden kann.

Die gefundene Unabhängigkeit der Reaktion von der Probendicke und den Korndurchmessern des polykristallinen Karbonates ist ein Hinweis dafür, daß die eigentliche Sensorreaktion im Feuchtefilm stattfindet. Der Wasserfilm stellt insofern eine Kopplung zwischen dem sensitiven Material und der Gasatmosphäre dar, als sich  $\text{CO}_2$  und  $\text{BaCO}_3$  im Wasser-

---

film lösen und erst dort unter Bildung des Hydrogenkarbonates reagieren können. Die Vorstellung einer „aufgeweichten“ Grenzschicht scheint daher den Sachverhalt auf der Karbonatoberfläche anschaulich wiederzugeben. Zur Beschreibung einer solchen Reaktion reichen einfache Adsorptionsmodelle nicht mehr aus. Es ist sinnvoll auf die Konzepte der Elektrodik und Elektrochemie zurückzugreifen. Dazu wurde das Modell einer diffusen Randschicht, wie es für Elektroden in Lösung üblich ist, auf das Oberflächenwasser des Karbonates übertragen.

Das vorliegende Beispiel der Reaktion von  $\text{CO}_2$  und  $\text{BaCO}_3$  zeigte, daß neben einer Untersuchung der Gasreaktion selber, erst eine genaue Analyse der Querempfindlichkeiten und Alterungsphänomene (s.u.) zu einem tieferen Verständnis der Prozesse auf der Sensoroberfläche führt. Die Beschreibung der Reaktion im Rahmen einer diffusen Randschicht hat jedoch den Nachteil, daß der adsorbierte Feuchtefilm nur unzureichend beschrieben wird und daher die Modelle einen qualitativen Charakter annehmen. Einerseits ist genug Wasser auf der Oberfläche, daß sich eine adsorbierte Phase von mehreren Monolagen ausbildet, andererseits ist nicht genug Wasser vorhanden, um es wie ein (unendlich ausgedehntes) Lösungsmittel zu behandeln. Um hier eine adäquatere Beschreibung zu finden, sind weitere Arbeiten nötig.

Neben der Reaktion unter Feuchtebeteiligung bei unter  $100^\circ\text{C}$  wurde bei höheren Temperaturen über  $200^\circ\text{C}$  ebenfalls eine  $\text{CO}_2$ -Sensitivität beobachtet. Hierbei handelt es sich um einen anderen Mechanismus, da die charakteristischen Querempfindlichkeiten beider Reaktionen sehr unterschiedlich sind. Insbesondere die starke Sauerstoffquerempfindlichkeit, die bei der Reaktion über  $200^\circ\text{C}$  auftritt führte für diesen Prozeß auf eine Beschreibung in Analogie zu den bekannten Typ III Festelektrolytsensoren auf Karbonatbasis. Bei dieser Reaktion variiert vermutlich nicht die Höhe der Potentialbarriere zwischen Karbonat und Luftraum, sondern zwischen Karbonat und Metallisierung unter Beteiligung des NiO-Haftvermittlers. Die bedeutende Rolle, die der Untergrund des sensitiven Materials spielt, wurde ebenfalls im Vergleich der Reaktionen der Proben auf  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}_2$  deutlich. Die  $\text{NO}_2$ -Reaktion ist vermutlich eine Reaktion am metallischen Untergrund alleine, da sie im Gegensatz zur  $\text{CO}_2$ -Reaktion durch Wahl geeigneter Sperrschichten (z.B.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) unterdrückt werden konnte. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Verwendung von polykristallinen isolierenden

Sensormaterialien in potentialgesteuerten Sensoren zwar möglich ist, aber Gasreaktionen an jeder Grenzfläche zum Gesamtsignal beitragen können und berücksichtigt werden müssen.

Die Bariumkarbonatproben unterliegen einer Alterung, die vermutlich ebenso auf einer Hydrogenkarbonatbildung beruht, wie auch der Meßeffect auf  $\text{CO}_2$  selbst. Reichert sich das Hydrogenkarbonat aufgrund einer partiell irreversiblen Reaktion an, bildet sich eine negative Oberflächenladung aus und der isoelektrische Punkt der Körner verschiebt sich in den sauren Bereich. Diese beiden Phänomene wurden experimentell nachgewiesen. Die Proben können reaktiviert werden, indem die Hydrogenkarbonatkonzentration entweder durch Aufheizen oder durch Verändern des pH-Wertes der Oberfläche erniedrigt wird. Auch dieses Verhalten der Alterung und Reaktivierung kann mit den Modellen der Elektrochemie im Oberflächenwasser verstanden werden.

Der Anwendung von  $\text{BaCO}_3$  als sensitivem Material steht insbesondere die Alterung entgegen. Für einen Einsatz müßten die Sensoren z.B. mindestens einmal wöchentlich für ca. eine Minute auf  $200^\circ\text{C}$  geheizt werden. Ohne diese Maßnahme wäre es nötig, die Akkumulation des Hydrogenkarbonates und die damit verbundene Drift des pH-Wertes an der Oberfläche zu unterdrücken. Dieser letzte Punkt muß insbesondere bei der Suche nach anderen Materialsystemen, die bei Raumtemperatur als Sensorschicht eingesetzt werden sollen, bedacht werden. Der große Einfluß des pH-Wertes auf das Potential der Oberfläche und auf die Reaktionen an der Oberfläche läßt es sinnvoll erscheinen, nach Möglichkeiten zu suchen, um spezielle pH-Werte an Oberflächen (z.B. durch Puffersysteme) zu stabilisieren. Dieser Punkt stellt sicherlich eine zentrale Aufgabe dar, die vor dem Einsatz potentialgesteuerter Gassensoren bei Raumtemperatur zu lösen ist.

## A BaCO<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> in wässriger Lösung

In Kapitel 2.2 wurde dargestellt, daß sich die Löslichkeit von BaCO<sub>3</sub> in Wasser unter CO<sub>2</sub>-Einwirkung erhöht. Die Löslichkeitserhöhung beruht auf der Umsetzung der Karbonationen zu Hydrogenkarbonat. Die thermodynamischen Daten dieser Reaktionen der CO<sub>2</sub> Wechselwirkung mit Wasser und Lösung von BaCO<sub>3</sub> sind in der Literatur größtenteils bekannt. Sie werden im folgenden zusammengetragen und die Details des Reaktionsprozesses beschrieben.

### A.1 Löslichkeit von CO<sub>2</sub>

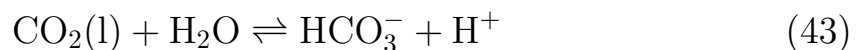
Die *Löslichkeit* von CO<sub>2</sub> in Wasser folgt nach [Mey73] einem Henrygesetz bis 100 ppm CO<sub>2</sub>. Über dieser Konzentration ergeben sich geringe Abweichungen, die allerdings bis zu 1 atm CO<sub>2</sub>-Druck nur 6% betragen. Daher wird im folgenden die Proportionalität zwischen Partialdruck und CO<sub>2</sub>-Konzentration angenommen:

$$[\text{CO}_2] = H(T)p_{\text{CO}_2} \quad (41)$$

$[\text{CO}_2]$  ist die Konzentration des gelösten Kohlendioxides,  $p_{\text{CO}_2}$  ist der CO<sub>2</sub>-Partialdruck und  $H(T)$  ist die Henrykonstante in mol/l/ppm, für deren Temperaturabhängigkeit  $T$  in Kelvin nach [Rem65] gilt:

$$\log H(T) = \frac{2385,73\text{K}}{T} - 14,0184 + 0,0152642 \cdot T/\text{K} \quad (42)$$

Das CO<sub>2</sub> in Wasser liegt überwiegend in der einfach gelösten Form und nicht als undissoziierte Kohlensäure vor. Allerdings erfolgt unter Reaktion mit Wasser ein erster Protolyseschritt unter Bildung von Hydrogenkarbonat:



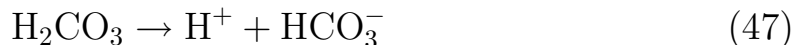
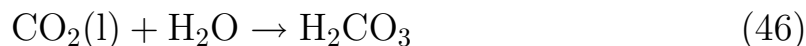
Die mit  $K_1$  bezeichnete Gleichgewichtskonstante wird auch als scheinbare erste Dissoziationskonstante bezeichnet, da die Reaktion von gelöstem CO<sub>2</sub> und nicht von Kohlensäure ausgeht. Es gilt:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} \quad (44)$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $K_1$  in mol/l ist gegeben nach [Mey73]:

$$\log K_1 = -\frac{2382,8\text{K}}{T} + 8,153 - 0,02194T/\text{K} \quad (45)$$

Tatsächlich spaltet sich die Reaktionsgleichung (43) in zwei Teilreaktionen auf:



Die Reaktion (47) verläuft instantan, hingegen gilt für die Gleichung (46) die Ratengleichung [Ker69]:

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2] \quad (48)$$

$k_{\text{CO}_2} = 0,03 \text{ s}^{-1}$ , die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit relativ klein. Ein Gleichgewicht wird nach  $\approx 2,5$  min erreicht.

Die zweite Dissoziationsstufe der Kohlensäure ist gegeben durch:



mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_2$ :

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (50)$$

die zur Bildung von Karbonat- und Hydroniumionen führt. Die Temperaturabhängigkeit von  $K_2$  ist nach [Mey73] gegeben durch:

$$\log K_2 = -\frac{2902,39\text{K}}{T} + 6,498 - 0,02379T/\text{K} \quad (51)$$

Als weiteres Gleichgewicht ist die Autoprotolyse des Wassers zu beachten:



mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_w$ :

$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] \quad (53)$$

Die Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten in mol<sup>2</sup>/l<sup>2</sup> wurde mit Daten aus [Rem65] durch folgende Funktion approximiert:

$$\log K_w = -\frac{4455,57\text{K}}{T} + 6,00426 - 0,01694T/\text{K} \quad (54)$$

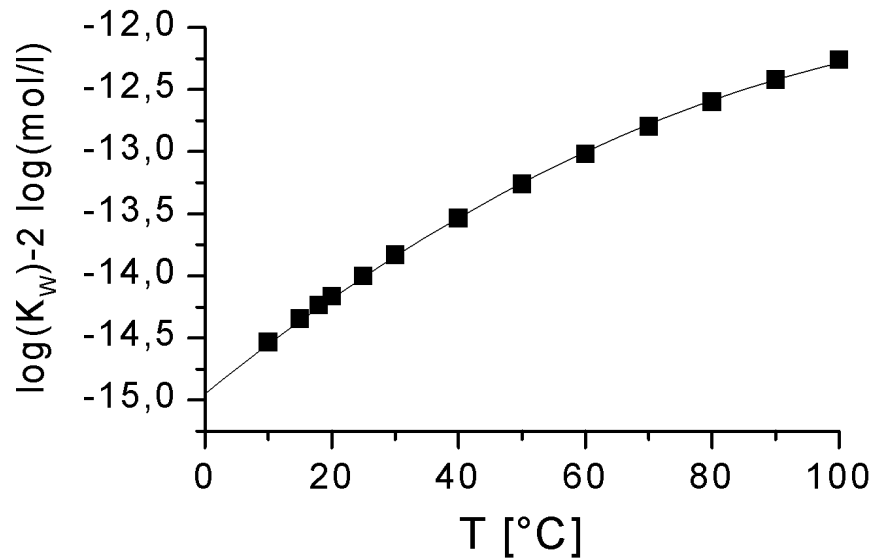


Abbildung A.1: Experimentelle Daten der Gleichgewichtskonstanten  $K_w$  und deren Approximation durch Gleichung (54).

Der Verlauf dieser Funktion und die experimentellen Daten dieser Gleichgewichtskonstanten sind in Abbildung A.1 dargestellt.

Der Änderung des pH-Wertes aufgrund der CO<sub>2</sub>-Absorption im Wasser kann unter Verwendung der Ladungsneutralität berechnet werden:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (55)$$

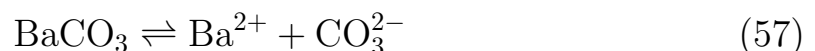
es gilt für  $X = [\text{H}^+]$ :

$$X^3 = (K_w + K_1 H p_{\text{CO}_2}) \cdot X + 2K_1 K_2 H p_{\text{CO}_2} \quad (56)$$

wobei der letzte Term auf der rechten Seite für pH-Werte kleiner 10 vernachlässigt werden kann, so daß gilt:  $\text{pH} = -0.5 \log(K_w + K_1 H p_{\text{CO}_2})$ . Dieses Teilergebnis ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

## A.2 Löslichkeit von BaCO<sub>3</sub>

Im Fall, daß eine feste BaCO<sub>3</sub>-Phase im Wasser vorliegt, kommt als weitere Gleichgewichtsreaktion zu den eben beschriebenen Wechselwirkungen der verschiedenen Karbonationen das Lösungsgleichgewicht des Karbonates hinzu:



mit der Gleichgewichtskonstanten  $L$ . Für sie ist in der Literatur ebenfalls keine Temperaturabhängigkeit angegeben. Aus den Daten der Löslichkeit in [Mey32] und [Lid99] wurde daher ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit angefitet<sup>33</sup>. Es ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt in mol<sup>2</sup>/l<sup>2</sup>:

$$L(T) = \frac{555.25K}{T} - 16.11 + 0.01866T/K \quad (58)$$

Abbildung A.2 zeigt die Übereinstimmung dieser Funktion mit den experimentellen Daten.

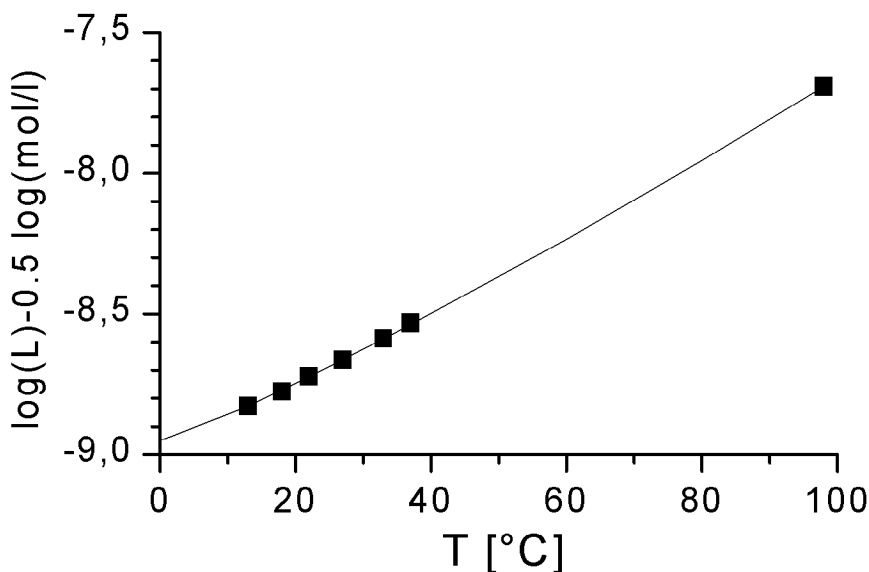


Abbildung A.2: Experimentelle Daten des Löslichkeitsproduktes  $L$  von  $\text{BaCO}_3$  und deren Approximation durch Gleichung (58).

Analog zu Gleichung (55) ergibt sich hier eine neue Neutralitätsrelation

$$2[\text{Ba}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (59)$$

hier gilt für  $X = [\text{H}^+]$ :

$$2 \frac{L}{K_1 K_2 H p_{\text{CO}_2}} X^4 + X^3 = (K_w + K_1 H p_{\text{CO}_2}) \cdot X + 2K_1 K_2 H p_{\text{CO}_2} \quad (60)$$

Bis pH 9 können wieder analog zu oben die Terme  $X^3$  und  $2K_1 K_2 H p_{\text{CO}_2}$  vernachlässigt werden.

<sup>33</sup>Dazu sind nach [Mey32] die Löslichkeitsdaten noch um ca. 73% zu reduzieren, da das Löslichkeitsprodukt aus der wahren Löslichkeit unter zurückdrängen der Hydrolyse zu berechnen ist.

Der Einfluß des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes auf die Bariumionenkonzentration und auf den pH-Wert mit und ohne Präsenz von  $\text{BaCO}_3$  sind bereits in den Abbildungen 2.1 und 2.2 dargestellt. Abbildung A.3 zeigt zusätzlich die Konzentrationen der Hydrogenkarbonationen und der Karbonationen. Ein Vergleich der Konzentrationen der Bariumionen und der Hydrogenkarbonationen zeigt, daß das Barium in Lösung im wesentlichen als Hydrogenkarbonat vorliegt.

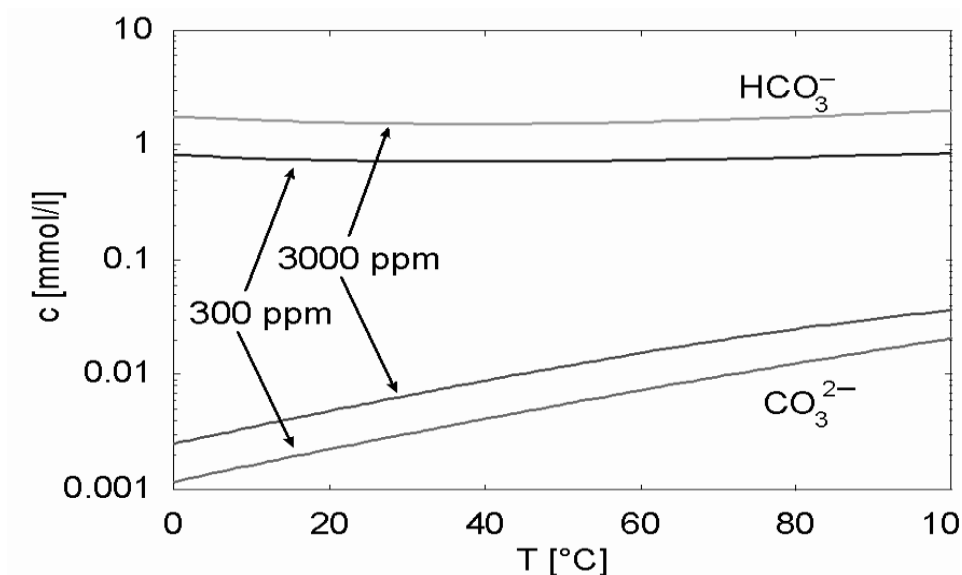


Abbildung A.3: Vergleich der Karbonat- und der Hydrogenkarbonationen bei Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  und  $\text{Ba}^{2+}$  in der Lösung.

## B Kleines Glossar

- Ad-Adsorption** Spezielles Modell der **Coadsorption**, bei dem zwei Gase auf einer Oberfläche adsorbieren. Jedoch belegen sie nicht gleiche Adsorptionsplätze: Bei der Ad-Adsorption kann eines der beiden Gase nur auf einem Adsorptionsplatz adsorbieren, der bereits durch ein Molekül des anderen Gases (oder einer daraus entstandenen Spezies) vorbelegt ist. 51,105
- Adsorptionsenergie** Energie die frei wird bei der Bindung eines Moleküls an einen Adsorptionsplatz der Oberfläche. 44,49
- Adsorptionsniveau** Energieniveau in der Bandstruktur an der Oberfläche eines Adsorbens, das durch die Wechselwirkung des Adsorbens mit den Valenzelektronen des Adsorbates entsteht. 48,54
- Alkoholatkomplex** Salze der Alkohole  $R - CH_2 - OH$ , die durch Deprotonierung der OH-Gruppe unter Einwirkung von starken Laugen entstehen. Die Lösungen aus Alkoholatverbindungen im Alkohol sind nur in wasserfreiem Zustand stabil. 62
- Arrayfähigkeit** Arrayfähigkeit bezeichnet die Möglichkeit, Einzelsensoren zu Sensorarrays zusammenzufassen. Wichtige Voraussetzungen der Arrayfähigkeit sind: Miniaturisierbarkeit, Integrierbarkeit und **Pulkfähigkeit**. 5
- Austrittsarbeit** Als Austrittsarbeit wird üblicherweise die Arbeit bezeichnet, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem Festkörper zu entfernen, d.h. in einen Bereich außerhalb des Festkörpers zu bringen, wo keine Einflüsse des Festkörpers und seiner Oberflächen mehr wirksam sind. Die Meßgröße, die bei Anwendung der Kelvinmethode erhalten wird, wird – vor allem in der Literatur über Gassensorik – als Differenz der Austrittsarbeit bezeichnet. Alternativ werden die Begriffe Kontaktpotentialdifferenz und Differenz der Oberflächenpotentiale verwendet. 37
- Autoprotolyse** Elektrolytische Dissoziation eines Reinstoffes (hier des Wassers), bei der die Substanz gleichzeitig als Säure und als Base fungiert. Die Reaktionskonstante der Autoprotolyse des Wassers legt den neutralen Punkt der pH-Skala fest. 10,128

**BET–Oberflächenanalyse** Methode zur Bestimmung der Oberfläche eines Materials. Dabei wird die Massenzunahme einer Probe bekannter Masse bei Stickstoffadsorption bestimmt. Die Umrechnung der Massenbelegung in eine Oberflächenangabe erfolgt unter Verwendung einer BET–Isothermen. Die BET–Isotherme kann aus einem Langmuirmodell, in dem auch Mehrlagenadsorption zugelassen wird, hergeleitet werden. 62

**C-14–Methode** Methode zur Altersbestimmung in der Hydrogeologie und Archäologie, bei der das Alter einer Probe auf der Basis der Halbwertszeit von 5730 Jahren des Betazerfalls  $C^{14} \rightarrow N^{14} + \beta^-$  durch Bestimmung der Isotopenkonzentration und -zusammensetzung des Kohlenstoff und seiner Zerfallsprodukte datiert wird. 14

**Coadsorption** Überbegriff zur Beschreibung der Adsorption unterschiedlicher Gase auf einer Oberfläche. Hier werden nur die Fälle der **Ad–Adsorption** und der konkurrierenden Adsorption – wenn also zwei Gase um dieselben Adsorptionsplätze konkurrieren – berücksichtigt. 50,105

**Defektchemie** Punktförmige Fehlordnungen in einem Kristall, wie Fehlstellen oder belegte Zwischengitterplätze, können in Halbleitern als Akzeptoren oder Donatoren fungieren. Die punktförmigen Fehlordnungen können bei hinreichend hoher Temperatur durch Wechselwirkung mit der Gasatmosphäre entstehen. Diese Wechselwirkung mit der Gasatmosphäre auf der einen Seite und die Wechselwirkung mit der Bandstruktur in Form von Donatoren und Akzeptoren auf der anderen Seite kann erfolgreich mit dem Massenwirkungsgesetz aus der Chemie beschrieben werden, wobei die Fehlordnungen wie eigene chemische Spezies eingehen. Daher spricht man von der „Chemie der Defekte“. 48,58

**Diffuse Randschicht** Bereich der wässrigen Lösung in der Nähe der Oberfläche eines Festkörpers, innerhalb derer die Ionenkonzentration aufgrund des elektrischen Einflusses der Oberfläche von der mittleren Konzentration in der Lösung abweicht. Ionen aus der diffusen Randschicht sind jedoch nicht direkt an der Festkörperoberfläche adsorbiert. 53,107,121

**DRIFT – Diffuse Reflektion** Diffuse Reflectance Infrared Fourier

**Transform Spectroscopy:** IR-Spektroskopisches Verfahren, bei dem der direkt reflektierte Strahl einer Probe ausgeblendet wird und nur das diffus reflektierte Licht über Spiegel im Detektor gesammelt wird. 31,94,104

**Elektronenaffinität** Elektronenaffinität beim Halbleiter ist die Energiedifferenz zwischen der Leitungsbandkante an der Oberfläche und dem Vakuumniveau. 39

**Feed Back Betrieb** Betriebsmodus, bei dem die Änderungen einer Meßgröße verwendet werden als Eingangsgröße einer Regelschaltung, die die Meßgröße selbst auf einen vorher festgelegten konstanten Wert regelt. 30

**Festelektrolytsensor** hier: potentiometrischer Gassensor, bei dem unterschiedliche Konzentrationen des Zielgases an einer Mess- und einer Referenzelektrode zur Ausbildung einer Potentialdifferenz über einen **Ionenleiter** führen. Zu Aufbau- und Funktionsvarianten vgl. Kap. 2.3.1. 12,56,109

**Flachbandfall** Beschreibung eines Halbleiters, bei der die Bandverbiegung an der Oberfläche vernachlässigt wird. 54

**Galvanipotential** Elektrisches Potential innerhalb einer Phase 37

**Helmholzschicht** Elektrische Doppelschicht oder Dipolschicht, an der das elektrische Potential sich sprunghaft (d.h. im Bereich weniger Atomabstände) ändert. 42,53

**Heterogene Oberfläche** Dieser Ausdruck bezeichnet eine Oberfläche, deren Adsorptionsplätze sich (hier: in erster Linie durch die Bindungsenergie zum Adsorbat) unterscheiden. 25,42,49

**Ionenleiter** Leiter, bei dem der Ladungstransport vornehmlich durch im Kristallgitter bewegliche Ionen erfolgt. 12, 14

**Isoelektrischer Punkt** pH-Wert einer wässrigen Lösung, bei dem die Summe aller aus der Lösung auf einer Oberfläche adsorbierten Ionen Ladungsneutralität erfüllen. 116

**KM-Funktion** Darstellung der diffus reflektierten Intensität eines **DRIFT** Spektrums. Die zur KM-Funktion umgerechneten Peak-

Intensitäten sind in guter Näherung proportional zur Stoffmenge der entsprechenden Spezies in der untersuchten Probe. 31,97

**Kelvinkondensator** Plattenkondensator, der gebildet wird aus dem Goldnetz der Kelvinsonde und der Probe. 22,30,37,57

**Löslichkeitsprodukt** Bezeichnung für das Produkt der Aktivitäten der Ionen  $A^+$  und  $B^-$  eines Salzes  $AB$  in der gesättigten Lösung, wodurch nach dem Massenwirkungsgesetz die Löslichkeit der Substanz beschränkt ist. 10

**Ladungstransferkomplex** Ladungstransferkomplex bezeichnet formal die Einheit zwischen einem Adsorbat und dem Adsorptionsplatz nach dem (partiellen) Elektronenübertrag bei Chemisorption. 58

**Laser-Vibrometer** Beim Laser-Vibrometer werden die Schwingungen eines Körpers über das Geschwindigkeitsprofil bestimmt, das sich aus der Doppler-Frequenzverschiebung eines Laserstrahles ergibt. 19

**MAK-Wert** Der MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatz Konzentration) bezeichnet die höchste am Arbeitsplatz zulässige Dauerbelastung mit einem Schadstoff. Davon zu unterscheiden ist der STEL-Wert (short term exposure limit). Dieser gibt an, bis zu welchem Wert die Konzentration eines Schadstoffes am Arbeitsplatz kurzzeitig über den MAK-Wert ansteigen darf. Diese Werte sind für die Entwicklung von Gassensoren daher interessant, da sie eine typische Anwendung definieren: „Detektiere den Konzentrationsbereich zwischen MAK- und STEL-Wert.“ 45

**MTC Detektor** Pyroelektrischer Molybdän-Tellur-Kobalt Detektor, der beim Einsatz auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühlt ist und die Erwärmung aufgrund von einfallenden IR-Strahlen in ein Spannungssignal umsetzt. 32

**Nernstspannung** Spannung, die sich an einer elektrochemischen Zelle in Abhängigkeit von der Temperatur, der Konzentration der Redoxpartner  $c_{ox}$  und  $c_{red}$  und des Normalpotentials der Redoxreaktion  $\epsilon_0$  ausbildet:  $\epsilon = \epsilon_0 + \frac{k_B T}{ne} \ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)$  14,106

**Normally Open FET** Feldeffekttransistor, bei dem der Arbeitspunkt mit verschwindender Gatespannung  $V_G = 0$  im linearen Bereich seiner Kennlinie liegt. 31

**Oberflächenpotential** Das Oberflächenpotential bezeichnet eigentlich den *Potentialsprung* oder *Potentialverlauf* in der Nähe der Oberfläche einer Phase bzw. an der Grenze zweier Phasen. Das Oberflächenpotential umfaßt somit die gesamte Änderung des elektrischen Potentials von einem Wert weit innerhalb der Phase zu einem Wert weit außerhalb der Phase. Weit bedeutet dabei eine Entfernung, ab der keine Einflüsse der Oberfläche mehr bemerkbar sind – also z.B. außerhalb der Raumladungszone im Innern eines Halbleiters. 37,101

**Potentialbestimmende Ionen** Ionen, die durch ihre dominierende Konzentration und Beweglichkeit das elektrische Potential in einem Fest- oder Flüssigelektrolyten und den Potentialverlauf an dessen Grenzen im wesentlichen festlegen. Es sind also quasi die „Majoritätsladungsträger“ des Elektrolyten. 56,107

**Pulzfähigkeit** Pulzfähigkeit bezeichnet bei Sensoren die Eigenschaft sich im Betrieb praktisch nicht zu beeinflussen und ihre Signale gegenseitig nicht zu verfälschen. 5

**Reale Oberflächen** Als reale Oberflächen werden hier polykristalline Oberflächen bezeichnet, die mit Adsorbaten aus Feuchte, OH Gruppen und Kohlenwasserstoffen vorbelegt sind. 4

**Resistive Gassensoren** Dies sind Gassensoren (vorwiegend auf der Basis von halbleitenden Metalloxiden), bei denen sich durch die Wechselwirkung mit der Gasatmosphäre entweder durch Adsorption die Korngrenzleitfähigkeit oder in Verbindung mit der **Defektchemie** die Volumenleitfähigkeit der Körner ändert. 5,73

**Schottkybarriere** Potentialbarriere an einem Metall Halbleiterkontakt. Die maximale Barrierenhöhe aus Richtung des Metalls kann abgeschätzt werden durch die Differenz aus der Austrittsarbeit des Metalls und der Elektronenaffinität des Halbleiters. 41

**Siebdruck** Verfahren zur Deposition von Dickfilmen. Dabei wird mit einem Pulver des Materials unter Verwendung von organischen Bindern eine strukturviskose Paste hergestellt. Die Paste wird durch ein – mittels Polymermaske strukturiertes – Sieb auf ein Substrat dünn abgeschieden. In einem Tempersschritt werden die organischen Binder ausgetrieben bzw. verbrannt. 62

- 
- Spaltschweißtechnik** Bei der Spaltschweißtechnik bilden zwei Elektroden, die auf einen Draht aufgedrückt werden einen Spalt, in dem der Draht durch einen kurzen Strom- / Spannungspuls auf eine metallische Anschlußfläche aufgeschmolzen wird. 61
- Sputtern** Die Methode des Kathodenzerstäubens (engl. sputtering) beruht darauf, daß in einer Inertgasatmosphäre (meist Argon) bei Drücken zwischen  $10^{-1}$  bis 10 Pa eine Gasentladung gezündet wird. Die positiven Argonionen werden durch ein elektrisches Feld in Richtung des abzutragenden Materials (Target) beschleunigt. An der Oberfläche des Targets werden in einer Stoßkaskade Atome oder Molekülfragmente herausgeschlagen, die zu einer zu beschichtenden Fläche (Substrat) diffundieren und sich dort niederschlagen. 61
- Sternschicht** Schicht an der Oberfläche eines Festkörpers in Lösung, die aus adsorbierten Ionen, welche entweder direkt oder in hydratisierter Form an der Oberfläche gebunden sind, gebildet wird. 53
- Tempkin–Isotherme** Isotherme mit einer logarithmischen Abhängigkeit der Bedeckung vom Partialdruck. Die Tempkin–Isotherme ist formgleich mit der Frumkin–Isothermen, beruht jedoch auf anderen theoretischen Ansätzen: Während die Tempkin–Isotherme als eine mögliche Isotherme aus der Heterogenizität der Oberfläche folgt (Kap. 4.2.1), ergibt sich die Frumkin–Isotherme aus der Annahme, daß die **Adsorptionsenthalpie** eine Funktion der Bedeckung der Oberfläche ist. Beide Isothermen sind ein schönes Beispiel für die Unmöglichkeit von der funktionalen Form der Isotherme auf einen speziellen Adsorptionsprozeß zu schließen. 35,49
- Voltapotentia** Elektrisches Potential außerhalb einer Phase 37,54
- Zersetzungsdruck** Zersetzt sich eine Substanz bei bestimmten Temperatur und Druckverhältnissen unter Bildung von gasförmigen Komponenten, so gibt der Zersetzungsdruck bei fester Temperatur an, unter welchem Partialdruck des gasförmigen Zersetzungsproduktes die Reaktion vollständig abläuft. 10
- Zetapotential** Der Anteil des **Oberflächenpotentials** an der Grenzschicht zwischen einem Festkörper und der Lösung, der den direkt adsorbierten Ionen zugeschrieben werden kann. 116

## Literatur

- [Ada82] A.W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [Arc70] R.J. D'Arcy and N.A. Surplice. The effect of stray capacitance on the Kelvin method for measuring contact potential difference. *J.Phys.D*, 3:482–488, 1970.
- [Arb93] A. Arbab, A. Spetz, Q. Wahab und M. Willander. Chemical sensors for high temperatures based on silicon carbide. *Sensors and Materials*, 4(4):173–185, 1993.
- [Arm47] W.D. Armstrong und J. Schubert. Exchange of carbon dioxide between barium carbonate and the atmosphere. *Science*, 106(October):403–404, 1947.
- [Ass84] J. Assa, P. Müller und F. Granzer. The effect of temperature, chemical treatment, and illumination on the surface potential of evaporated AgBr films. *Photographic Science and Engineering*, 28(2):43–46, 1984.
- [Bai88] I.D. Baikie. A novel UHV Kelvin probe and its applications in the study of semiconductor surfaces. 1988. Dissertation, University of Twente.
- [Bau88] H. Baumgärtner und H.D. Liess. Micro kelvin probe for local workfunktion measurements. *Rev.Sci.Instrum.*, 59(2):802–805, 1988.
- [Bec85] M.F. Becker, J.A. Kardach, A.F. Stewart und A.H. Guenther. Surface potential as a laser damage diagnostic. *SPIE Int.Soc.Opt.Eng.*, 540:427–434, 1985.
- [Bes76] K. Besocke und S. Berger. Piezoelectric driven Kelvin probe for contact potential difference studies. *Rev.Sci.Instrum.*, 47(7):840–842, 1976.
- [Ber85] M. Berg, M. Eriksson, F. Barany, K. Einarsson, H. Sundgren, C. Nylander, I. Lundström und R. Blomstrand. Hydrogen concentration in expired air analyzed with a new hydrogen sensor, plasma glucose rise, and symptoms of lactose intolerance after oral administration of 100 gram lactose. *Scand.J.Gastroenterol.*, 20:814–822, 1985.
- [Boc70] J.O.M. Bockris und Reddy A.K.N. *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1970.

- [Boc93] J.O.M. Bockris and S.U.M. Khan. *Surface Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1993.
- [Boe73] J.S.W. de Boer, H.J. Krusemeyer and N.C.B. Jaspers. Analysis and improvement of the Kelvin method for measuring differences in work function. *Rev.Sci.Instrum.*, 44(8):1003–1008, 1973.
- [Boe98] M. Bögner, A. Fuchs, K. Scharnagl, R. Winter, T. Doll und I. Eisele. Electrical field impact on the gas adsorptivity of thin metal oxide films. *Appl. Phys. Let.*, 73(17), 1998.
- [Bon84] J. Bonnet, L. Soonckindt und L. Lassabatère. The Kelvin probe method for work function topographies: technical problems and solutions. *Vacuum*, 34(7):693–698, 1984.
- [Bus82] G. Busca und V. Lorenzelli. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon dioxide on metal oxide surfaces. *Material Chemistry*, 7:89–126, 1982.
- [Buz26a] A.V. Buzàgh. Ueber Kolloide Loesungen der Erdalkalikalcarbonate I. *Koll. Zeitschrift*, 38:222–226, 1926.
- [Buz26b] A.V. Buzàgh. Ueber Kolloide Loesungen der Erdalkalikalcarbonate II. *Koll. Zeitschrift*, 39:218–230, 1926.
- [Cas86] J. Cassidy, S. Pons und J. Janata. Hydrogen response of palladium coated suspended gate field effect transistor. *Anal.Chem.*, 58:1757–1761, 1986.
- [Cho93] S.K. Choi, C.W. Yi, W.I. Cho, B.C. Cho, J.B. Ju und K.S. Yun. A MOSFET type sensor for oxygen sensing LaF<sub>3</sub> as a gate material. *Sensors and Actuators B*, 14-15:45–48, 1993.
- [Cho91] W.I. Cho, C.W. Yi, J.B. Ju, B.W. Cho und K.S. Yun. Characteristics of a thin-film LaF<sub>3</sub> solid electrolyte for oxygen sensing. *Sensors and Actuators B*, 5:149–153, 1991.
- [Cla70] A. Clark. *The Theory of Adsorption and catalysis*. Academic Press, New York, 1970.
- [Cli75] J. Clifford. *Water: A Comprehensive Treatise*, Kapitel: Properties of Water in Capillaries and Thin Films, Seite 89. Plenum Press, New York, 1975.
- [Cra70] P.P. Craig und V. Radeka. Stress dependence of contact potential: The AC Kelvin method. *Rev.Sci.Instrum.*, 41(2):258–264, 1970.

- [Dol96] T. Doll, J. Lechner, I. Eisele, K.D. Schierbaum und W. Göpel. Ozone detection in the ppb range with work function sensors operating at room temperature. *Sensors and Actuators B*, 34:506–510, 1996.
- [Dol98a] T. Doll, A. Fuchs, I. Eisele, G. Faglia, S. Groppelli und G. Sberveglieri. Conductivity and work function ozone sensors based on indium oxide. *Sensors and Actuators B*, 49:63–67, 1998.
- [Dol98b] T. Doll, K. Scharnagel, R. Winter, M. Bögner, I. Eisele, B. Ostrick und M. Schöning. Work function gas sensors reference layers and signal analysis. *Eurosensors XII*, 1, 1998.
- [Dol98c] T. Doll. Mikrogassensoren auf der Basis der Austrittsarbeytmessung. 1998. Habilitationsschrift, Universität der Bundeswehr, Neubiberg.
- [Euc55a] A. Eucken. *Landolt-Börnstein I. Band , Atom- und Molekularphysik 2.Teil, Molekeln I*. Springer Verlag, Berlin, 1955.
- [Euc55b] A. Eucken. *Landolt-Börnstein I. Band , Atom- und Molekularphysik 4.Teil, Kristalle*. Springer Verlag, Berlin, 1955.
- [Fle00] M. Fleischer, R. Pohle, B. Ostrick, H. Meixner und F. Daeche. *Low-Power Gassensoren auf der Basis der Austrittsarbeytmessung in kostengünstiger hybrider Flip-Chip Technik*, Ludwigsburg, März 2000, VDI/VDE-Gesellschaft. GMA/ITG-Fachtagung: Sensoren und Meßsysteme 2000.
- [Fli94] B. Flietner, T. Doll, J. Lechner, M. Leu und I. Eisele. Reliable hybrid GasFETs for work-function measurements with arbitrary materials. *Sensors and Actuators B*, 22:109–113, 1994.
- [Fli96] B. Flietner, T. Doll, J. Lechner und I. Eisele. Adsorption induced gas transport phenomena in narrow air channels recorded with work function detectors. *J. Vac.Sci.Technol.A*, 14(2):278–285, 1996.
- [Gei93] H. Geistlinger. Electron theory of thin-film gas sensors. *Sensors and Actutators B*, 17:47–60, 1993.
- [Gei96] H. Geistlinger, I. Eisele, B. Flietner und R. Winter. Dipole- and charge transfer contributions to the work function change of semiconducting thin films: experiment and theory. *Sensors and Actuators B*, 34:499–505, 1996.

- [Gei96] H. Geistlinger. The influence of chemisorption on the defect equilibrium of metal oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 80(3):1370–1380, 1996.
- [Ghi92] G. Ghiotti, A. Chiorino, W.X. Pan und L. Marchese. A comparative study of SnO<sub>2</sub> and CrO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub> powders: their microstructure and their different response to CO, NO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> atmospheres. *Sensors and Actuators B*, 7:691–699, 1992.
- [Ger96] Z. Gergintschew, P. Kornetzky und D. Schipanski. The capacitively controlled field effect transistor (CCFET) as a new low power gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 35-36:285–289, 1996.
- [Han94] W.N. Hansen und K.B. Johnson. Work function measurements in gas ambient. *Surface Science*, 316:373–382, 1994.
- [Har84] L.B. Harris und J. Fiasson. Vibrating capacitor measurement of surface charge. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 17:788–792, 1984.
- [Hen94] M. Henzler und W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, Stuttgart, 1994.
- [Hol91] J. Hölzl und L. Fritsche. Alkali- and transition-metal adsorption on metal surface studies by work function measurements. *Surface Science*, 247:226–238, 1991.
- [Hol96] M. Holzinger, J. Fleig, J. Maier und W. Sitte. Solid state gas sensors for CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> making use of acid–base type interactions. *RISO International Composium on Material Science*, pages 217–219, 1996.
- [Hop64] B.J. Hopkins und J.C. Rivière. Work function values from contact potential difference measurements. *Brit. J. Appl. Phys.*, 15:941–946, 1964.
- [Jan91] J. Janata. Chemical modulation of the elektron work function. *Anal. Chem.*, 63:2546–2550, 1991.
- [Jay57] E.T. Jaynes. Information Theory and Statistical Mechanics. *Phys. Rev.*, 106(4):620–630, 1957.
- [Joh95] K.B. Johnson und W.N. Hansen. An acoustically driven Kelvin probe for work function measurements in gas ambient. *Rev.Sci.Instrum.*, 66(4):2967–2976, 1995.

- [Jos86] M. Josowicz und J. Janata. Suspended gate field effect transistor modified with polypyrrole as alcohol sensor. *Anal. Chem.*, 58:514–517, 1986.
- [Kap99] J. Kappler und W. Göpel. Gas-sensor devices based on potential control: state of the art and trends. *Proceedings: Transducers 99, Sendai*, 1, 1999.
- [Ker69] D.M. Kern. The hydration of carbon dioxide. *Journal of Chemical Education*, 37(1):14–22, 1969.
- [Kie97] K. Kieschnick, E. Streudel und W. Weppner. Intelligent sensor system for CO<sub>2</sub> partial pressure measurements. *Ionics*, 3:442–447, 1997.
- [Kit93] S. Kittaka, T. Sasaki, N. Fukuhar und H. Kato. Fourier transform infrared spectroscopy of H<sub>2</sub>O molecules on the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. *Surface Science*, 282:255–261, 1993.
- [Kli80] K. Klier. Investigations of adsorption centers, molecules, surface complexes, and interactions among catalyst components by diffuse reflectance spectroscopy. *Vibrational Spectroscopies*, 8:141–161, 1980.
- [Lan92] J. Langmaier und J. Janata. Sensitive layer for electrochemical detection of hydrogen cyanide. *Anal. Chem.*, 64:523–527, 1992.
- [Lan96] T. Lang, H.-D. Wiemhöfer und W. Göpel. Carbonate based CO<sub>2</sub> sensors with high performance. *Sensors and Actuators B*, 34:383–387, 1996.
- [Lee95] D.H. Lee und R.A. Sr. Condrate. An FTIR spectral investigation of structural species found on alumina surfaces. *Materials Letters*, 23:241–246, 1995.
- [Lee96] S. Lee und R.W. Staehle. Adsorption of water on gold. *Corrosion Science*, 52(11):843–852, 1996.
- [Lid99] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC PRESS UK, London, 1999.
- [Liu90] J. Liu und W. Weppner. Beta-alumina solid electrolytes for solid state electrochemical CO<sub>2</sub> gas sensors. *Solid state communications*, 76(3):311–313, 1990.
- [Lor90] H. Lorenz, M. Peschke, H. Riess, J. Janata und I. Eisele. New suspended gate FET technologie for physical deposition of chemically sensitive layers. *Sensors and Actuators A*, 21-23:1023–1026, 1990.

- [Lor91] H. Lorenz, J. Lechner und I. Eisele. Diamond-like films as protecting insulator for gas detecting suspended-gate field-effect transistors. *Surface and Coating Technology*, 47:746–753, 1991.
- [Lun75] I. Lundström, M.S. Shivaraman und C. Svensson. A hydrogen-sensitive Pd-gate MOS transistor. *J. Appl. Phys.*, 46(9):3876–3881, 1975.
- [Mer91] C.I. Merzbacher und B.P. Bonner. Determination of oxygen content and carbonate impurity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$  by diffuse reflectance infrared spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 69(8):4442–4444, 1991.
- [Mey32] R.J. Meyer, E.H.E. Pietsch und A. Kotowski. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie – Barium*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1932.
- [Mey73] R.J. Meyer, E.H.E. Pietsch und A. Kotowski. *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie – Kohlenstoff Teil C3*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1973.
- [Miy88] Y. Miyahara, K. Tsukada und H. Miyagi. Field-effect transistor using a solid electrolyte as a new oxygen sensor. *J. Appl. Phys.*, 63(7):2431–2434, 1988.
- [Mor77] S.R. Morrison. *The Chemical Physics of Surfaces*. Plenum Press, New York, 1977.
- [Nat98] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Mantini, A. Macagnano, T. Boschi und A. D'Amico. Kelvin probe investigation of self-assembled-monolayers of thiol derivated porphyrins with volatil compounds. *Sensors and Actuators B*, 48:368–372, 1998.
- [Nob84] A. Noblet, H. Rideclaire und G. Sylin. Measurement of surface potential. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 17:234–239, 1984.
- [Ost99a] B. Ostrick, J. Mühlsteff, M. Fleischer, H. Meixner, T. Doll und C.D. Kohl. Adsorbed water as key to room temperature gas-sensitive reactions in work function type sensores: the carbonate-carbon dioxide system. *Sensors and Actuators B*, 57:115–119, 1999.
- [Ost99b] B. Ostrick, M. Fleischer, H. Meixner und C.D. Kohl. Investigation of the reaction mechanisms in work function type

sensors at room temperature by studies of the cross sensitivity to oxygen and water: the carbonate-carbon dioxide system. *Submitted to: Sensors and Actuators B*, 1999.

- [Pfi83] G. Pfister. Detection of smoke gases by solid state sensors – a focus on research activities. *Fire Safty Journal*, 6:165–174, 1983.
- [Qiu97] F. Qiu, L. Sun, M. Hirata, H. Suo und B. Xu. Static characteristic of planar-type CO<sub>2</sub>-sensor based on Nasicon and with an inner heater. *Sensors and Actuators B*, 45:1997, 1997.
- [Ree68] C.W. Reedyk und M.M. Perlman. The measurement of surface charge. *J.Electrochem.Soc.*, 155(1):49–51, 1968.
- [Rem65] H. Remy. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1965.
- [Rud92] W. Rudzinski und D.H. Everett. *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*. Academic Press LTD, London, 1992.
- [Sac66] W.M. Sachtler, G.J.H. Dorgelo und A.A. Holscher. The work function of gold. *Surface Science*, 5:221–229, 1966.
- [Sai84] S. Saito, T. Soumura und T. Maeda. Improvements of the piezoelectric driven Kelvin probe. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2(3):1389–1391, 1984.
- [Sam49] G. Samos. Some observations on exchange of CO<sub>2</sub> between BaCO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> gas. *Science*, 110(December):663–665, 1949.
- [Sch91] K.D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel und R. Kowalkowski. Conductance, work function and catalytic activity of SnO<sub>2</sub> based gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 3:205–214, 1991.
- [Sur70] N.A. Surplice und R.J. D’Arcy. A critique of the Kelvin method of measuring work functions. *Journal of Physics*, 3:477–482, 1970.
- [Tur88] P.H. Turner und W. Herres. Quantitative analysis of powdered samples by diffuse reflectance FTIR spectroscopy. *Bruker, FT-IR application note 23*, 1988.
- [Top92] P. Topart und M. Josowicz. Transient effects in the interaction between polypyrrole and methanol vapor. *J.Phys.Chem.*, 96:8662–8666, 1992.

- [Tak80] M. Takagi-Kawai, M. Soma, T. Onishi und K. Tamaru. The adsorption and reaction of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_2$  on supported  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts: the effect of supporting material. *Can. J. Chem.*, 58:2132–2137, 1980.
- [Tod96] K. Toda, K. Ochi und I. Sanemasa. NO-sensing properties of Au thin film. *Sensors and Actuators B*, 32:15–18, 1996.
- [Vol63] T. Volkenstein. *The electron theory of catalysis on semiconductors*. McMillan, New York, 1963.
- [Wep90] W. Weppner. Surface modifications of solid electrolytes for gas sensors. *Solid State Ionics*, 40/41:369–374, 1990.
- [Wil89] M.S. Wilson und S. Ichikawa. Field effect probe for work function measurements. *Rev. Phys. E: Sci. Instrum.*, 22:886–887, 1989.
- [Wol69] M. Wolff, A.E. Guile und D.J. Bell. Measurements of localized surface potential differences. *J.Sci.Instrum.*, 2(2):921–924, 1969.
- [Yan48] P.E. Yankwich. Loss of radioactivity from barium carbonate samples. *Science*, 107(June):681–683, 1948.
- [Zha93] T.H. Zhang, D. Petelenz und J. Janata. Temperature controlled Kelvin microprobe. *Sensors and Actuators B*, 12:175–180, 1993.

*Ich danke Professor Kohl , der die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht hat, für instruktive Diskussionen und Hinweise. Ich danke auch Professor Weppner (Universität Kiel), Professor Giber (Universität Budapest) und Professor Meixner (Siemens AG) für wertvolle Hinweise, die entscheidend zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen haben. Nicht zuletzt danke ich Maximilian Fleischer, Theodor Doll, Uwe Lampe und Jens Mühlsteff für ihre gedanklichen Anstöße und die tatkräftige Unterstützung. Besonders danke ich meiner Frau Christina und meinen Eltern, die mich vor und während dieser Arbeit begleitet haben.*

*Bernhard Ostrick*