

---

**Impedanzspektroskopie an SnO<sub>2</sub>-  
Dickschicht-Sensoren**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2005

vorgelegt von

**Ourania Sachlara**

---

Tag der mündlichen Prüfung: 08. September 2005

Dekan: Professor Dr. Stefan Laufer

1. Berichterstatter: Privatdozent Dr. Udo Weimar

2. Berichterstatter: Professor Dr. Heinz Oberhammer

---

Με όποιον δάσκαλο καθήσεις τέτοια γράμματα θα μάθεις

(griechisches Sprichwort)

Ich, der ich weiß, mir einzubilden, dass ich weiß, nichts zu wissen, weiß dass ich nichts weiß.

(Sokrates)

---

## Inhaltsverzeichnis

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 1       | Einführung.....  | 7  |
| 1.1     | Einleitung.....  | 7  |
| 1.2     | Motivation.....  | 11 |
| 1.3     | Herstellung der SnO <sub>2</sub> – Gassensoren.....                | 12 |
| 1.4     | Gliederung der Arbeit.....   | 16 |
| 2       | Grundlagen und Arbeiten anderer Autoren.....                       | 17 |
| 2.1     | Gassensorik.....   | 17 |
| 2.1.1   | SnO <sub>2</sub> , die sensitive Schicht.....                      | 17 |
| 2.1.1.1 | Einleitung.....  | 17 |
| 2.1.1.2 | Bandstruktur.....  | 21 |
| 2.1.1.3 | Volumen- und Oberflächeneigenschaften.....                         | 25 |
| 2.1.1.4 | Oberflächenstruktur.....   | 26 |
| 2.1.2   | Beschreibung der Oberflächenniveaus.....                           | 28 |
| 2.1.3   | Oberflächenspezies.....  | 30 |
| 2.1.3.1 | Sauerstoffspezies.....   | 30 |
| 2.1.3.2 | Hydroxylspezies.....   | 32 |
| 2.1.3.3 | Oberflächenreaktionen.....   | 33 |
| 2.1.4   | Die Gaswechselwirkung mit der SnO <sub>2</sub> - Oberfläche.....   | 36 |
| 2.1.4.1 | Wechselwirkung mit Sauerstoff (1).....                             | 38 |
| 2.1.4.2 | Wechselwirkung mit Kohlenmonoxid ohne Feuchtigkeit (2).....        | 40 |
| 2.1.4.3 | Wechselwirkung mit Wasser (3).....                                 | 42 |
| 2.1.4.4 | Wechselwirkung mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Feuchte (4)..... | 45 |

---

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 2.1.5   | Einfluss der Zusätze .....                      | 45 |
| 2.1.5.1 | Zusatzcluster auf dem SnO <sub>2</sub> .....    | 46 |
| 2.1.5.2 | Zusätze im Gitter des SnO <sub>2</sub> .....    | 48 |
| 2.2     | Impedanzspektroskopie .....                     | 50 |
| 2.2.1   | Übersicht .....                                 | 50 |
| 2.2.2   | Grundlagen der Impedanzspektroskopie .....      | 51 |
| 2.2.3   | Graphische Darstellungen der Impedanz .....     | 55 |
| 2.2.4   | Ersatzschaltkreis für den Sensor .....          | 57 |
| 2.2.4.1 | Der Kondensator .....                           | 61 |
| 2.2.4.2 | Das CPE- Element Q .....                        | 63 |
| 3       | Experimenteller Teil .....                      | 65 |
| 3.1     | Messaufbau und –durchführung .....              | 65 |
| 3.1.1   | Impedanzanalysator .....                        | 65 |
| 3.1.2   | Die Messkammer .....                            | 66 |
| 3.1.3   | Die Gasmischanlage .....                        | 67 |
| 3.1.4   | Messdurchführung .....                          | 69 |
| 3.2     | Temperaturkalibrierung der Sensoren .....       | 70 |
| 3.3     | Auswertung .....                                | 71 |
| 4       | Ergebnisse und Diskussion .....                 | 73 |
| 4.1     | Allgemeines .....                               | 73 |
| 4.1.1   | Sensorsignal .....                              | 76 |
| 4.2     | Palladium - dotierte Sensoren .....             | 78 |
| 4.2.1   | Messungen in trockener Luft .....               | 79 |
| 4.2.2   | Messungen bei verschiedenen Feuchtegraden ..... | 83 |

---

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 4.3     | Platin- dotierte Sensoren .....                           | 88  |
| 4.3.1   | Messungen in trockener Luft.....                          | 89  |
| 4.3.2   | Messungen bei verschiedenen Feuchtegraden .....           | 92  |
| 4.4     | Vergleich der zwei Dotierungen .....                      | 95  |
| 5       | Zusammenfassung und Ausblick .....                        | 97  |
| 6       | Literatur.....  | 100 |
| 7       | Anhang .....  | 109 |
| 7.1     | Pd dotierter Sensor .....                                 | 109 |
| 7.1.1   | Übersicht der Werte der Ersatzschaltkreiskomponenten..... | 109 |
| 7.1.1.1 | Trockene Luft.....  | 109 |
| 7.1.1.2 | verschiedene Feuchtegrade .....                           | 114 |
| 7.1.2   | Bodediagramme .....                                       | 115 |
| 7.1.2.1 | trockene Luft .....                                       | 115 |
| 7.1.2.2 | in verschiedenen Feuchtegrade.....                        | 116 |
| 7.2     | Pt dotierter Sensor .....                                 | 118 |
| 7.2.1   | Übersicht der Werte der Ersatzschaltkreiskomponenten..... | 118 |
| 7.2.1.1 | Trockene Luft.....  | 118 |
| 7.2.1.2 | verschiedene Feuchtegrade .....                           | 120 |
| 7.2.2   | Bodediagramme .....                                       | 122 |
| 7.2.2.1 | trockene Luft .....                                       | 122 |
| 7.2.2.2 | in verschiedenen Feuchtegrade.....                        | 123 |
| 8       | Abkürzungsverzeichnis .....                               | 124 |

# 1 Einführung

## 1.1 Einleitung

Im Allgemeinen sind Sensoren miniaturisierte Messeinrichtungen, die für eine bestimmte Messgröße optimiert werden und in großer Stückzahl möglichst preiswert produziert werden können [1]. Das Anwendungsgebiet ist sehr breit und umfasst Problemstellungen im physikalischen, biologischen und chemischen Bereich. Vor allem im biologischen, aber auch im chemischen Bereich sind die Messaufgaben sehr komplex. Zusätzlich sind Störungen und Querempfindlichkeiten oft erheblich.

Chemische Sensoren bestehen aus einer sensitiven Schicht und einem physikalischen Wandler, dem so genannten Transducer. In der sensitiven Schicht werden durch die zu erfassenden Stoffe reversible Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften hervorgerufen. Hierbei können Änderungen der elektrischen Parameter (wie Dielektrizitätskoeffizient, Widerstand, Kapazität), der Masse, der optischen Eigenschaften oder der Temperatur der sensitiven Schicht eintreten. Diese Änderungen werden durch den Transducer allgemein in ein elektrisches Signal (Frequenz, Strom, Spannung) umgewandelt, das dann von einem Datenerfassungssystem weiterverarbeitet werden kann.

In Tabelle 1.1 ist eine Zusammenstellung veränderter Eigenschaften mit Transduktionsprinzip und realisierten chemischen Sensoren gegeben.

| <b>Veränderte physikalische Eigenschaft</b> | <b>Transducer (Beispiele)</b>   | <b>Chemische Sensoren (Beispiele)</b>               |
|---|---|---|
| Widerstand, $\Delta R$                      | 2-, 3- und 4-Punkt-Elektrodenstruktur                                   | Halbleiter Gassensoren, „conducting polymer“ Sensor |
| Strom, $\Delta I$                           | 2- und 3-Punkt-Elektrodenstruktur                                       | elektrochemische Zelle                              |
| Kapazität, $\Delta C$                       | Interdigitale Kondensatoren   | Feuchtigkeitssensoren                               |
| Austrittsarbeit, $\Delta \Phi$              | Kelvin-Schwinger, MOSFETs   | Gas-FETs  |
| Masse, $\Delta m$                           | Schwingquarze (Dickenschers- und Oberflächenschwinger), Balkenschwinger | polymerbeschichtete Mikrowaagen                     |
| Temperatur, $\Delta T$                      | Thermopiles, ntc- oder ptc- Widerstände                                 | kalorimetrischer Sensor, Pellistor                  |
| <b>optische Eigenschaften</b>               | Lichtleiter, Glasfaser, Glasplättchen                                   | optischer Sensor                                    |

*Tabelle 1.1: Techniken zur Untersuchung phänomenologischer Eigenschaften [2]*

Zentrale Anforderungen an einen chemischen Sensor sind Sensitivität, niedrige Nachweisgrenzen, Selektivität (spezifischer Nachweis von Einzelkomponenten in Gemischen) und Stabilität (Verwendung des Sensors über längerem Zeitraum ohne Veränderungen der Sensoreigenschaften, d.h. ohne Notwendigkeit der Nachkalibrierung). Selektivität und Sensitivität sind eng miteinander verknüpft.

Nach Definition sollte ein Sensor reversibel operieren, d.h. der signalerzeugende Vorgang muss ohne großen technischen Aufwand rückgängig gemacht werden können und der Sensor danach wieder mit möglichst unveränderten Eigenschaften für den nächsten Erkennungsprozess zur Verfügung stehen.

---

Gassensoren werden im Allgemeinen benutzt, um Änderungen in der umgebenden Gasatmosphäre zu kontrollieren. So können Gase detektiert oder Gerüche unterschieden werden. Die Anzahl potentieller Anwendungen der Gassensoren oder Sensorsysteme wächst ständig an. Trotzdem sind Gassensoren nicht die einzige Möglichkeit zur Gas(-Gemisch)Analyse. Ein Gasgemisch kann mit herkömmlichen Analysemethoden sehr genau bestimmt werden, z.B. GC (Gaschromatographie), MS (Massenspektrometrie), FTIR (fouriertransformierte Infrarotspektroskopie) oder durch Kombination dieser Methoden. Diese Methoden sind aber sehr teuer, schwer zu handhaben (qualifiziertes Personal nötig) und sie arbeiten häufig offline. Zusätzlich ist das komplette Informationsspektrum dieser Methoden für viele Anwendungen nicht erforderlich. Bei solchen Fällen haben sich Sensoren oder Sensorsysteme als gute Alternativen bestätigt. Sie sind klein und dank der Möglichkeit der Massenproduktion günstig und können zusätzlich online betrieben werden.

Die Anwendung der Sensoren lässt sich in die Ortung von Einzelgasen wie CO, NO<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub> und der Unterscheidung von Gerüchen aufgliedern. Einzelgassensoren können als Feuermelder, als Leckdetektoren, zur Konzentrationsüberwachung gefährlicher Gase am Arbeitsplatz oder zur Luftqualitätsüberwachung sowohl in Autos und Flugzeugen als auch am Arbeitsplatz eingesetzt werden. Die Geruchsunterscheidung benutzt man, um gute von schlechten Proben/Materialien zu trennen. Typische Beispiele sind die Unterscheidung von verseuchten und unverseuchten medizinischen Proben, von essbaren oder verdorbenen Lebensmitteln und die Qualitätskontrolle bei der Produktion. In Tabelle 1.2 wird eine kurze Zusammenfassung potentieller Anwendungsgebiete der Gassensoren gegeben.

|                                 |                             |
|---------------------------------|-----------------------------|
| <b>Automobilindustrie:</b>      | <b>Sicherheit:</b>          |
| Luftqualitätsüberwachung        | Feuerdetektion              |
| Filterkontrolle                 | Leckortung                  |
| Benzinverdampfungsüberwachung   | Detektion gefährlicher Gase |
| Alkoholtest                     | Heizkesselüberwachung       |
| <b>Lebensmittel:</b>            | <b>Raumluft:</b>            |
| Qualitätsüberwachung            | Luftreiniger                |
| Verarbeitungskontrolle          | Lüftungskontrolle           |
| Verpackungsqualitätsüberwachung | Kochüberwachung             |
| <b>Umwelt:</b>                  | <b>Industrieproduktion:</b> |
| Wetterstationen                 | Verarbeitungskontrolle      |
| Verschmutzungsüberwachung       | Gärungskontrolle            |
| <b>Medizin:</b>                 |                             |
| <b>Atemanalyse</b>              |                             |
| <b>Blutgruppenbestimmung</b>    |                             |

Tabelle 1.2: Beispiele für die Anwendung von Gassensoren und / oder Sensorsysteme

Im Spezialfall der Metalloxidsensoren (MOX), die auch in dieser Arbeit benutzt worden sind, wird die Elektronenkonzentration des Metalloxides durch die Gasatmosphäre beeinflusst, d.h. die Konzentration der Ladungsträger für die elektronische Leitfähigkeit verändert sich mit der umgebenden Atmosphäre. In den letzten 30 Jahren haben vor allem die SnO<sub>2</sub>- Gassensoren das Interesse sowohl der Industrie als auch der Forschung erlangt. Die internationale Anerkennung der Sensoren ist spürbar in der Anzahl der Publikationen [3-7] und auch an der Anzahl der Sensorhersteller [8-13].

In der vorliegenden Arbeit wurden Zinndioxid (SnO<sub>2</sub>)- Sensoren untersucht. SnO<sub>2</sub> ist ein Halbleiter mit breiter Bandlücke, dessen Leitfähigkeit auf die intrinsischen Sauerstoff-Fehlstellen zurückzuführen ist. Es handelt sich um chemische Gassensoren, die hauptsächlich

bei der Detektion von toxischen Gasen (wie z.B. CO) eingesetzt werden. Ihre Vorteile, wie niedrige Kosten und hohe Empfindlichkeit, machen sie attraktiv. Die mangelnde Selektivität und der störende Effekt der Luftfeuchtigkeit aber behindern ihre Anwendung als Detektoren in analytischen Messgeräten. Die Luftfeuchtigkeit kann die Empfindlichkeit eines Sensors je nach Gas erhöhen oder erniedrigen [14].

## 1.2 Motivation

Sensoren mit SnO<sub>2</sub> als sensitive Schicht sind sehr weit verbreitet in der Detektion von toxischen und entzündlichen Gasen, wie Kohlenmonoxid (CO).

Das SnO<sub>2</sub> wurde ausgiebig unter UHV- Bedingungen ( $10^{-10}$  -  $10^{-8}$  mbar) untersucht, z.B. mit SIMS, REM/TEM, STM oder XPS. Das sind aber nicht die Arbeitsbedingungen für einen Sensor, die üblicherweise unter Atmosphärendruck betrieben werden. Deswegen folgten Gleichstrom-, Wechselstrom-, Austrittsarbeits-, Umsatz- und IR-Messungen, die unter *real life conditions* des Sensors durchgeführt werden. Diese Untersuchungsmethoden stellen ergänzende Methoden zur Charakterisierung der mechanistischen Vorgänge am Sensor dar. Auf diesem Weg wurde folgendes Modell der Oberflächenreaktionen am Metalloxidsensor (Abb. 1.1, Details dazu in 2.1.4) aufgestellt.

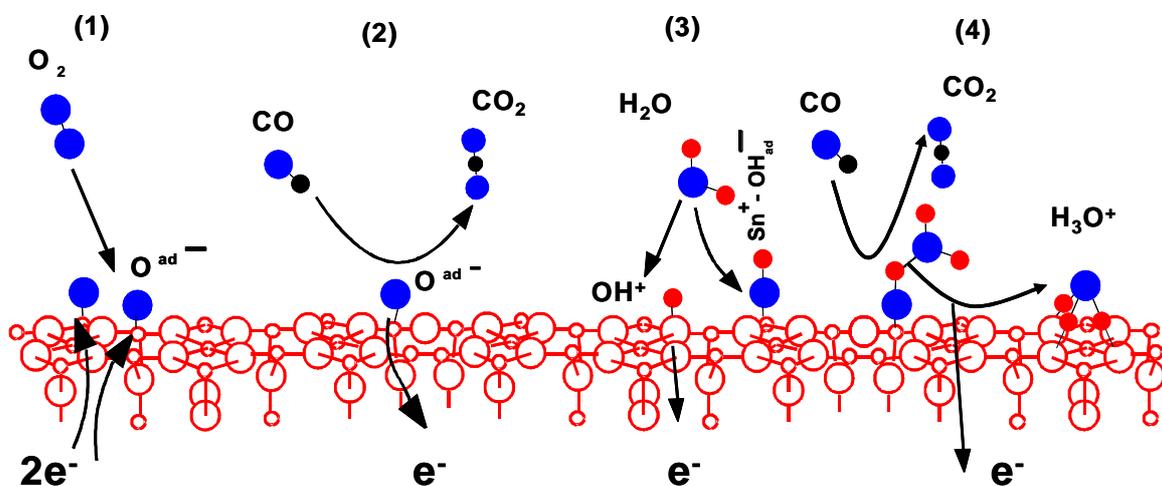


Abbildung 1.1: Oberflächenreaktionen am Metalloxidsensor; Details in 2.1.4 (S. 33/34)

Diese Reaktionsgleichungen wurden für Pd- dotierte Sensoren aufgestellt, die nach der bisher herkömmlichen Weise, also der Pulver- Dotierung (Abb. 1.3, linker Zweig), hergestellt wurden. Um die Sensoreigenschaften zu verbessern, wurde schon das Gel dotiert (rechter Zweig in Abb. 1.3). Da diese geldotierten Sensoren zu besseren Sensorreaktionen und einer effektiveren Zusatzfixierung an der Oxidoberfläche führten [15], wurden sie Gegenstand dieser Arbeit. Es wurden nochmals Pd- dotierte Sensoren vermessen, um die auf zwei verschiedenen Wegen dotierten Sensoren zu vergleichen, und dann die Pt- dotierte.

Diese Grundlagenuntersuchungen an diesen neueren Sensoren wurden mit der Impedanzspektroskopie begonnen, da diese eine zerstörungsfreie Methode mit geringem instrumentellem Aufwand (im Vergleich zu ihren komplementären Untersuchungsmethoden) ist und schneller feststellen lässt, ob sich diese neuen Materialien ähnlich zu den schon untersuchten verhalten. Nach erfolgreichen Wechselstrommessungen sollen die Kelvin-, IR-, Umsatz- und Gleichstrommessungen für die umfassende Untersuchung dieser Sensortypen folgen.

### ***1.3 Herstellung der $\text{SnO}_2$ – Gassensoren***

$\text{SnO}_2$ - Chemoresistoren haben folgenden prinzipiellen Aufbau: Auf einem Substrat werden die interdigitalen Elektroden aufgebracht. Über bzw. unter den Elektroden liegt die gassensitive (empfindliche) Schicht, das  $\text{SnO}_2$ . Auf der anderen Seite des Substrates wird eine Heizstruktur aufgebracht.

Die in dieser Arbeit benutzten Sensor- Proben waren Dickschichtsensoren, die in Siebdrucktechnik am IPC<sup>1</sup> Tübingen [16] gefertigt wurden. Hierbei wird das sensitive Material (das  $\text{SnO}_2$ ) mit Hilfe eines Rakels durch ein engmaschiges Gitter auf das Substrat gedruckt. Danach wird die Paste ausgehärtet. In Abbildung 1.2 ist das Substrat schematisch dargestellt. Das Substrat besteht aus Aluminiumoxid (Reinheit: 96%) mit einer Dicke von 0.9mm.

---

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie

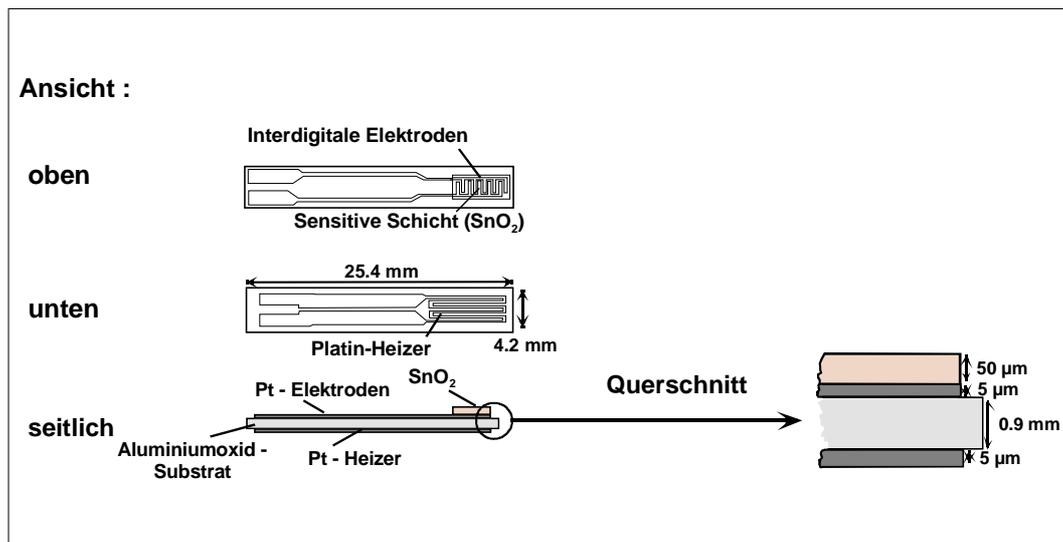


Abbildung 1.2: Layout eines flachen Dickschichtensors

Auf der Vorderseite des Aluminiumoxid- Substrates befinden sich die Platinelektroden, die die typische Form eines Leitfähigkeitssensors mit zwei ineinander verzahnten Kämmen, also die Interdigitalstruktur aufweisen. Der Abstand der Interdigitalstrukturen beträgt ca.  $200\mu\text{m}$ . Auf der Rückseite des Sensors befindet sich ein Pt- Widerstand, mit dessen Hilfe der Sensor auf die gewünschte Temperatur geheizt werden kann. Die Dicke der Platinelektroden von Heizung und Interdigitalstruktur beträgt jeweils ca.  $5\mu\text{m}$ . Die nachfolgende REM<sup>2</sup>- Abbildung zeigt den Querschnitt eines Dickschichtensors in Siebdrucktechnik.

<sup>2</sup> Rasterelektronenmikroskopie

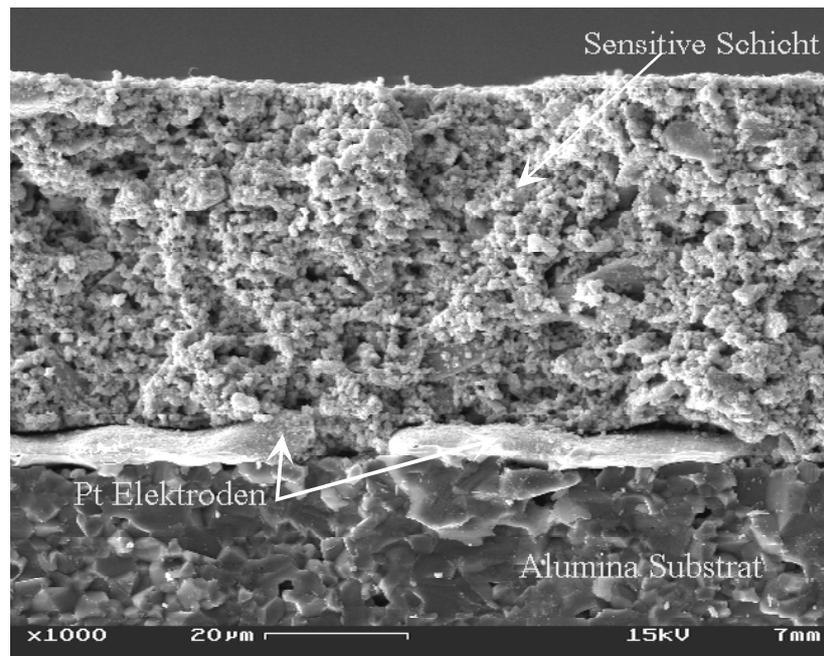


Abbildung 1.3: REM- Aufnahme eines Dickschichtensors in Siebdrucktechnik. Von unten nach oben: Substrat, Elektroden und sensitive Schicht.

Im Folgenden soll die Herstellung der  $\text{SnO}_2$ - Paste der verwendeten Dickschichtsensoren kurz erläutert werden.

Um das Zinnoxid zu gewinnen, müssen folgende Schritte durchgeführt werden: Als erstes wird hochreines  $\text{SnCl}_4$  mit Ammoniaklösung gemischt und in einem Wasserbad auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Dadurch wird  $\text{Sn(OH)}_4$  ausgefällt. Im zweiten Schritt wird das trockene Zinnhydroxid in einem Ofen ausgeheizt ( $300^\circ\text{C}$  bis zu  $1000^\circ\text{C}$ , die so genannte Kalzination). Dadurch entsteht das  $\text{SnO}_2$  aus dem Precursor ( $\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ). Um ein möglichst feines Endprodukt zu erhalten, wird nach der Oxidation bzw. Kalzinierung das resultierende  $\text{SnO}_2$  in einer Planetenkugelmühle (Fritsch Pulverisette) gemahlen. Das Zinnoxid kann nun zusätzlich noch mit Pd bzw. Pt dotiert werden. In diesem Fall wird das undotierte Zinnoxid mit Metallhalogeniden imprägniert. So entsteht die Pulver- Dotierung, eine Oberflächendotierung. Um nun eine druckfähige Paste zu erreichen, wird das erhaltene Zinnoxid mit einem organischen Lösungsmittel vermischt, bis sich die gewünschte Konsistenz der Paste einstellt. In der vorliegenden Arbeit wurde das Zinnoxid vor der Kalzinierung mit Pd und Pt versetzt, also eine Gel-

Dotierung durchgeführt. Die Herstellung der sensitiven Schicht wird im folgenden Flussdiagramm (Abb. 1.4) zusammenfassend dargestellt.

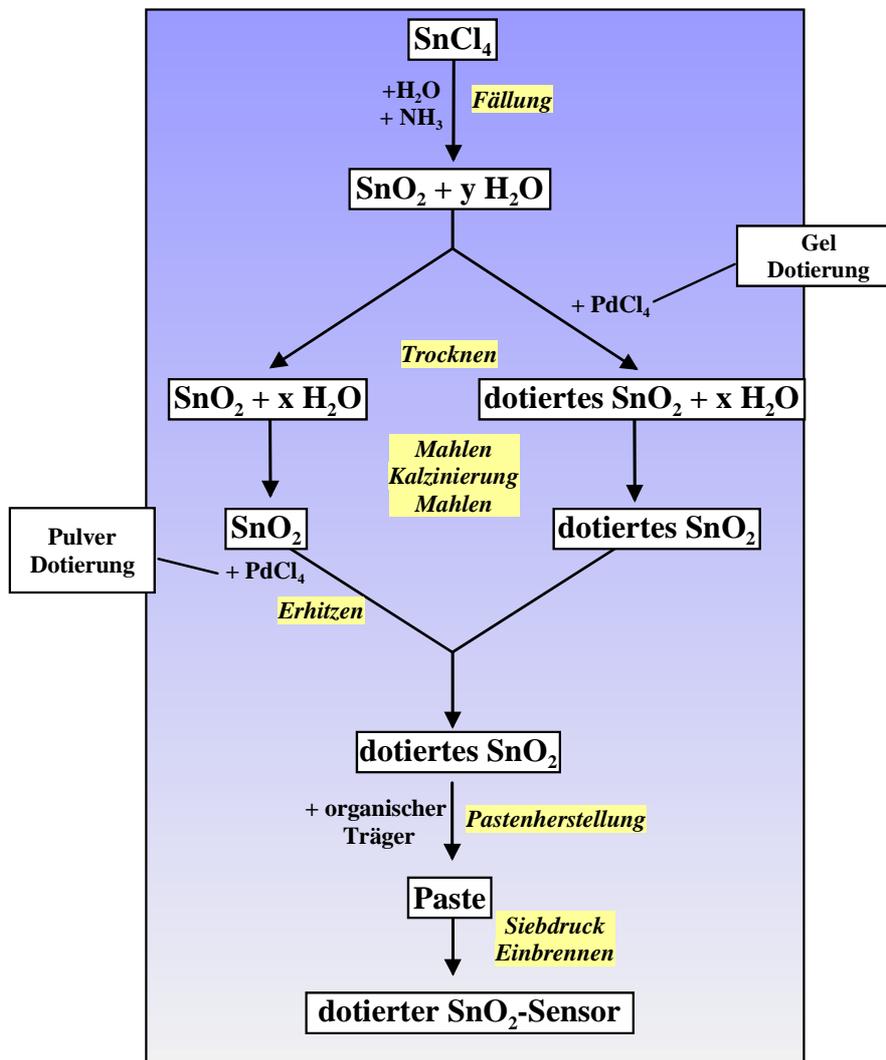


Abbildung 1.4: Herstellung des sensitiven Materials für die SnO<sub>2</sub>-Dickschichtsensoren

Im Fall der planaren Dickschichtsensoren wird die Paste mit einer halbautomatischen Siebdruckanlage (EKRA Microtronic II) in einer Dicke von 50µm aufgebracht. Danach werden die Sensoren im Durchlaufofen (Centrotherm Centronic DO1600-60-DS) bei einer Temperatur von 500°C-700°C eingebrannt.

In Abbildung 1.5 wird ein einsatzbereiter Metalloxidsensor in seinen reellen Dimensionen abgebildet.

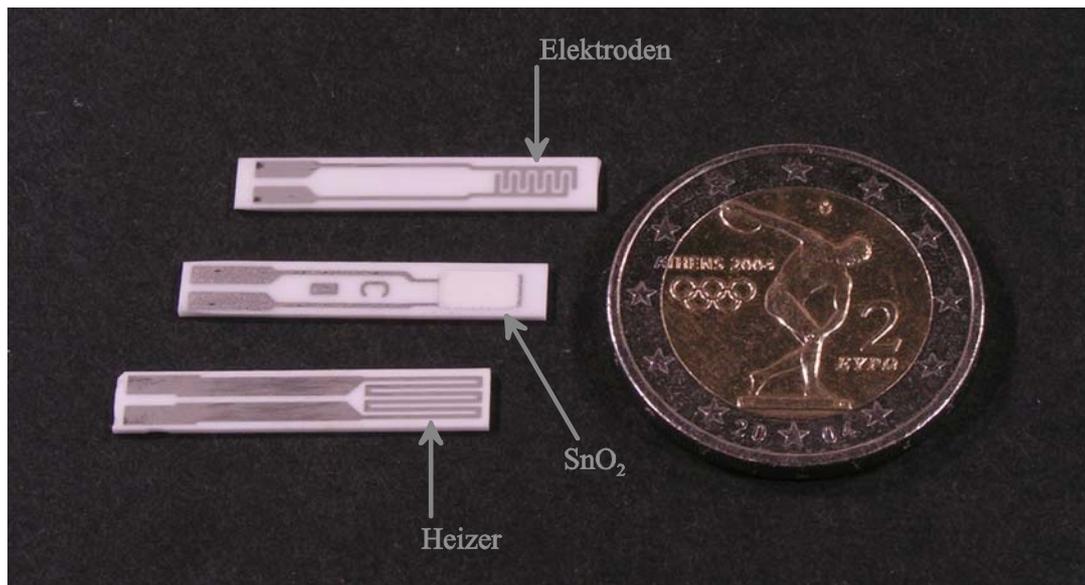


Abbildung 1.5: Oben ist die Vorderseite des Substrates mit den Elektroden in Interdigitalstruktur zu sehen. In der Mitte ist die SnO<sub>2</sub>- Schicht (helleres Rechteck) auf den Elektroden aufgebracht, also wird die Oberseite des Sensors gezeigt. Unten ist die Rückseite mit den Heizmäandern abgebildet.

#### 1.4 Gliederung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss des Kohlenmonoxidgases auf SnO<sub>2</sub>- Dick- schichtsensoren untersucht. Dabei wurden palladium- und platindotierte Sensoren mittels der Impedanzspektroskopie vermessen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Zuerst wird auf das SnO<sub>2</sub> eingegangen, indem seine Band- struktur und Volumen- / Oberflächeneigenschaften beschrieben werden. Weiter werden die Oberflächenspezies und -reaktionen betrachtet und der Einfluss der Zusätze diskutiert. Kapi- tel 2 schließt dann mit der Einführung und Beschreibung der Impedanzspektroskopie. Kapitel 3 widmet sich dem experimentellen Aufbau und Durchführung der Messungen. Anschließend werden in Kapitel 4 die Ergebnisse der Messungen vorgestellt und diskutiert. In Kapitel 5 wird eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnissen sowie ein Ausblick gegeben. Im An- hang, Kapitel 7, werden die Messungen und die Parameter der Ersatzschaltkreise zusammen- fassend präsentiert.

## 2 Grundlagen und Arbeiten anderer Autoren

Dieses Kapitel ist in zwei Themen aufgeteilt: Die Gassensorik (2.1) und die Impedanzspektroskopie (2.2).

In Kapitel 2.1.1 wird erläutert, warum das  $\text{SnO}_2$  als sensitive Schicht geeignet ist. Hierzu wird die Morphologie des Oxides beschrieben. Kapitel 2.1.2 geht dann auf die Oberflächenniveaus ein und die Oberflächenspezies werden in 2.1.3 besprochen. Die Wechselwirkung zwischen der  $\text{SnO}_2$ - Oberfläche und dem  $\text{CO}$ - Gas wird in 2.1.4 erläutert. Abschließend wird in 2.1.5 der Einfluss der Dotierung auf das Verhalten der Oxidschicht diskutiert.

Das Unterkapitel 2.2 beginnt mit einer Übersicht der Impedanzspektroskopie und gelangt über die Grundlagen der Impedanz auf die Beschreibung der Diagramme nach Bode und Argand in 2.2.3. Abschließend wird auf den Ersatzschaltkreis des Sensors eingegangen und etwas ausführlicher auf den Kondensator und das CPE- Element (nicht idealer Kondensator).

### 2.1 Gassensorik

#### 2.1.1 $\text{SnO}_2$ , die sensitive Schicht

##### 2.1.1.1 Einleitung

Die Struktur vom Zinnoxid ist selbst in reinem Zustand nicht ideal. Es liegt ein leichter Überschuss an Zinnatomen vor, der durch die Sauerstofffehlstellen verursacht wird. Das Sauerstoffatom nimmt im Normalfall Elektronen vom Zinnatom auf. Da die Zinnatome in der Nachbarschaft zum Teil Sauerstofffehlstellen aufweisen, finden sie keinen Partner der ihre Elektronen aufnehmen kann. Das  $\text{SnO}_2$  ist aufgrund dieser überschüssigen Elektronen ein n-Halbleiter. Das bedeutet, dass das Fermi-niveau näher am Leitungsband liegt als am Valenzband. Man bezeichnet die Sauerstofffehlstellen auch als Elektronendonatoren. Im Fall der Halbleitersensoren kann man die Donatorzustände, die knapp unter dem Leitungsband liegen,

als vollständig einfach ionisiert ansehen. In Wirklichkeit sind neben den einfach ionisierten auch zweifach ionisierte Sauerstoffstellen von großer Bedeutung. Darauf wird später in diesem Kapitel noch eingegangen. Außerdem wird vorausgesetzt, dass alle Elektronen bis zur Tiefe  $x = x_0$  vollständig in Oberflächenzustände übergehen. Man bezeichnet dieses Modell auch als das Schottky-Modell.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von gasförmigen Substanzen mit der Festkörperoberfläche von  $\text{SnO}_2$  und dem daraus resultierenden elektrischen Signal. Grundsätzlich handelt es sich bei der Wechselwirkung des Metalloxids mit reduzierenden und oxidierenden Gasen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre um eine Ladungstransferreaktion aus oder in das Leitungsband des halbleitenden Oxids.

An dieser Stelle sollen zu den Adsorptionseffekten noch ein paar Definitionen (siehe dazu z.B. [16]) gegeben werden.

Bei schwacher Wechselwirkung der Teilchen mit Bindungsenergien unter  $50\text{kJ/mol}$  spricht man von Physisorption. Die Wechselwirkung ist eine Folge der van-der-Waals-Kräfte und lässt sich z.B. bei Festkörper-Gas-Systemen beobachten. Die geometrische Struktur und die elektronischen Eigenschaften der freien Teilchen und der freien Oberfläche bleiben erhalten.

Als Chemisorption bezeichnet man starke Wechselwirkungen mit Bindungsenergien von mehr als  $50\text{kJ/mol}$ . Die Chemisorption kann einerseits molekular ablaufen oder andererseits zur Dissoziation von Molekülen an der Oberfläche führen.

Die  $\text{SnO}_2$ -Schicht kann als kompakte oder als poröse Schicht aufgetragen werden (siehe Abb. 2.1).

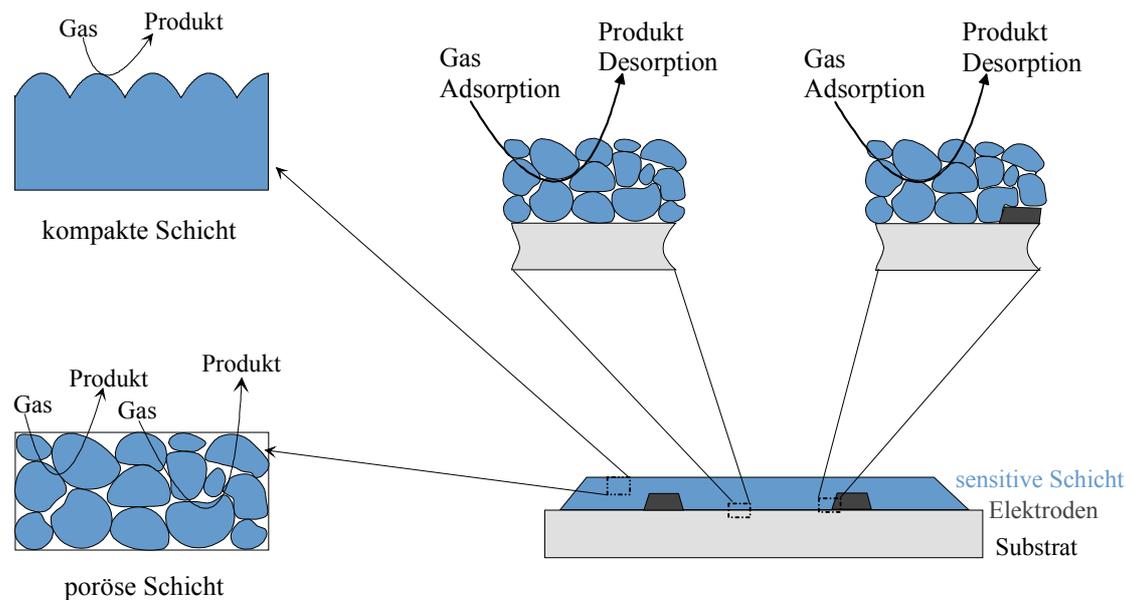


Abbildung 2.1: Vergleich zwischen kompakten und porösen Schichten. Bei kompakten Schichten laufen Reaktionen nur an der geometrischen Oberfläche ab und bei porösen Schichten an jeder Kornoberfläche.

Der wesentliche Unterschied zwischen den zwei Schichten liegt in der Art der Wechselwirkung mit dem Gas. Bei den kompakten Schichten kann das Gas nicht in die Schicht eindringen und die Gas- Wechselwirkung beschränkt sich auf die geometrische Oberfläche. Die porösen Schichten dagegen ermöglichen dem Gas den Zutritt in ihr Inneres, sogar bis zum Substrat. Die Gas- Wechselwirkung findet dann an der Oberfläche der einzelnen Körner, an den Korn- Korn- Grenzen und an den Interphasen zwischen Korn- Elektrode und Korn- Substrat statt. Da dicke Schichten aufgrund ihrer Porosität eine größere Oberfläche für Gasreaktionen bieten, wurden  $\text{SnO}_2$ - Dickschicht- Sensoren benutzt.

Die Sensoren werden allgemein in einem Temperaturbereich von  $150^\circ\text{C}$ -  $400^\circ\text{C}$  betrieben, weil in diesem Bereich die Gas- Sensor- Wechselwirkung im Wesentlichen durch die Oberflächenreaktionen (Chemisorptionseffekte, Oberflächendefekte) bestimmt wird [17]. Bei hohen Temperaturen ( $450^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$ ) stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoff in der Umgebung und dem Defizit im Kristallgitter des  $\text{SnO}_2$  ein. Bei

diesen Temperaturen ist die Stöchiometrie des  $\text{SnO}_2$  vom Sauerstoffgehalt der Umgebungsumosphäre abhängig.

Die sensitive Schicht ist ein polykristallines Material, d.h. dass der elektrische Strom nicht nur durch das Innere der Einkristalle (im polykristallinen Material sind das die Körner) fließt, sondern immer wieder Korngrenzen überwinden muss. Diese stellen eine Potentialbarriere der Höhe  $qV_S$  dar. Das elektrische Verhalten des Materials wird auch durch diesen hohen Widerstand den die Korngrenzen darstellen, bestimmt (siehe Abb. 2.2). Durch die sehr leichte Chemisorption des Sauerstoffes an der Oberfläche entstehen neue Oberflächenzustände. Es bildet sich eine sehr hohe Potentialbarriere, die mit a in Abb. 2.2 bezeichnet wird. Durch Beaufschlagung eines reduzierenden Gases, wie Kohlenmonoxid, kann die Höhe dieser Potentialbarriere gesenkt werden (in Abb. 2.2 mit b angegeben). Das Kohlenmonoxid wird dann zu Kohlendioxid oxidiert und der Bedeckungsgrad von Sauerstoff nimmt ab. Das führt zur Abnahme des Halbleiterwiderstandes.

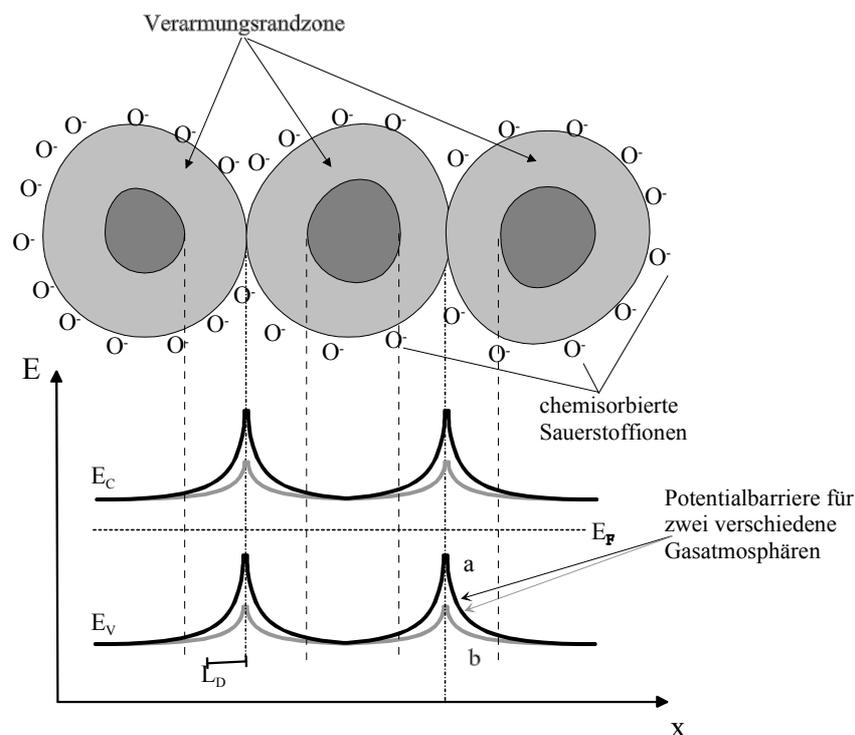


Abbildung 2.2: Energieschema der realen Halbleiterprobe [18]. Vereinfachend wurden nur die  $\text{O}^-$ -Ionen als chemisorbierte Sauerstoffspezies eingezeichnet.

Auf welche Art und Weise eine Ionosorption von Sauerstoff die Leitfähigkeit verändert, hängt eng mit der Größe der kristallinen Körner zusammen. Hierbei muss man zwei Grenzfälle unterscheiden:

- $r_C > L_D$ : Die Körner sind nur bis zu einer gewissen Tiefe frei von beweglichen Ladungsträgern, somit ist die resultierende Bandverbiegung nahe der Oberfläche. Damit die Elektronen von einem Korn zum nächsten gelangen können, müssen sie einen Potentialwall der Höhe  $eV_S$  überwinden. Bei Berücksichtigung der Volumeneffekte ergibt sich für die Leitfähigkeit folgende Formel:

$$G = G_0 e^{-\frac{(E_C - E_F) + qV_S}{kT}}$$

- $r_C < L_D$ : In diesem Fall erstreckt sich die Verarmungszone über das ganze Korn. Die Bandverbiegung bildet sich nicht aus und kann deshalb vernachlässigt werden. Die adsorbierten Sauerstoffionen bewirken lediglich eine Verschiebung des Fermieniveaus.

$$G = G_0' e^{-\frac{(E_C - E_F)_S}{kT}}$$

( $G_0/G_0'$  beinhaltet geometrische Faktoren der Probe)

$r_C$  ist der mittlere Radius der Körner und  $L_D$  die Debye- Länge, die den Abstand von der Oberfläche, bei dem die Bandverbiegung auf  $1/e$  abgefallen ist und auf die im folgenden Unterkapitel eingegangen wird, wiedergibt.

### 2.1.1.2 Bandstruktur

Im Bereich der Oberfläche eines Festkörpers können einerseits zusätzliche, mit Elektronen besetzbare Zustände auftreten. Andererseits weisen Volumenzustände im Bereich der Oberfläche eine veränderte Dichte und damit auch eine veränderte Ladung auf. Die Oberfläche weist deshalb im Allgemeinen eine Flächenladung auf, die durch die Ladung im Festkörperin-

neren neutralisiert wird. Diese Neutralisation erfolgt bei Halbleitern in einer Schicht mit neutralisierender Raumladung, die umso dicker ist, je kleiner die Dichte freier Ladungen im Volumen ist. Diese Schicht wird Verarmungsrandschicht oder  $-$ zone genannt. Diese Ladungstrennung an der Oberfläche erzeugt elektrische Felder. Die Reichweite der Störung ausgehend von diesen Feldern wird Debye- Länge ( $L_D$ ) genannt. Bei Halbleitern ist die Anzahl der beweglichen kompensierender Ladungsträger gering. Dadurch resultieren sowohl eine große Störweite der entstehenden elektrischen Felder als auch die so genannte Bandverbiegung, die ein Maß für die Tiefe der Verarmungsrandzone darstellt.

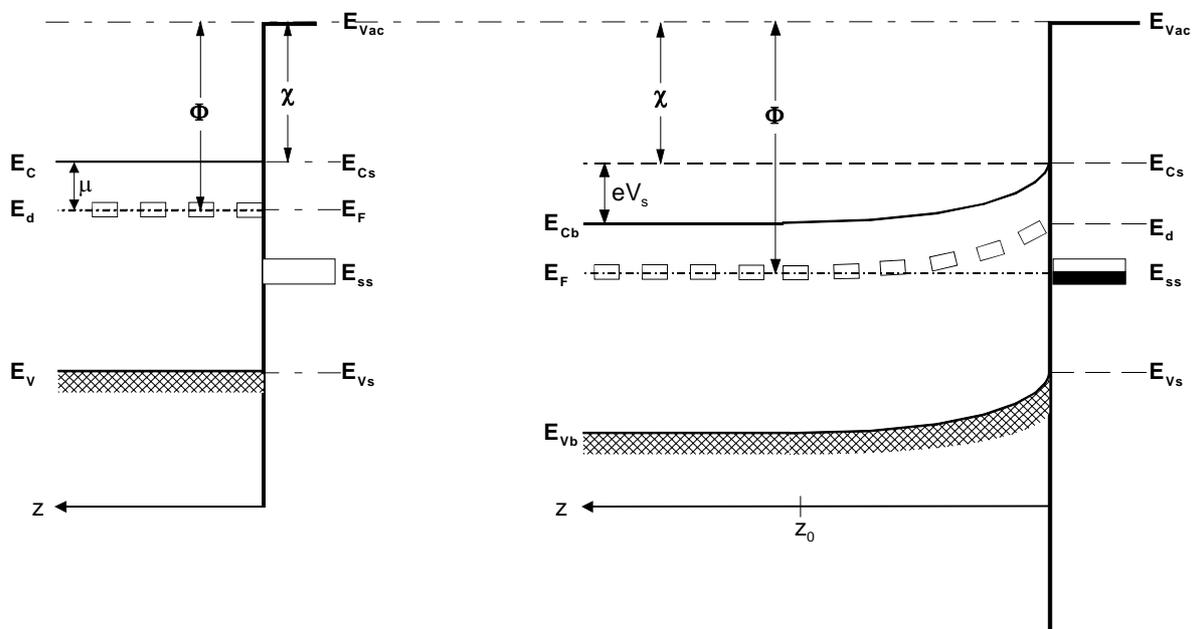


Abbildung 2.3: Das Bandschema eines n-dotierten Halbleiters vor der Adsorption (links) und nach der Adsorption (rechts).  $\Phi$  ist die Austrittsarbeit,  $\chi$  die Elektronenaffinität,  $E_C$  die Leitungsbandunterkante,  $E_F$  die Fermi-Energie,  $E_V$  die Valenzbandoberkante. Der Index  $S$  steht für die Oberfläche und der Index  $b$  für das Volumen.  $E_{Ss}$  sind die Oberflächenenergieniveaus, die links noch unbesetzt sind. Rechts werden sie mit Elektronen aus dem Leitungsband besetzt. Die schon in diesem Niveau befindlichen Elektronen stoßen die nächsten ab, was einer Energiebarriere gleichkommt und zur Bandverbiegung um  $eV_s$  führt. Die Tiefe (ins Korninnere) der Bandverbiegung wird mit  $z_0$  bezeichnet.

Die Bandverbiegung stellt nichts anderes dar, als eine Potentialbarriere für die Volumenelektronen, die beim Durchtritt durch die Oberfläche und von Korn zu Korn zusätzlich überwunden werden muss.

Die Oberflächenladung kann auch durch die in Oberflächenzustände festgehaltene Ladungen entstehen.

Die Austrittsarbeit und die Elektronenaffinität (Abb. 2.3) hängen durch folgende Gleichung zusammen:

$$\Phi = (E_C - E_F)_b + eV_S + \chi \quad (2.1)$$

mit  $\Phi$ : Austrittsarbeit

$E_C$ : Leitungsbandunterkante

$E_F$ : Fermienergie

$eV_S$ : Bandverbiegung

$\chi$ : Elektronenaffinität

Da es sich um Raumladungen handelt, ist der Strom raumladungsbegrenzt. Der Potentialverlauf in diesem Raumladungsbereich kann durch die Poisson-Gleichung wiedergegeben werden. Die Poisson-Gleichung wird mit Hilfe der Schottky-Näherung (in der Verarmungsrand-schicht gibt es keine freien Ladungsträger) gelöst. Die Poisson-Gleichung lautet:

$$\frac{d^2 E(z)}{dz^2} = \frac{e^2 n_b}{\epsilon \epsilon_0} \quad (2.2)$$

Wobei  $e$  die Elektronenladung ist,  $\epsilon \epsilon_0$  die absolute Dielektrizitätskonstante und  $n_b$  die Konzentration der freien Volumenelektronen. Die Randbedingungen sind:

$$\left. \frac{dE(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = 0 \quad (2.3)$$

$$E(z) \Big|_{z=z_0} = E_C \quad (2.4)$$

Durch die Lösung der Differentialgleichung (2.2) und unter Berücksichtigung der zwei Randbedingungen (2.3) und (2.4) ergibt sich für die Energie:

$$E(z) = E_c + \frac{e^2 n_b}{2 \varepsilon \varepsilon_0} (z - z_0)^2 \quad (2.5)$$

Der zweite Summand in Gleichung (2.5) stellt die Bandverbiegung  $V(z)$  dar:

$$V(z) = \frac{e n_b}{2 \varepsilon \varepsilon_0} (z - z_0)^2 \quad (2.6)$$

So ergibt sich für die Oberflächenbandverbiegung (für  $z = 0$  in (2.6) ):

$$V_s = \frac{e n_b}{2 \varepsilon \varepsilon_0} z_0^2 \quad (2.7)$$

Die Elektroneutralitätsbedingung besagt (in der Schottky- Näherung), dass alle freie Elektronen, die vor der Gasadsorption in der Raumladungszone waren, jetzt in den durch die Adsorption gebildeten Oberflächenniveaus gefangen werden. Die Gesamtladung  $Q_s$ , die auf der Oberfläche *getrapped* ist, wird in folgender Gleichung (2.8) beschrieben:

$$Q_s = e n_b S z_0 \quad (2.8)$$

(wobei  $S$  die Gesamtfläche der Adsorption darstellt)

Wenn nun Gleichung (2.7) nach  $z_0$  aufgelöst und in (2.8) eingesetzt wird, ergibt sich für  $Q_s$ :

$$Q_s = e n_b S \left( \frac{2 \varepsilon \varepsilon_0 V_s}{e n_b} \right)^{0.5} \quad (2.9)$$

Man kann die Kapazität  $C_s$  definieren:

$$C_s = \frac{\partial Q_s}{\partial V_s} \quad (2.10)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (2.9) in (2.10) und anschließender Ableitung erhält man folgende Beziehung:

$$C_s \propto \left( \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{V_s} \right)^{0.5} \quad (2.11)$$

Oder:

$$C = const. \times \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{V_s}} \quad (2.12)$$

Das heißt, dass die Kapazität zum einen von der Bandverbiegung  $V_s$  und zum anderen von der Dielektrizitätszahl  $\varepsilon$  abhängt. Wenn die Bandverbiegung zunimmt, wird die Kapazität abnehmen. Wenn die Dielektrizitätszahl zunimmt, nimmt auch die Kapazität zu.

### 2.1.1.3 Volumen- und Oberflächeneigenschaften

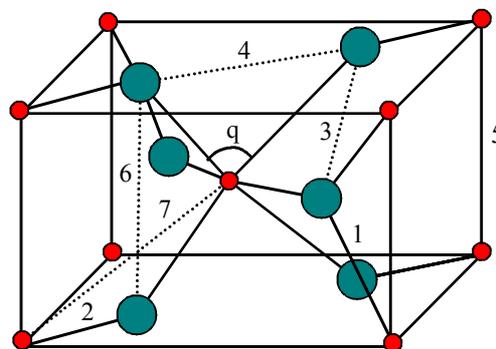


Abbildung 2.4: Einheitszelle der  $\text{SnO}_2$ -Rutil-Struktur. Die kleinen Kreise stellen die Positionen der Kationen dar und die großen die der Anionen. Die Nummern und die gestrichelten Linien geben die Bindungslängen wieder und  $q$  ist der Winkel zwischen den zwei äußeren Sauerstoffatomen (in Tabelle 2.2 werden die Bindungslängen und -winkel numerisch dargestellt).

Die stabilste Form des  $\text{SnO}_2$  ist die Rutilstruktur. Diese Struktur gehört zur Raumgruppe  $D_{4h} - P4_2 / nmm$ . Die Einheitszelle besteht aus 6 Atomen: 2 Zinn- und 4 Sauerstoffatomen (Abb. 2.4). Die  $\text{Sn}^{4+}$ -Kationen besetzen die gleichwertige Positionen  $(0, 0, 0)$  und  $(1/2, 1/2, 1/2)$  während die  $\text{O}^{2-}$ -Anionen die Positionen  $\pm (x, x, 0)$  und  $\pm (1/2+x, 1/2-x, 1/2)$  besetzen. Auf diese Weise kann die Rutilstruktur mit nur 2 Parametern beschrieben werden: das axiale Verhältnis  $c/a$  und dem freien Parameter  $x$ , der die Anionenposition wiedergibt. Die Gitterparameter der  $\text{SnO}_2$ -Rutilstruktur werden in Tabelle 2.1 aufgelistet und in Tabelle 2.2 die Abstände und Bindungswinkel.

| a             | c      | c/a     | x      |
|---------------|--------|---------|--------|
| <b>4,7380</b> | 3,1865 | 0,67254 | 0,3071 |

Tabelle 2.1:  $\text{SnO}_2$  – Gitterparameter ( $\text{\AA}$ ) aus [19; 20]

| $(\text{Sn-O})_1$ | $(\text{Sn-O})_2$ | $(\text{O-O})_3$ | $(\text{O-O})_4$ | $(\text{Sn-Sn})_5 =$<br>$(\text{O-O})_6 = c$ | $(\text{Sn-Sn})_7$ | $(\text{O-Sn-O})_q$ | $v$   |
|-------------------|-------------------|------------------|------------------|--|--------------------|---------------------|-------|
| <b>2,052</b>      | 2,057             | 2,906            | 2,586            | 3,1865                                       | 3,710              | 78,1                | 71,53 |

Tabelle 2.2: Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel (Grad) in der  $\text{SnO}_2$ - Rutilstruktur. Die Subindices der Paare (A-B) sind in Abb.2.4 gezeigt und  $v$  gibt das Volumen der Einheitszelle wieder.

#### 2.1.1.4 Oberflächenstruktur

$\text{SnO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ , die beide eine Rutilstruktur besitzen, sind die zwei Metalloxide deren Oberflächeneigenschaften am gründlichsten untersucht worden sind. Großes Gewicht wurde dabei auf die Oberflächen mit den drei niedrigsten Indices (100), (001) und (110) gelegt. Aus thermodynamischen Berechnungen folgt, dass die stabilste Oberfläche diejenige ist, die senkrecht zur kristallographischen (110) Richtung ist. Das ist die Oberfläche, die die Bindungslängen zu den nächsten Nachbarn um den größten Betrag verringert.

Die stöchiometrische (110)-Oberfläche ist nicht atomar planar: Reihen von Sauerstoffbrückenatomen liegen über der Hauptoberfläche. Die Hauptoberfläche besteht aus äquivalenter Anzahl fünf- und sechsfach koordinierte Kationen. Symmetrische Reihen von Sauerstoffionen liegen in gleichen Abständen unterhalb der Oberfläche. Somit resultiert eine nicht polare Oberfläche. In Abbildung 2.5 wird oben die stöchiometrische, als oxidiert bezeichnete (110)-Oberfläche gezeigt. In der gleichen Abbildung unten wird auch die reduzierte Form, bei der die letzte Reihe von Sauerstoffatomen entfernt worden ist, gezeigt.

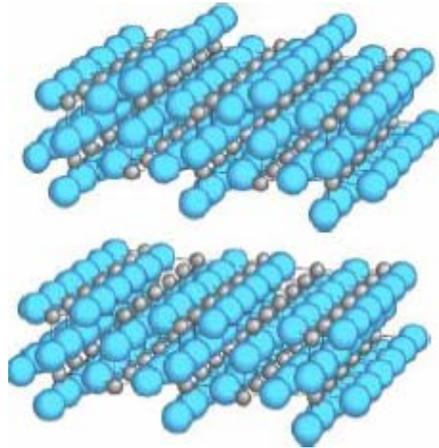


Abbildung 2.5: Die (110)-Oberflächenstruktur des  $\text{SnO}_2$ . Die stöchiometrische Oberfläche wird oben gezeigt und unten diejenige ohne die Sauerstoffbrückenatome.

Die Sauerstoffbrückenatome lassen sich beim  $\text{SnO}_2$  im Vakuum sehr leicht entfernen. Dabei entsteht wie bei UPS- und XPS- Messungen beobachtet wurde, ein Energieniveau oberhalb des Valenzbandes. Die Oberfläche ohne die Sauerstoffbrückenatome ist stabiler und wird kompakte Oberfläche genannt. Diese Stabilität wird durch die zwei Oxidationsstufen in denen das Sn vorliegt,  $\text{Sn}^{4+}$  und  $\text{Sn}^{2+}$ , hervorgerufen. Die Elektronen, die bei der Entfernung der Sauerstoffbrückenatome zurückbleiben, sind an den Oberflächenzinnatomen lokalisiert. Folgende Abbildung 2.6 zeigt diesen Sachverhalt.

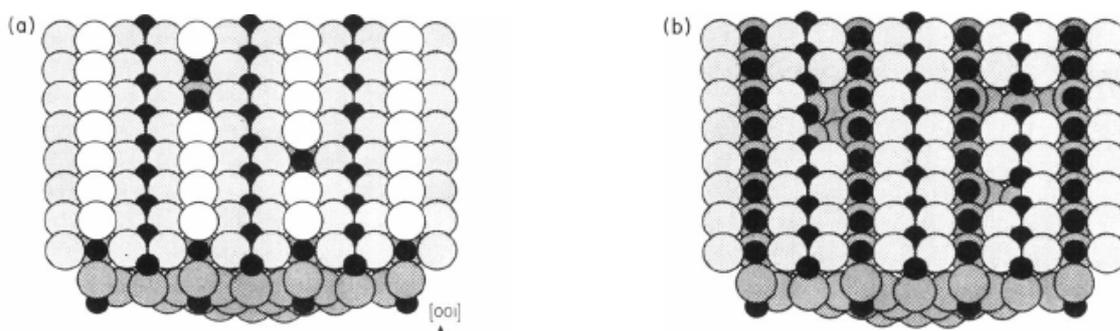


Abbildung 2.6: Kallottenmodell- Illustration der Zinndioxidoberfläche (Relaxationen werden nicht berücksichtigt) aus [21]: a) fast perfekte (110)- Oberfläche; b) Oberfläche, nachdem alle Sauerstoffbrückenatome entfernt worden sind. Es sind auch Sauerstofffehlstellen im Volumen zu sehen.

Die Sauerstoffatome sind schwächer an die Zinnoxidoberfläche gebunden als am Titanoxid. Diese Eigenschaft des  $\text{SnO}_2$ , dass die Sauerstoffbrückenatome leicht entfernt und ersetzt werden können, macht es sehr empfindlich für Sauerstoffatmosphäre und sowohl für oxidierende als auch reduzierende Gase. Für jede gegebene Sauerstoffkonzentration gibt es ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der sauerstoffdefekten Oberflächenstruktur.

### ***2.1.2 Beschreibung der Oberflächenniveaus***

Das Zinnoxid eignet sich als Gassensormaterial durch seine große Fähigkeit mit den Gasmolekülen in der umgebenden Atmosphäre zu wechselwirken. Zusätzlich sind die elektrischen Veränderungen seiner Oberfläche aufgrund dieser Wechselwirkung sehr einfach auszulesen. Deswegen ist die Charakterisierung der elektronischen Niveaus an der Oberfläche die Grundlage, um sowohl die chemischen Eigenschaften der Oberfläche als auch die Eigenschaften des Ladungstransports zu verstehen [22]. Die Zinnoxid-Struktur genießt wegen ihrer großen Bandlücke und der relativ großen Leitfähigkeit großes Interesse auch in der Optoelektronik. Diese Eigenschaften sind auf die nichtstöchiometrische Zusammensetzung zurückzuführen, die bislang den intrinsischen Sauerstoffdefekten zugeschrieben wurden. Neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass die Zinnatome, die Zwischengitterplätze einnehmen, auch eine große Rolle spielen [21].

Die Sauerstoff-p-Orbitale bilden hauptsächlich den oberen Bereich des Valenzbandes des Zinnoxids aus. Das Leitungsband hingegen wird von den Zinn-s-Orbitalen, die mit den Sauerstoff-p gekoppelt sind, gebildet. Die Sauerstofffehlstellen im Volumen rufen zwei Donorzustände hervor, die bei 30 und 150 meV von der Unterkante des Valenzbandes lokalisiert sind, wie in [23] experimentell gezeigt wurde. Das Zinn auf den Zwischengitterplätzen verursacht Donorzustände im Leitungsband, die eine sehr niedrige Bildungsenergie besitzen. Die Mehrwertigkeit des Zinns macht diese Zustände ungewöhnlich stabil, wie in [21] berichtet wird.

Es ist sowohl experimentell als auch theoretisch fest untermauert, dass der Sauerstoff sehr einfach aus der stöchiometrischen Oberfläche durch Ionenbeschuß, Vakuumkalzinierung [24] oder durch die Oberflächen Wechselwirkung mit reduzierenden Gasen [25] entfernt werden kann (Abb. 2.7). Genauso wie die Besetzung der Zwischengitterplätze von Zinn, wird auch die große Gleichgewichtskonzentration der Sauerstofffehlstellen sowohl auf der Oberfläche als auch im Volumen mit der variierenden Oxidationsstufe von Zinn, Sn(II) und Sn(IV), in Verbindung gebracht. Diese sauerstoffbezogenen Oberflächendefekte bestimmen die Anzahl sowohl der adsorbierten als auch der dissoziierten Moleküle [26]. Es wurde beobachtet, dass sogar die elektronische Rolle der adsorbierten Spezies von der Art und der Konzentration der Oberflächendefekte abhängt [27, 28].

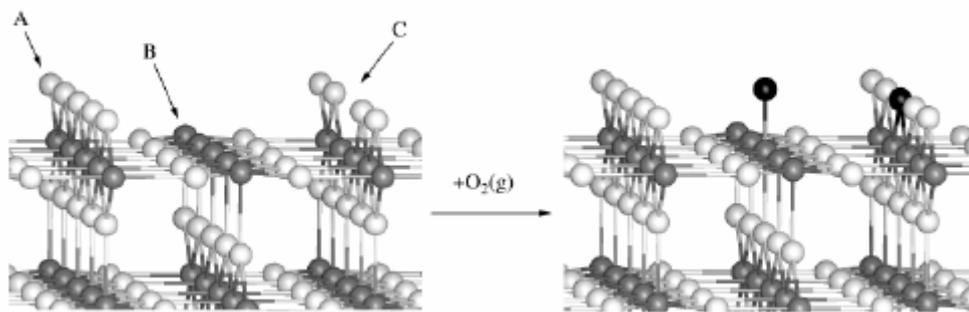


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Dissoziation des Sauerstoffs. Die dunklen Atome rechts in der Abbildung kommen vom  $O_2$ - Molekül: ein Atom füllt die Sauerstofffehlstelle (C), und das andere wird an das fünffach koordinierte Zinn adsorbiert (B), [26].

### 2.1.3 Oberflächenspezies

Die wichtigsten adsorbierten Gruppen an der Metalloxidoberfläche in einer sauerstoffreichen Atmosphäre sind Sauerstoffspezies ( $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$  und  $O^{2-}$ ), molekulares Wasser und OH-Gruppen. Ein Überblick ist in Abbildung 2.8 gegeben.

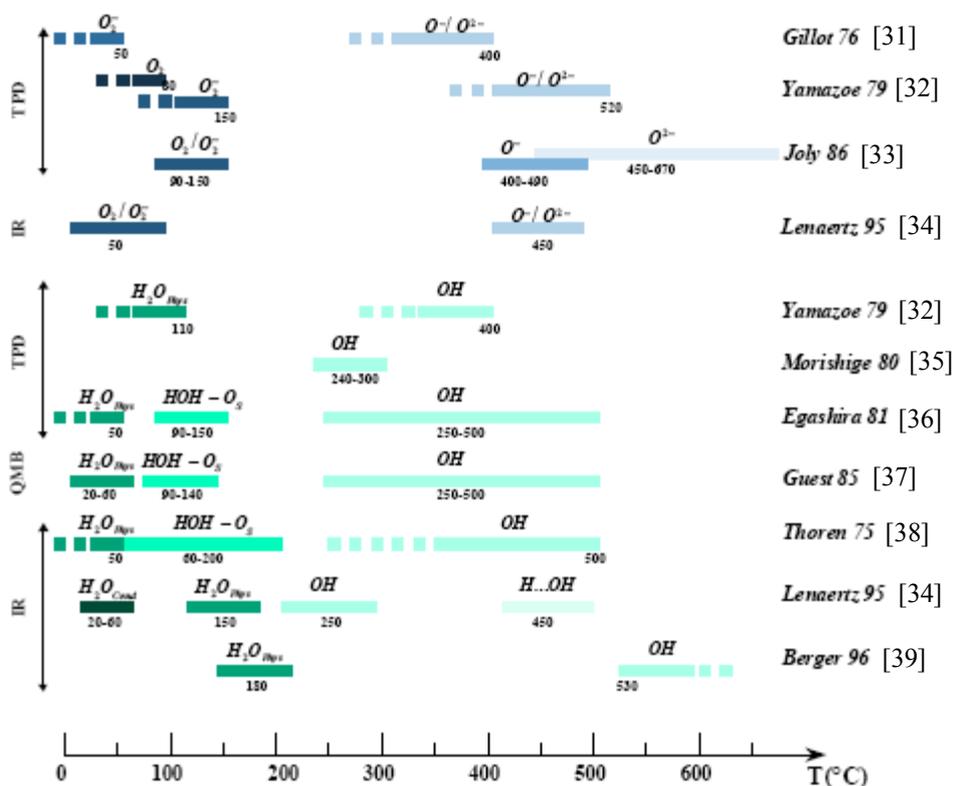


Abbildung 2.8: Sauerstoff- und Wasserspezies adsorbiert an der  $SnO_2$ -Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur (nach M. J. Millet und M. Schweizer-Berberich [29, 30]).

#### 2.1.3.1 Sauerstoffspezies

In einer sauerstoffreichen Atmosphäre sind an der  $SnO_2$ -Oberfläche außer den Sauerstoffbrückenatomen und den so genannten *in-plane* Sauerstoffatomen, verschiedene Sauerstoffspezies chemisch gebunden. Die Bestimmung dieser Spezies und ihr Bedeckungsgrad ist sehr wichtig für die Erklärung der elektrischen Eigenschaften des Oxids. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von polykristallinem Zinndioxid hängt von diesen an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffspezies ab, denn diese bestimmen die verschiedenen Aktivierungsenergien für die Leitfähigkeit.

Der Sauerstoff wird in molekularer Form an die  $\text{SnO}_2$ - Oberfläche physisorbiert. Dabei kann es als das elektronegravere Element dem Zinn Elektronen entziehen und ionisiert werden. So entstehen die intrinsischen Oberflächenzustände, in denen die Elektronen *getrapped*, also festgehalten werden.

Bei niedrigen Temperaturen ( $T \leq 150 - 200^\circ\text{C}$ ) dominiert die  $\text{O}_2^-$ - Spezies, da diese die Energiebarriere bestimmen und somit auch die Leitfähigkeit. In diesem Temperaturbereich beginnt der molekulare Sauerstoff in  $\text{O}^-$  zu dissoziieren, indem es Elektronen vom Zinngitter aufnimmt. Bei Zunahme der Temperatur nimmt auch die Dissoziationsrate vom molekularen Sauerstoff zu und damit die  $\text{O}^-$ - Bedeckung der Oberfläche. Bei einer relativ großen Bedeckung kommt es zur elektrischen Abstoßung, die eine Verlangsamung der Dissoziation zur Folge hat, bis sich ein Gleichgewicht einstellt [40].

Bei höheren Temperaturen ( $T \geq 450 - 500^\circ\text{C}$ ) kann ein Teil des adsorbierten Sauerstoffs diffundieren, um die stabileren Positionen der Sauerstoffstellen einzunehmen. Dabei wird eine Zunahme der  $\text{O}^{2-}$ - Bedeckung erwartet [41]. Die Bildung von  $\text{O}^{2-}$  setzt die Aufnahme eines Elektrons mehr voraus, was die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmt.

Yamazoe et al. [32] haben gezeigt, dass vier verschiedenen Sauerstoffspezies von der  $\text{SnO}_2$ - Oberfläche bei Temperaturen um  $80^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ ,  $560^\circ\text{C}$  und über  $600^\circ\text{C}$  desorbiert werden. Aus elektrischen Leitfähigkeits- und Elektronenspinresonanzmessungen (ESR) wurde gezeigt, dass es sich bei den vier Spezies um  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  oder  $\text{O}^{2-}$  und Gittersauerstoff handelt. G.S. Devi et al. [42] haben mit den gleichen Untersuchungsmethoden vier Desorptionsmaxima gefunden bei  $96^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ ,  $423^\circ\text{C}$  und  $624^\circ\text{C}$  für reines  $\text{SnO}_2$  und bei  $116^\circ\text{C}$ ,  $341^\circ\text{C}$ ,  $555^\circ\text{C}$  und  $689^\circ\text{C}$  für  $\text{SnO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Diese Desorptionsmaxima wurden ohne weitere Untersuchungen im ersten Fall molekularem  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  oder  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{SnO}_2$  Gittersauerstoff zugeordnet und im zweiten  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  oder  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  Gittersauerstoff.

Die Sauerstoffspezies hängen nicht nur von der Temperatur des Materials ab, sondern auch von dessen Vorgeschichte, da ionischer Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen aufgrund der reduzierten Beweglichkeit der Ionen viel schwieriger zu entfernen ist. Beim Erwärmen in trockener Umgebungsluft hängt der Widerstand von der Bildung/Umbildung  $O_2^- \rightarrow O^- \rightarrow O^{2-}$  ab. Beim Abkühlen des Materials muss die Stabilität der gebildeten Sauerstoffionen mit in Betracht genommen werden.

Weitere Einzelheiten über die Beziehung zwischen den verschiedenen ionosorbierten Sauerstoffspezies, der Energiebarriere und der elektrischen Leitfähigkeit der polykristallinen Oxide können z.B. in [43, 44] gefunden werden.

### 2.1.3.2 Hydroxylspezies

Die Rolle von Wasser in der Umgebungsluft ist von großem Interesse. Denn die Luftfeuchtigkeit ist überall präsent und die Hydroxylgruppen sind reaktive Teilchen, die direkt oder indirekt in vielen Reaktionen beteiligt sind. Das ist auch der Grund warum die Dissoziation von Wasser in Hydroxylgruppen auf der  $SnO_2$ - Oberfläche (und das Strukturanaloge  $TiO_2$ ) sehr intensiv untersucht worden ist.

Kohl hat vorgeschlagen, dass bei Raumtemperatur das Wasser molekular physisorbiert wird [45]. Bei höheren Temperaturen ordnet sich das physisorbierte Wasser auf der Oxidoberfläche um, wobei sich H-H-Bindungen bilden. Die Adsorption einer Sauerstoffspezies oder die Reaktion mit einem *in-plane* Sauerstoffion kann – bei ausreichend hoher Temperatur, zur Bildung zweier OH- Gruppen und im letzteren Fall zur zusätzlichen Erscheinung einer Sauerstoffleerstelle führen.

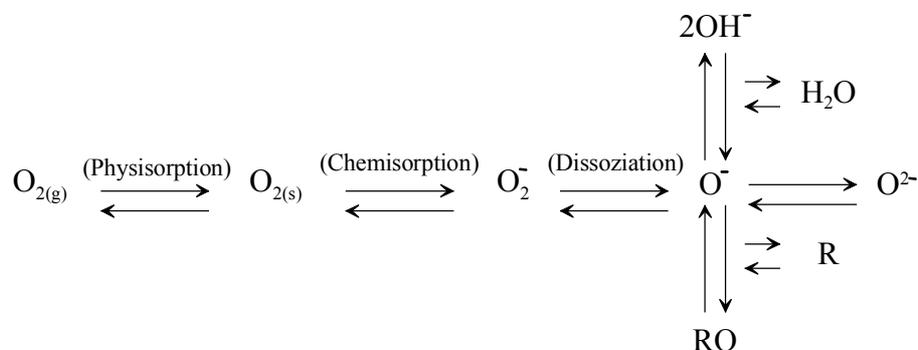
N. Yamazoe et al. [32] erhielten durch die TPD- Technik zwei große Desorptionspeaks bei  $100^\circ C$  und  $400^\circ C$ , die dem molekularem Wasser und Oberflächen- Hydroxyl- Gruppen zugeordnet worden sind. Bei dieser Zuordnung wurden die IR- Ergebnisse von Thornton und Harrison [38] berücksichtigt.

J.F. McAleer et al. [46] haben von der  $\text{SnO}_2$ -Widerstandstemperatur-Beziehung einen Temperaturbereich für die Desorption von Wasser zwischen  $280^\circ\text{C}$  und  $460^\circ\text{C}$  abgeleitet. D.E. Williams hat in einer nachfolgenden Publikation, den Temperaturbereich der OH- Desorption zwischen  $200^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  festgelegt [47].

Weiter haben G.S. Devi et al. [42] durch differentielle Thermoanalyse in Zinnhydroxid – Pulver unter Luftatmosphäre eine Gewichtsabnahme beobachtet als die Pulver von Raumtemperatur auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt worden sind. Diese Gewichtsabnahme ist der Desorption des Wassers zuzuschreiben. Weiter haben sie aufgrund der Beobachtung eines endothermischen Peaks geschlossen, dass das physisorbierte Wasser bei  $250^\circ\text{C}$  komplett desorbiert ist. Die Hydroxylgruppen, die durch die dissoziative Adsorption der Wassermoleküle entstanden sind, werden langsam ab  $250^\circ\text{C}$  desorbiert– werden aber noch bei  $500^\circ\text{C}$  detektiert. Ein endothermischer Peak bei  $450^\circ\text{C}$  ist in Einklang mit dem Beginn der Bildung des Zinnoxids, während der Dehydrierungsprozess bei  $650^\circ\text{C}$  abgeschlossen ist.

### 2.1.3.3 Oberflächenreaktionen

Unter Berücksichtigung der verschiedenen adsorbierten Sauerstoffmolekülen und der Wechselwirkung des chemisorbierten Sauerstoffs mit den Hydroxylgruppen und einem reduzierenden Teilchen (hier vereinfachend mit R dargestellt) wird das folgende Grundreaktionsschema postuliert [46]:



Die Wechselwirkung der adsorbierten Hydroxylgruppen mit dem reduzierenden Teilchen sollte auch betrachtet werden:



Zusätzlich sollten noch die Reaktion des reduzierenden Teilchens mit den anderen ionosorbierten Sauerstoffspezies in Betracht gezogen werden. So sind  $O^-$  und  $O^{2-}$ , deren Konzentration wie schon erwähnt von der Temperatur und der Elektronenverfügbarkeit abhängt, die reaktivsten Oberflächenspezies für die Reaktion mit reduzierenden Molekülen.  $O^-$  ist viel reaktiver als  $O_2^-$ , trotzdem spielt bei niedrigen Temperaturen  $O_2^-$  eine der Hauptrollen im katalytischen Oxidationsmechanismus, da die  $O^-$ -Konzentration sehr gering ist.

Bei höheren Temperaturen kann das reduzierende Gas auch mit den Gittersauerstoffatomen direkt reagieren und dabei Sauerstofffehlstellen in der äußersten Schicht der Struktur hervorrufen. Diese Defekte können in das Volumen diffundieren und sowohl die Konzentration als auch die Leitfähigkeit der Gittersauerstofffehlstellen ändern [48].

Der erste Schritt der Sensorreaktion kontrolliert, d.h. die Wechselwirkung der Gasmoleküle mit der Materialoberfläche betrachtend, geht der Detektionsmechanismus auf die elektrisch hervorgerufene Änderungen des auf das Gas empfindlichen Materials zurück. Einerseits werden Gasmoleküle als geladene Teilchen chemisorbiert. Auf diese Weise beeinflussen sie direkt die elektrischen Eigenschaften des Adsorbens, weil sie die an der Oberfläche festgehaltenen elektrischen Ladungen verändern. Andererseits wird der Detektionsmechanismus gerade vom Bedeckungsgrad dieser vorher ionosorbierten Molekülen bestimmt, weil diese mit den ankommenden Gasmolekülen reagieren können. Ein drittes Schema nach dem das Gas mit den Gitterionen reagiert wird in der Literatur auch vorgeschlagen.

Im ersten Fall (Gasmoleküle werden als geladene Teilchen chemisorbiert) können zwei Arten von Mechanismen unterschieden werden: die, bei denen eine dissoziative Adsorption beteiligt ist, und die, bei denen eine chemische Bindung an Gitterionen erfolgt, also ohne chemische Veränderung der ankommenden Moleküle. Die dissoziative Adsorption ist im Regelfall ein

aktivierter Prozess, so werden höhere Temperaturen vorausgesetzt, um das Stattfinden zu gewährleisten. Ansonsten ist bei einfachen Chemisorptionen eine Abnahme der elektrischen Effekte mit steigender Temperatur zu beobachten. Als Beispiel braucht  $O_2$  hohe Temperaturen um zu dissoziieren, während  $NO$  und sogar  $NO_2$  in vielen Reaktionen einfach durch *Charge-Transfer* an die Oxidoberfläche adsorbiert werden.

Der zweite Mechanismus (Gasmoleküle wechselwirken mit vorher ionosorbierten Molekülen) basiert auf die anfängliche Ionosorption der umgebenden Gasmoleküle, die die elektrische Leitfähigkeit kontrolliert. Die Oberflächenwechselwirkung mit dem Zielgas verändert die Bedeckung der Oberfläche mit diesen vor- adsorbierten Spezies und so auch die elektrischen Eigenschaften des Sensormaterials. Die Reaktion der Gasmoleküle mit der vor- adsorbierten Spezies ist meistens ein aktivierter Prozess. Zusätzlich, sollte noch die Aktivierungsenergie für die Bildung der vor- adsorbierten Spezies und möglicherweise die Dissoziation des Zielgases in Betracht gezogen werden. Ein gut bekanntes Beispiel ist die Reaktion von  $CO$  mit ionosorbierten Sauerstoff. Komplexere Schemen können in Erwägung gezogen werden für die dissoziative Adsorption des  $CH_4$  mit vorangehender Oxidation. Aber auch diese werden in die Änderung der Sauerstoff- Oberflächenbedeckung und in die Erscheinung von  $OH$ - Gruppen resultieren.

Der zuletzt beschriebene Mechanismus (das Gas reagiert mit den Gitterionen), der die Bildung von Volumendefekte durch Ionenaustausch, Entfernung vom Gittersauerstoff oder sogar Gasdiffusion ins Volumen beschreibt, wird hohe Aktivierungsenergien benötigen und führt wahrscheinlich zu sehr hohen Abklingzeiten oder sogar zur irreversiblen Prozessen. Da aber der Halbleiter eine direkte Rolle in der Umsetzung der Gasmoleküle hat, er fungiert nämlich als Reaktant, ist es unerlässlich, dass sich die Struktur regeneriert wenn das Zielgas entfernt wird.

Das Oberflächen-Gas-Wechselwirkungsschema ist der Anfangspunkt für die Bestimmung der elektrischen Änderungen, die durch die Reaktion der Gasmoleküle mit dem Sensormaterial

eingeleitet werden. Es bestimmt auch fundamentale Parameter, wie Sensitivität, Selektivität und teilweise die Stabilität des Sensors. Das Reaktionsschema hängt nicht nur von der Gaspezies, der Temperatur und der umgebenden Atmosphäre ab, sondern auch von der Oberflächenstruktur, d.h. die Adsorptions- und Reaktionsmöglichkeiten, die das Material anbietet.

Die Oberflächen-Gas-Wechselwirkung wird durch Materialien mit großen Oberflächen (z.B. Dickschichtsensoren) maximiert. Die Korngröße spielt auch eine große Rolle: Je kleiner die Partikel desto größer die Oberfläche. Im Nanometerbereich ist keine Flachstruktur präsent und eine große Anzahl an Oberflächendefekten ist Voraussetzung für eine oberflächenstabile Nanostruktur. So unterscheiden sich Nanopartikelstrukturen von den Einkristallstrukturen oder von den theoretischen Studien. Es ist offensichtlich, dass die Kontrolle der Korngrößen fundamental ist, um die Eigenschaften einer realen Oberfläche zu verstehen und zuverlässige Gassensoren realisieren zu können. Die Korngrößen-Verteilung des in der vorliegenden Arbeit benutzten  $\text{SnO}_2$  ist um die 8nm [15].

Abschließend soll noch der Vollständigkeit halber erwähnt werden, dass noch andere signifikante Parameter eine wichtige Rolle in der Bestimmung der elektrischen Antwort des Sensors spielen können wie z.B. die Porosität, die Agglomeration, das Elektrodenmaterial und die Elektrodengeometrie oder die Gasdiffusion.

#### ***2.1.4 Die Gaswechselwirkung mit der $\text{SnO}_2$ - Oberfläche***

Die Detektion von Gasen mit  $\text{SnO}_2$ - Sensoren über Leitfähigkeitsänderungen beruht auf Wechselwirkungen der Oxidoberfläche mit den Gasen. Infolgedessen ist es wichtig, diese Oberflächenreaktionen, die in Abbildung 2.9 dargestellt sind, zu verstehen.

Die  $\text{SnO}_2$ - Dickschichtsensoren bestehen aus kleinen zusammengesinterten Körnern. Der elektrische Transport und damit die elektrische Leitfähigkeit im polykristallinen Halbleiter werden somit durch die Innerkorn Grenzen dominiert. Die Oberflächenstruktur und -defekte genauso wie die umgebende Gasatmosphäre erzwingen das Festhalten der Ladungsträger an

den Korngrenzen und somit die Ausbildung der Verarmungsrandschicht. Daraus wird ersichtlich, dass die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes im direkten Zusammenhang zu den Temperaturbereichen, in denen die Oberflächenspezies stabil und reaktiv sind, steht. Die Donatorzustände nahe der Valenzbandoberkante werden als vollständig ionisiert betrachtet- im Betriebstemperaturbereich wie bei Zinnoxid, bei Raumtemperatur oder durch höhere Temperaturen [23].

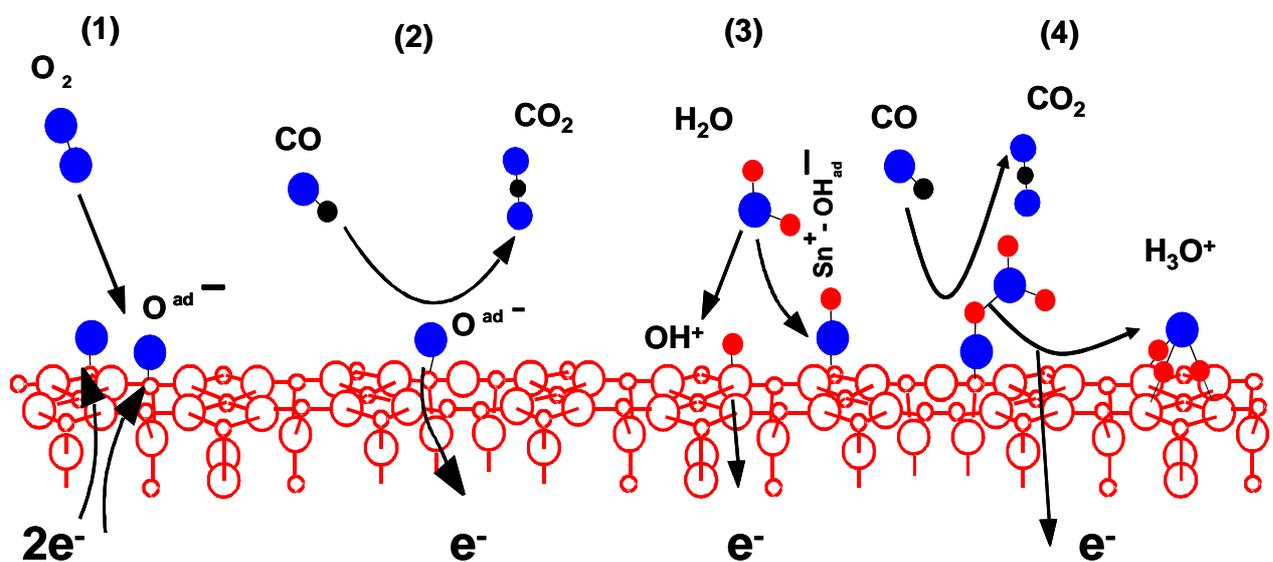
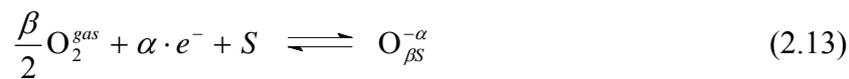


Abbildung 2.9: Reaktionen an der Oxidoberfläche. (1) Der molekulare Sauerstoff wird an der Oberfläche adsorbiert und dissoziiert in Sauerstoffatome, die jeweils ein Elektron aufnehmen und so in Sauerstoffionen übergehen. Dieser Prozess ist die Ionosorption. (2) Wechselwirkung der Sauerstoffionen mit  $CO$ , nach [49]. (3) Dissoziative Wasseradsorption auf dem  $SnO_2$ , die zu  $OH^-$  Gruppen führt. (4) Wechselwirkung der Feuchte mit  $CO$ . (Beschreibung aller Schritte im Text und detailliert in [50]).



Die Sauerstoff - Chemisorption kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



wobei  $\text{O}_2^{\text{gas}}$  : ein Sauerstoffmolekül der Umgebungsatmosphäre

$e^-$ : ein Elektron, das an die Oberfläche gelangen kann, indem es das elektrische Feld (das durch die negativen Ladungen an der Oberfläche hervorgerufen wird) überwindet

S: ein unbesetzter Chemisorptionsplatz für Sauerstoff

$\text{O}_{\beta S}^{-\alpha}$  : chemisorbierten Sauerstoffspezies; atomische Form für  $\beta=1$  und molekularer für  $\beta=2$ , für  $\alpha=1$  einfach ionisiert oder zweifach für  $\alpha=2$

In den für diese Arbeit relevanten Bedingungen führt laut [43, 49] die Ionosorption zu  $\text{O}^-$ -Teilchen, d.h. die dominierende Spezies ist das einfach ionisierte Sauerstoffatom (Abb. 2.9, (1)). Die Ionosorption ist durch die Oberflächendefekte in der Nähe der Adsorbate, die auch bei Raumtemperatur zahlreich vorhanden sind, erleichtert. Das bedeutet, dass die ionosorbierten Sauerstoffionen sich in der Nähe von Oberflächendefekte wie beispielsweise Sauerstofffehlstellen, Stufen oder Versetzungen ansammeln. In [43, 49, 53] wird detailliert beschrieben, wie die Sauerstoffadsorption die Bandverbiegung beeinflusst oder auch die Anzahl der Oberflächenzustände. Außerdem wird in diesen Literaturstellen betont, dass es sich bei der Sauerstoff- Chemisorption um einen Zweistufenprozess handelt: einen elektronischen und einen chemischen. Dies kommt daher zustande, dass die Adsorption eigentlich durch das Festhalten eines Elektrons in einem Oberflächenzustand erfolgt. Dieser Oberflächenzustand existiert aber erst bei Anwesenheit des zu adsorbierenden Atoms / Moleküls. Das bedeutet, dass am Anfang der Adsorption der limitierende Schritt der chemische ist: Die Aktivierungsenergie für die Adsorption / Dissoziation, da ohne die Bandverbiegung eine unbegrenzte Anzahl von freien Elektronen vorhanden ist. Mit der Ausbildung der Oberflächenladung wird auch ei-

ne Begrenzung aufgebaut: Die Elektronen müssen eine Potentialbarriere überwinden, um an die Oberfläche zu gelangen. Die Desorption wird von Anfang an sowohl vom chemischen als auch vom elektronischen Prozess kontrolliert. Die Aktivierungsenergie verändert sich nicht während des ganzen Prozesses, vorausgesetzt die Bedeckung ist nicht so groß, dass eine Wechselwirkung mit der chemisorbierten Spezies möglich wird [54]. Die maximale Bedeckung mit adsorbiertem Sauerstoff ist aus elektrostatischen Gründen  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  (Weisz-limitation [40]).

Zusammenfassend: In trockener Luftatmosphäre spielt der ionosorbierte Sauerstoff die wichtigste Rolle in der Leitfähigkeit des Oxides. Die Form und die Konzentration, in der der ionosorbierte Sauerstoff vorliegt, hängen von der Temperatur und der Vorgeschichte der Probe ab. Der adsorbierte Sauerstoff entzieht Elektronen vom Leitungsband des n-Typ Halbleiter-SnO<sub>2</sub>-Sensors, das in eine Erniedrigung der Leitfähigkeit und somit Erhöhung des Widerstandes des Sensors resultiert.

#### **2.1.4.2 Wechselwirkung mit Kohlenmonoxid ohne Feuchtigkeit (2)**

Das Kohlenmonoxid reagiert mit dem vorher adsorbierten oder Gitter- Sauerstoff [55]. Mittels IR- Studien wurden sowohl einfach- und zweifach- gebundenes Carbonat im Temperaturbereich von 150°C bis 400°C als auch Carboxylat zwischen 250°C und 400°C gefunden. Die IR- Untersuchungen und Ergebnisse sind in Abbildung 2.11 zusammengefasst. Im Temperaturbereich von 200°C bis 400°C wurde zusätzlich noch die Bildung von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) als Reaktionsprodukt mittels FTIR identifiziert.

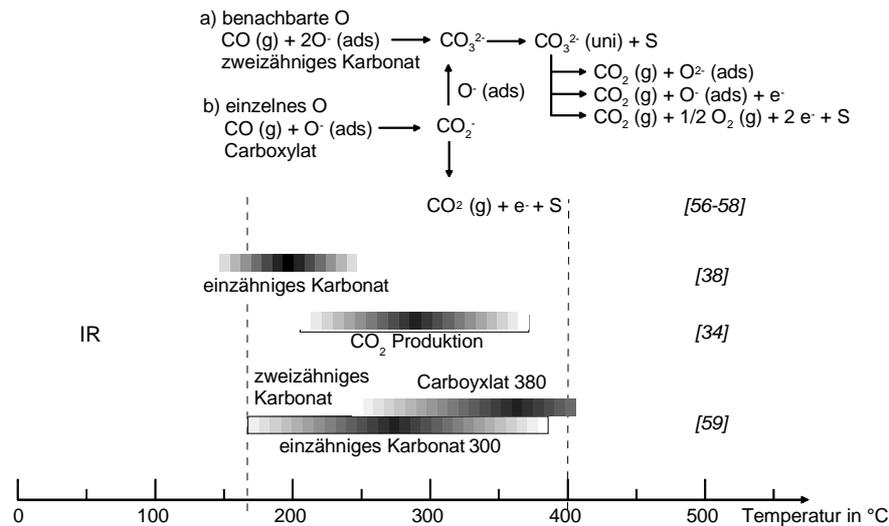


Abbildung 2.11: Literaturzusammenstellung der CO-Spezies bei verschiedenen Temperaturen auf der mit  $\text{O}_2$  vorbehandelten  $\text{SnO}_2$ -Oberfläche.

Alle Experimente in trockener Luftatmosphäre zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  zeigen eine Zunahme der Oberflächenleitfähigkeit und Abnahme des Sensorwiderstandes in Gegenwart von CO. Es ist allgemein akzeptiert, dass das ankommende CO mit den ionisorbierten Sauerstoffspezies zu  $\text{CO}_2$  reagiert. Dabei werden Elektronen ins Leitungsband abgegeben laut Abb. 2.9, (2). Diese Reaktion läuft laut [50] über Carboxylate, wie z.B.  $\text{CO}_{2,\text{ad}}^-$ ,  $\text{CO}_{3,\text{ad}}^-$  als Zwischenprodukte ab.

Bei Umgebungstemperatur wird das CO schwach an der Oxidoberfläche adsorbiert, wobei ein Ladungstransport von den Metallkationen auf das CO nahe liegt [60]. Dieser Vorgang verändert die Ladungsträgerdichte auf der Halbleiteroberfläche. Der Sensorwiderstand ist aber nicht empfindlich auf diese Veränderung, wahrscheinlich wegen des relativ geringen Ladungstransports oder wegen des resultierenden geringen Bedeckungsgrades [61]. Die Hauptveränderung in der Leitfähigkeit bei CO-Begasung des Sensors wird durch die Entfernung ionisierter Sauerstoffspezies bei der Oxidation von CO verursacht.

Die Abhängigkeit des Widerstandes vom Partialdruck des CO wurde von Morrison in [62] unter Benutzung eines vereinfachten Modells abgeleitet. Er nimmt an, dass Sauerstoff in Form von  $O^{2-}$  und  $O^-$  auf der Sensoroberfläche vorhanden ist:



Die Reaktionen (2.15) ist auszuschließen, da es bei einer maximalen Bedeckung von  $10^{-3}$  eher unwahrscheinlich ist, dass sich zwei  $O^-$  treffen und die beschriebene Reaktion ablaufen kann. Zusätzlich nimmt Morrison an, dass die Reaktion von CO mit  $O_2^-$  vernachlässigt werden kann, da das  $O^-$  viel reaktiver ist und somit ist die Hauptreaktion:



In [44] ist eine ausführliche Beschreibung der Lösung der Gleichungen, die im Gleichgewicht herrschen gegeben. Dort lässt sich auch eine Übersicht der verschiedenen Leitfähigkeitsmodelle finden.

### 2.1.4.3 Wechselwirkung mit Wasser (3)

Da Wasser in Form von Feuchte nahezu überall vorhanden ist, ist die Wechselwirkung der Halbleiteroberfläche mit Wasser von großer Wichtigkeit. Die  $H_2O$ - Adsorbate wurden mittels IR- Spektroskopie und TPD bestimmt. Die Literaturübersicht in Abbildung 2.12 fasst die Ergebnisse zusammen. Die Wechselwirkung mit Feuchte führt sowohl zu molekularem Wasser, das durch Physisorption oder Wasserstoffbrückenbindungen adsorbiert ist, als auch zu Hydroxylgruppen (Abb. 2.9, (3)). Durch die Anbindung der Hydroxylgruppen an das Sn- Atom im Gitter bilden sich Oberflächendipole aus. Diese sind für einen weiteren Effekt zuständig: Die absolute Dielektrizitätskonstante nimmt zu. Diese Veränderung beeinflusst die Schicht. Das verbleibende Wasserstoffatom bindet an einen Gittersauerstoff. Dabei werden Elektronen an das Volumen abgegeben und die Verarmungsrandzone nimmt ab.

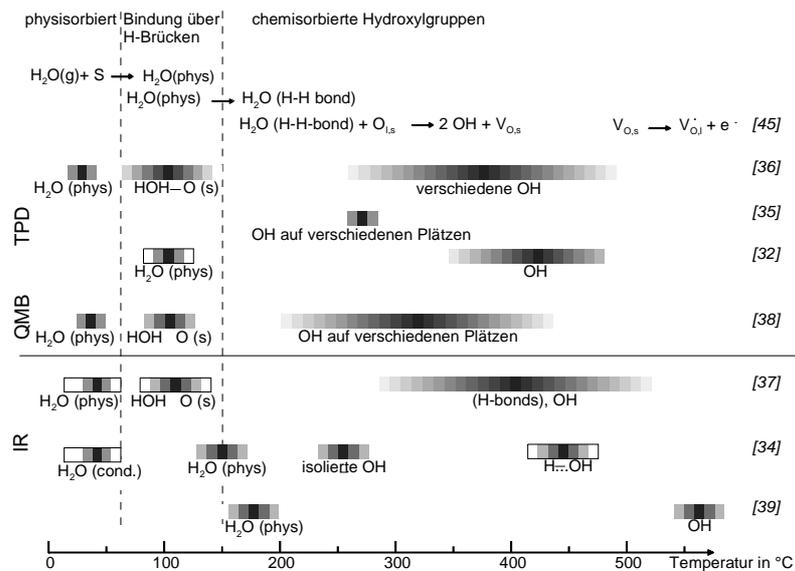


Abbildung 2.12: Literaturzusammenstellung der  $H_2O$ - Spezies bei verschiedenen Temperaturen auf der  $SnO_2$ - Oberfläche.

Das physisorbierte Wasser wird bis  $60^\circ C$  gefunden. Ab  $60^\circ C$  überwiegt das molekular über Wasserstoffbrücken chemisorbierten Wasser. Oberhalb  $200^\circ C$  ist molekular adsorbiertes Wasser nicht mehr vorhanden; das Wasser wird dissoziieren. Das dissoziativ adsorbierte Wasser, also auch Hydroxylgruppen, ist bis über  $400^\circ C$  zu finden. Wie und wo die Hydroxylgruppen an das Zinnoxid binden, wird noch diskutiert. In [63] sind die Hydroxylgruppen Ergebnis einer Säure–Base Reaktion: OH teilt sein Elektronenpaar mit dem Sn (Lewissäure) und das schwach gebundene Proton ( $H^+$ ) kann jederzeit mit dem Gittersauerstoff (Lewisbase) oder dem adsorbierten Sauerstoff reagieren. Andere Autoren vermuten eine homolytischen Dissoziation des Wassers in zwei Hydroxylgruppen: eine „isolierte“ Hydroxylgruppe, die an das Sn gebunden ist und eine „gerichtete“, in der der Gittersauerstoff beinhaltet ist [64].

Alle Experimente gaben eine reversible Abnahme des Oberflächenwiderstandes in Gegenwart von Wasser. Diese Abnahme verschwand nicht mit dem molekularen Wasser aber mit den Hydroxylgruppen. Deswegen wurde diese Abnahme der Gegenwart von Hydroxylgruppen zugeschrieben [32]. Verschiedene Mechanismen wurden vorgeschlagen, um dieses Verhalten, die Abnahme des Sensorwiderstandes in Gegenwart von Wasser, zu erklären. Heiland und

Kohl [64] haben zwei direkte Mechanismen aufgestellt. Der erste Mechanismus beschreibt die Rolle des Elektronendonors den „gerichteten“ OH- Gruppen, also den Gitter- OH- Gruppen, gemäß:

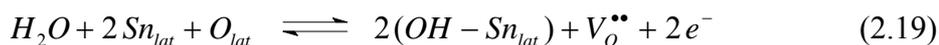


wobei  $Sn_{lat}$  und  $O_{lat}$  Zinn- und Sauerstoffatome des Gitters darstellen ( $Sn^{4+}$  und  $O^{2-}$ ).

Diese Gleichung impliziert eine homolytische Dissoziation des Wassers und die Reaktion des neutralen H- Atoms mit dem Gittersauerstoff:



Der zweite Mechanismus schlägt eine heterolytische Dissoziation des molekularen Wassers. Er berücksichtigt die Möglichkeit einer Reaktion zwischen Proton und Gittersauerstoff, die zu einer „gerichteten“ OH-Gruppe führt. Die verbliebene Hydroxylgruppe des Wassers bindet an ein Sn- Atom. Infolgedessen wird aus der „gerichteten“ OH- Gruppe eine isolierte. Die sich daraus ergebende Sauerstofffehlstelle an der Oberfläche kann ionisiert werden und weitere Elektronen zur Verfügung stellen:



Andere Autoren, wie [65, 66] diskutieren eine Reaktion mit dem chemisorbierten Sauerstoff statt der Reaktion mit dem Oberflächengittersauerstoff. Das ergibt wie Gleichung (2.19) zeigt, zwei Hydroxylgruppen die mit Sn verbunden sind (isolierte OH- Gruppen).

Sowohl Morrison [54] als auch Henrich und Cox [55] vermuten einen indirekten Effekt, d.h. eine Wechselwirkung zwischen entweder  $OH^-$  oder  $H^+$  mit einer Säure- oder basischen Gruppe, die auch einen Akzeptoroberflächenzustand darstellen. Ein weiterer Vorschlag von Henrich und Cox ist, die Möglichkeit der Verdrängung des vorher adsorbierten Sauerstoffs durch

das adsorbierte Wasser. Andere haben Hinweise für den Einfluss der Feuchte bei der Sauerstoff– Chemisorption gefunden.

S. Harbeck hat in [61, 67] durch *in-situ*- Messungen gezeigt, dass die gerichteten und isolierten OH- Gruppen auch unter Arbeitsbedingungen des Sensors anwesend sind.

#### **2.1.4.4 Wechselwirkung mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Feuchte (4)**

Es ist allgemein akzeptiert, dass die Feuchte einen großen Einfluss auf die CO- Detektion hat. In [66] wurde beobachtet, dass die Feuchte die Wechselwirkung mit CO verbessert. Auf der einen Seite wurde vermutet, dass das Wasser die Reaktion mit dem Sauerstoff begünstigt [68]. Auf der anderen Seite wurde eine Reaktion des CO mit den Hydroxylgruppen vorgeschlagen [66, 69]. In [46] wird berichtet, dass es in manchen Fällen eine Korrelation zwischen dem Altern und der schlechten Reproduzierbarkeit des Sensors mit der Gegenwart von Wasserspezies gibt.

In Abbildung 2.9 (4) wird schematisch die Wechselwirkung des CO mit der Oxidoberfläche in Gegenwart von Feuchte gezeigt. Auf der Oberfläche bilden sich zwischen OH- Gruppen, die an das Sn- Atom des Gitters gebunden sind, und Wassermolekülen Wasserstoffbrücken aus. Das ankommende CO wird zu CO<sub>2</sub> oxidiert, indem es mit dem Sauerstoff vom Wasser reagiert. Die Hydroxylgruppe lagert sich zu einem Hydroniumion um. Dieses H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den Gittersauerstoffatomen aus. Dabei wird ein Elektron ans Volumen zurückgegeben. Weitere Details zu diesen Abläufen und den gebildeten Zwischenprodukten sind in [50] gegeben.

#### **2.1.5 Einfluss der Zusätze**

Reine Halbleitermaterialien werden oft als sensitive Schichten eingesetzt. Das Sensorverhalten, z.B. die Selektivität, die Empfindlichkeit oder die Ansprechzeit des Sensors, kann durch Zusätze verändert werden. Als Zusätze werden meist Edelmetalle wie Palladium, Platin oder Gold benutzt. Der Zusatz kann entweder auf der Kornoberfläche als separate Phase (Cluster)

oder als Substitutionsteilchen im  $\text{SnO}_2$ - Gitter vorhanden sein. Im Idealfall sollen kleine Kristallite des Zusatzes auf dem bedeutend größeren  $\text{SnO}_2$ - Korn gleichmäßig verteilt sein. Nach dem Katalyseprinzip wird entweder die Aktivierungsenergie verringert oder die Anzahl der Reaktionspartner am Reaktionsort erhöht.

### 2.1.5.1 Zusatzcluster auf dem $\text{SnO}_2$

Die Au- Zusätze führen ausschließlich zu Au- Clustern auf  $\text{SnO}_2$ , da das Gold nach dem Sintern an Luft metallisch vorliegt. Zusätzlich wurden an einer  $\text{SnO}_2$  / Au- Grenzfläche keine Spuren von oxidierten Au- Atomen mittels XPS- Untersuchungen [70] gefunden.

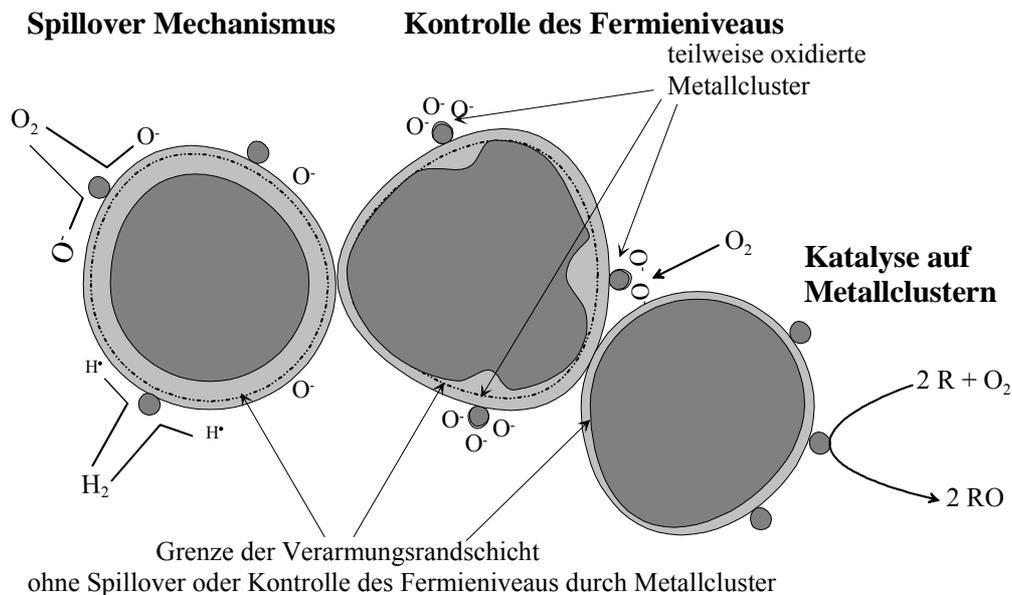


Abbildung 2.13: Links: Spillover- Mechanismus: Metallische Cluster fördern die Dissoziation eines bestimmten Umgebungsgases. Die reaktiven Partikel erreichen die Oberfläche des  $\text{SnO}_2$ , wo auch die Reaktion stattfindet. Dadurch wird die Leitfähigkeit beeinflusst. Mitte: Kontrolle des Fermi-niveaus: Metallcluster sind partiell oxidiert in der Gasatmosphäre. Das Umgebungsgas beeinflusst die Stöchiometrie. Die Veränderung der Fermi-energie des Katalysators verändert die Verarmungsschicht und die Bandverbiegung des Zinnoxids. Rechts: Die Katalyse auf dem Metallcluster, die keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat.

Eine Reaktion, die sich auf dem Katalysator abspielt, muss nicht zwangsläufig zu einer Änderung der Leitfähigkeit des Halbleiters führen. Es gibt drei Mechanismen für die Leitfähig-

keitsänderung aufgrund einer katalytischen Reaktion [71, 72]. Die Mechanismen werden in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt.

- *Katalytischer Effekt (Spillover)*: In diesem Mechanismus aktiviert der Katalysator ein bestimmtes Gaspartikel, z.B. die Dissoziation von Wasserstoff oder Sauerstoff. Die aktivierten Reaktanten erreichen dann den Halbleiter, auf dem die Endreaktion stattfindet. Aufgrund des Spillover- Mechanismus, können Reaktionen beschleunigt werden und kürzere Ansprechzeiten und höhere Empfindlichkeit erreicht werden. Wenn ein Katalysator die Aktivierung nur eines bestimmten Gases erleichtern kann, dann kann eine höhere Selektivität des Sensors erreicht werden.

Wasserstoff und Sauerstoff, als bekannteste Beispiele, können durch einen Spillover-Mechanismus an metallischen Katalysatoren auf den Halbleiter übergehen [73-76]. Im Falle der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff kann leicht eine Erklärung für die Erniedrigung der Aktivierungsenergie durch den Katalysator, z.B. Pt, gefunden werden. Die Platin-Wasserstoff- Bindungsenergie ist der Bindungsenergie der Wasserstoff-Wasserstoff- Bindung sehr ähnlich. So wird relativ wenig Energie benötigt, um das Wasserstoffmolekül zu dissoziieren. Ähnliche Abläufe finden im Sauerstoff- Platin-System statt. Folglich setzt der Katalysator die Dissoziierungsenergie erheblich herab. Der folgende Spillover auf das  $\text{SnO}_2$  erfolgt nachdem die schwachen Bindungen zwischen dem Wasserstoff oder Sauerstoff und dem Pt aufgebrochen sind. Die Gegenwart des Katalysators verändert einen Dissoziationsprozess mit hoher Aktivierungsenergie in einen mit niedrigerer. Somit wird die Wahrscheinlichkeit des Prozessablaufes erhöht.

- *Kontrolle des Fermieniveaus*: In diesem Fall wird das Sensorsignal durch den elektronischen Kontakt des Halbleiters mit dem Katalysator dominiert. Das Prinzip des Mechanismus ist wie folgt: Der Katalysator wird unter dem Einfluss des umgebenden

Sauerstoffs oxidiert. Dadurch wandelt sich das Bandschema des Katalysators von dem eines Metalls in das eines Halbleiters (p-Typ) um. Durch den elektrischen Kontakt zwischen Katalysator und  $\text{SnO}_2$  kommt es im Gleichgewicht zu einer Angleichung der Fermienergie. Dies führt zu einer Verarmungsrandschicht und einer Bandverbiegung im  $\text{SnO}_2$ .

- Die Reaktion auf dem Katalysator kann die Temperatur der sensitiven Schicht erhöhen. Dies kann aber nur bei sehr hoher Reaktantenkonzentration realisiert werden.

#### 2.1.5.2 Zusätze im Gitter des $\text{SnO}_2$

Im Gegensatz zum Gold, sind bei der Pd-/ Pt- Dotierung kaum Cluster an der Oxidoberfläche zu sehen [53, 77], solange genügend Oberflächenplätze für den Zusatz vorhanden sind. Weder das Pd noch das Pt stellen eine elektronische Dotierung dar, wie das z.B.  $\text{Sb}^{5+}$  oder  $\text{As}^{3+}$  im vierwertigen Sn- Gitter tun. D.h. die Fermienergie wird durch die Pd-/Pt- Dotierung mit wenigen Gewichtsprozenten kaum verschoben. Liu et al. haben in [78] gezeigt, dass 2 gew. % Pd die Fermienergie um 0,1eV herabsetzt. Durch diese Herabsetzung der Fermienergie verringert sich die Elektronenkonzentration im Leitungsband.

In XPS- Untersuchungen wurden für einen Dotierungsgrad von 2 gew. % kein metallisches Pd oder Pt gefunden [79-81]. Pd und Pt liegen vorwiegend als  $\text{M}^{4+}$ - Ionen mit geringen  $\text{M}^{2+}$ - Anteilen vor. In [81] wurde mit XPS ausschließlich  $\text{Pd}^{2+}$  und  $\text{Pd}^{4+}$  sowie  $\text{Pt}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{4+}$  nachgewiesen. Der  $\text{Pd}^{2+}$ - Anteil ist bei 500K höher als der  $\text{Pt}^{2+}$ - Anteil. Da die  $\text{Pt}^{4+}$ - Ionen nach dem Sputtern mit Argonionen praktisch verschwunden waren, bedeutet dies, dass die  $\text{M}^{4+}$ - Anteile vorwiegend an der Oberfläche vorliegen. Die  $\text{M}^{2+}$ - Anteile korrelieren mit der chemischen Verschiebung des  $\text{Sn}^{4+}$ , was darauf schließen lässt, dass die  $\text{M}^{2+}$ - Anteile als Substitutionsteilchen für das  $\text{Sn}^{4+}$  im  $\text{SnO}_2$ - Kristallgitter eingebaut sind. Bekräftigt wird dies durch die Ionenradien (nach Shannon [82]) die in folgender Tabelle 2.3 gegeben sind. So wird deutlich, dass sowohl Pd als auch Pt im Oxidationszustand 4+ zu klein sind, um die  $\text{Sn}^{4+}$ - Plätze auszu-

füllen. Daher ist es nahe liegender, dass  $\text{Pd}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$  diese Plätze einnehmen und dabei das  $\text{SnO}_2$ - Gitter verzerren.

| Ion                                | Radius (pm) | Koordinationszahl |
|------------------------------------|-------------|-------------------|
| $\text{Sn}^{4+}$                   | 69,0        | 6                 |
| $\text{Sn}^{2+}$                   | 93,0        | 6                 |
| $\text{Pd}^{4+}$                   | 61,5        | 6                 |
| $\text{Pd}^{2+}$                   | 86,0        | 6                 |
| $\text{Pt}^{4+}$                   | 62,5        | 6                 |
| <b><math>\text{Pt}^{2+}</math></b> | 80,0        | 6                 |

Tabelle 2.3: Die Ionenradien von Sn, Pd und Pt für die Oxidationszahlen 4+ und 2+ in oktaedrischer Koordination in Oxiden [82]

Cabot berichtet in [15], dass die Wertigkeit der Edelmetalle, also der Zusätze auch von der Kalzinierungstemperatur abhängt. Für das Pd gilt, dass  $\text{Pd}^{4+}$  und  $\text{Pd}^{2+}$  mit der Kalzinierungstemperatur zunehmen. Das  $\text{Pd}^{4+}$  nimmt aber ab einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  wieder ab. Das  $\text{Pd}^0$ , also metallisches Pd, ist bis  $800^\circ\text{C}$  nicht vorhanden; ab dieser Temperatur nimmt es langsam zu. Der Gesamtanteil des Pd über den Kalzinierungsbereich ( $0\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) nimmt zu. Beim Pt wird ein davon abweichendes Verhalten beobachtet.  $\text{Pt}^{2+}$  nimmt mit der Temperatur ab.  $\text{Pt}^{4+}$  nimmt bis  $450^\circ\text{C}$  zu und dann ab.  $\text{Pt}^0$  tritt erst ab  $800^\circ\text{C}$  in Erscheinung, wie  $\text{Pd}^0$ . Insgesamt ergibt sich für Pt ist eine Zunahme mit der Kalzinierungstemperatur bis  $450^\circ\text{C}$  mit anschließender Abnahme.

In dieser Arbeit wurden Sensoren untersucht, denen Pd und Pt zugesetzt wurde. Yamazoe et al. haben Pd- und Pt- dotierte Sensoren ausführlich mit XPS- und Gleichstromleitfähigkeitsmessungen untersucht [72, 83]. Daraus folgerten sie, dass bei Pt die chemische Wechselwirkung, also der Spillover- Effekt dominiert, beim Pd dagegen hauptsächlich die elektronische Wechselwirkung, d.h. die Kontrolle des Fermieniveaus. Im Fall des Pd wurde zusätzlich noch eine große Abhängigkeit von dessen Ladung beobachtet.

## 2.2 *Impedanzspektroskopie*

### 2.2.1 *Übersicht*

Die Impedanzspektroskopie ist ein lang bekanntes und verbreitetes Verfahren aus der Grenzflächen- und Festkörperanalytik [84]. Sie stellt eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Untersuchung von Ladungstransportvorgängen in Festkörpern dar. Ein wesentlicher Vorteil ist die zerstörungsfreie Messung mit recht geringem präparativem Aufwand und die Möglichkeit, Eigenschaften innerer Grenzflächen und des Volumens bestimmen zu können. Das ist eine wichtige Ergänzung zur Untersuchung äußerer Grenzflächen. Deshalb findet die Impedanzspektroskopie breite Anwendung u.a. in der Korrosionsforschung, in der Sensorik und bei der Untersuchung von Festkörperbatterien. Auch auf fest/flüssige und fest/gasförmige Systeme ist das Verfahren sehr gut anwendbar. Obwohl die ersten elektrochemischen Untersuchungen mit Wechselstrom schon 1873 von Kohlrausch [85] veröffentlicht wurden, erlebte die Methode erst mit der rasanten Entwicklung elektronischer Bauteile, insbesondere der Operationsverstärker (ab circa 1980), den entscheidenden Durchbruch.

Moderne Impedanzanalysatoren bieten die Möglichkeit, die frequenzabhängige Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  und die frequenzabhängige Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon(\omega)$  einer Probe im Frequenzbereich von einigen Milihertz bis zu einigen Megahertz zu bestimmen. Impedanzspektroskopische Messungen sind vergleichsweise einfach durchzuführen und liefern sehr präzise Ergebnisse über große Leitfähigkeitsbereiche. Aus den erhaltenen Spektren können Rückschlüsse in Bezug auf die langreichweitige Beweglichkeit von Ladungsträgern in Festkörpern und in Bezug auf Transportmechanismen gezogen werden.

### 2.2.2 Grundlagen der Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie beruht auf der gleichzeitigen Messung der Beeinflussung von Phase und Amplitude einer Wechselspannung durch die Probe. Es ergibt sich allgemein eine frequenzabhängige, komplexe Transferfunktion  $\tau$  für das System aus dem Ausgangssignal dividiert durch das Eingangssignal [86]:

$$\tilde{\tau}(\omega) = \frac{\chi_{out}(\omega)}{\chi_{in}(\omega)}$$

Bei der Impedanzspektroskopie ist das Eingangssignal die angelegte Spannung und das Ausgangssignal die Stromantwort. Es ergeben sich dabei zwei prinzipiell unterschiedliche Verfahren: Entweder legt man nacheinander jeweils eine sinusförmige Wechselspannung unterschiedlicher Frequenz an die Probe an und misst für jede Frequenz das Probenverhalten (Widerstand), oder es wird die Stromantwort der Probe auf ein beliebiges Spannungssignal gemessen, und mit Hilfe der Fouriertransformation in Phasen- und Amplitudenanteil für jede Frequenz zerlegt. Aus Amplitude und Phase lässt sich dann die frequenzabhängige Impedanz errechnen.

Das Anlegen einer Wechselspannung  $U$  der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Amplitude  $U_0$  bewirkt in einem Stromkreis das Fließen eines Wechselstromes  $I$  der gleichen Kreisfrequenz  $\omega$  und der Amplitude  $I_0$ . Im Falle eines Ohmschen Widerstandes ist der Wechselstrom in Phase mit der angelegten Spannung. Bei einem Wechselstromwiderstand (Kondensator, Spule, unbekannte Probe) besteht jedoch eine Phasenverschiebung um den Winkel  $\phi$  zwischen Antwortstrom und angelegter Spannung. Dies kann durch komplexe Zahlen beschrieben werden (Eulersche Schreibweise):

$$\text{Wechselspannung: } \tilde{U} = U_0 e^{i\omega t}$$

$$\text{Wechselstrom: } \tilde{I} = I_0 e^{i\omega t + \phi}$$

$$\text{Impedanz: } \tilde{Z} = \frac{\tilde{U}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)} = Z_0 e^{-i\phi}$$

Dabei ist  $Z_0$  der Betrag der Impedanz bei der jeweiligen Frequenz. Nach der Eulerschen Formel  $e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x)$  gilt:

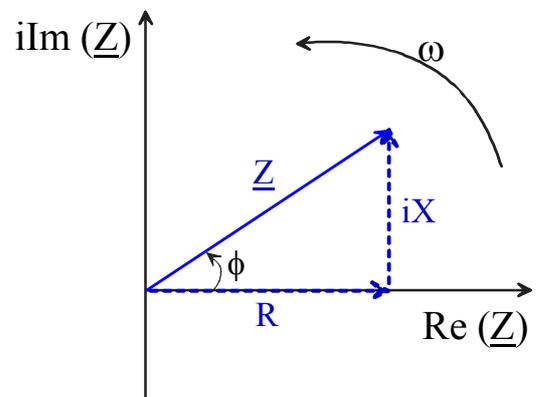
$$\tilde{Z}(\omega) = Z_0 (\cos \phi - i \sin \phi)$$

Der Term lässt sich also in Real- und Imaginärteil aufspalten, wie folgende Gleichung und Abbildung zeigen.

$$\tilde{Z} = \frac{\tilde{U}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)} = \operatorname{Re}(\tilde{Z}) + i \operatorname{Im}(\tilde{Z}) = R + i X$$

$$|\tilde{Z}| = Z = \sqrt{R^2 + X^2}$$

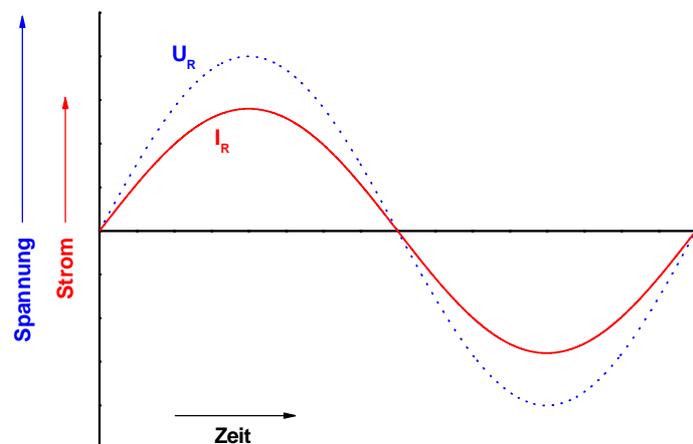
- $Z$ : Betrag der Impedanz, Scheinwiderstand  
 $R$ : Realteil der Impedanz, Wirkwiderstand  
 $X$ : Imaginärteil der Impedanz, Blindwiderstand



Für die **einfachsten idealen Bauelemente** ergeben sich für beliebige Kreisfrequenzen die folgenden Impedanzen:

1. Ohmscher Widerstand:

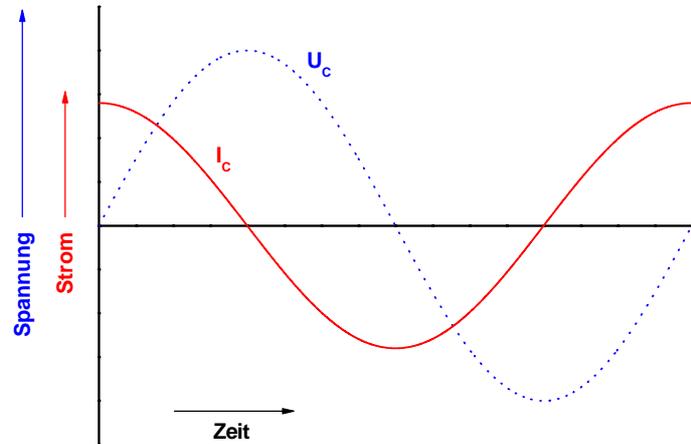
$$Z_R = \frac{U_0}{I_0} = R$$



Strom und Spannung sind in Phase, der Realteil entspricht frequenzunabhängig dem Wert  $Z$ , der Imaginärteil ist null.

2. Kapazität:

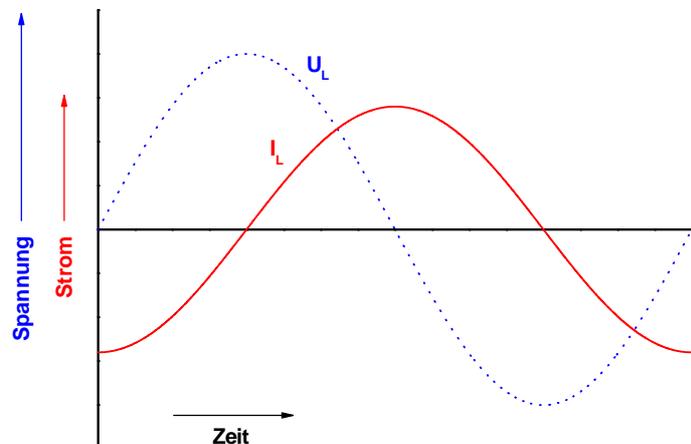
$$\tilde{Z}_C = \frac{1}{i\omega C}$$



Der Strom eilt der Spannung um den Phasenwinkel  $\pi/2$  voraus. Die Impedanz ist frequenzabhängig und rein imaginär.

3. Induktivität:

$$\tilde{Z}_L = i\omega L$$



Die Spannung eilt dem Strom um den Phasenwinkel  $\pi/2$  voraus. Die Impedanz ist frequenzabhängig und rein imaginär.

Bei **nicht – idealen Bauteilen** wird zusätzlich ein Bauteil, das konstante Phasenelement, CPE (engl. constant phase element) – auf das später noch genauer eingegangen werden soll, eingeführt:

$$\tilde{Z}_{CPE} = \frac{A}{(i\omega)^n} = A(i\omega)^{-n}$$

- für  $n = 1$  und  $A = \frac{1}{C}$  geht dieses CPE in eine ideale Kapazität,
- für  $n = 0$  und  $A = R$  in einen idealen Widerstand und
- für  $n = -1$  und  $A = L$  in eine ideale Induktivität über.
- für  $n = 0.5$  erhält man die so genannte Warburg–Impedanz:

$$\tilde{Z}_w = A \left( \sqrt{\frac{\omega}{2}} + i \sqrt{\frac{\omega}{2}} \right)$$

Hier erfüllen Real– und Imaginärteil der Impedanz eine Geradengleichung mit der Kreisfrequenz  $\omega$  als Parameter.

Die Gesamtimpedanz einer Kombination von Bauelementen lässt sich gemäß den Kirchhoffschen Gesetzen errechnen. Bei Serienschaltung ist sie gleich der Summe der Impedanzen. Bei Parallelschaltung ist der Kehrwert der Gesamtimpedanz gleich der Summe der Kehrwerte der einzelnen Impedanzen. Es ergibt sich z.B. für ein in Reihe geschaltetes RC– Glied

$$\tilde{Z} = R + \frac{1}{i \omega C}$$

und für die Parallelschaltung

$$\tilde{Z} = \frac{1}{\frac{1}{R} + i \omega C} = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}.$$

Diffusionsvorgänge an oder in Elektroden elektrochemischer Ketten haben einen besonderen Einfluss auf die Frequenzabhängigkeit der Impedanz. Bereits 1899 fand Warburg [87], dass bei diffusionsbestimmtem Strom der Betrag der Impedanz in einem größeren Frequenzbereich proportional zum Kehrwert der Wurzel aus der Frequenz ist. Dabei sind Imaginär- und Realteil bis auf das Vorzeichen gleich groß [88]. Dies resultiert in den charakteristischen 45°-Winkel in der Ortsauftragung (Argand- Diagramm).

### 2.2.3 Graphische Darstellungen der Impedanz

Für die graphische Abbildung des Impedanzverlaufes eines Bauteiles bzw. einer Schaltung haben sich im Wesentlichen zwei verschiedene Darstellungsarten durchgesetzt: das Bode- und das Arganddiagramm.

Beim *Bodediagramm* werden entweder der Realteil der Impedanz und die Phasenlage des Stromsignals oder der Imaginär- und der Realteil der Impedanz im logarithmischen Maßstab über der Frequenz aufgetragen. Für ein einfaches RC- Glied ergeben sich dabei Kurven, wie sie in Abbildung 2.14 und 2.15 zu sehen sind. Vorteil dieser Auftragung ist die Möglichkeit, den Verlauf der Impedanz über die Frequenz direkt zu sehen, die Interpretation als Ersatzschaltbild fällt dagegen schwerer.

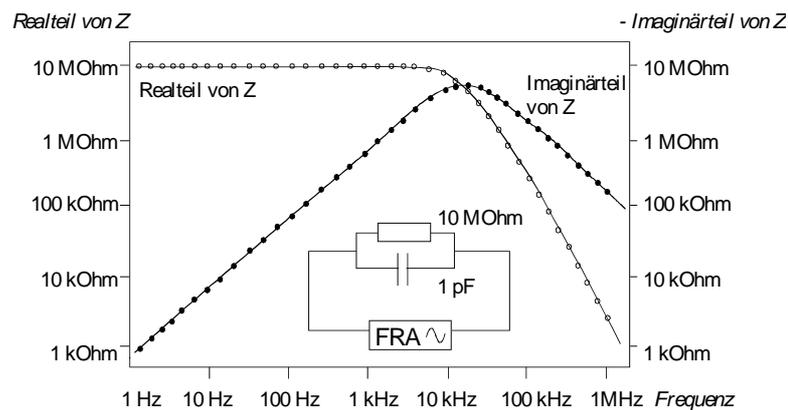


Abbildung 2.14: Bodediagramm einer Parallelschaltung eines  $10\text{ M}\Omega$  Widerstandes und eines  $1\text{ pF}$  Kondensators. Die Frequenz ist auf der Abszisse aufgetragen. Der Real- und Imaginärteil des Widerstandes auf der Ordinate sind logarithmisch skaliert.

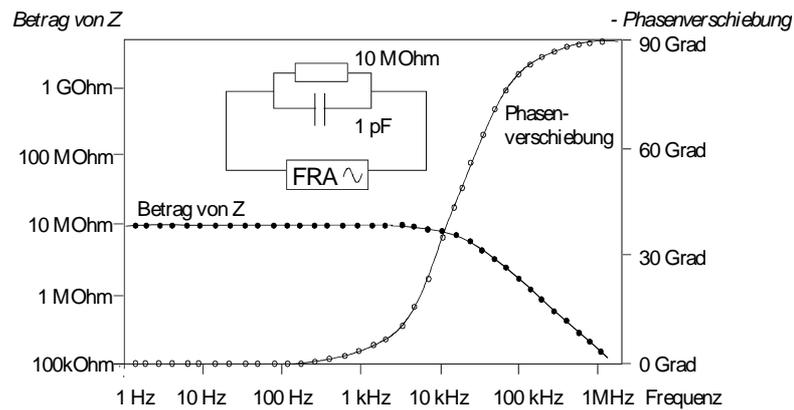


Abbildung 2.15: Bodediagramm der gleichen Probe wie in Abbildung 2.14. Auf der Ordinate sind die Phase und der Betrag der Impedanz aufgetragen.

Beim *Arganddiagramm* (Ortskurve) wird auf der Abszisse der Realteil der Impedanz und auf der Ordinate der Imaginärteil der Impedanz aufgetragen. Für verschiedene Frequenzen ergeben sich unterschiedliche Verhältnisse zwischen Real- und Imaginärteil. Die leichtere Interpretierbarkeit als Ersatzschaubild ist ein wesentlicher Vorteil dieser Auftragung. Die direkte Ablesbarkeit des Frequenzverlaufes geht allerdings im Arganddiagramm verloren.

Für ein RC- Glied ergibt sich ein typischer Halbkreis, wie in Abbildung 2.16 gezeigt ist. Für sehr kleine Frequenzen (also im Grenzfall für den Gleichstrom) sperrt der Kondensator, der Strom fließt über den Widerstand.  $Z$  wird gleich dem ohmschen Widerstand. Der Imaginärteil ist praktisch idealisiert gleich Null. Für sehr hohe Frequenzen wird der Kondensator kurzgeschlossen, es fließt ein Verschiebestrom über den Kondensator. Sowohl Realteil als auch Imaginärteil sind gleich Null. Bei mittleren Frequenzen fließt der Strom sowohl über den ohmschen Widerstand als auch über den Kondensator. Mit zunehmender Frequenz tritt eine grössere Phasenverschiebung auf und die Gesamtimpedanz wird immer geringer. Es entsteht der typische Halbkreis mit dem Maximum vom Imaginärteil bei der Frequenz  $\omega = \frac{1}{RC}$ .

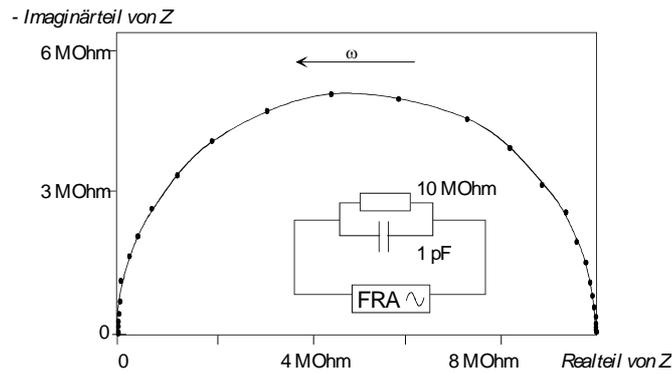


Abbildung 2.16: Arganddiagramm der Probe aus Abbildung 2.14 und 2.15. Man findet den für ein RC-Glied typischen Halbkreis. Die Frequenz ( $\omega$ ) der Messungen nimmt von rechts nach links zu.

#### 2.2.4 Ersatzschaltkreis für den Sensor

Dickschichtsensoren bestehen aus kleinen zusammengesinterten Körnern. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten  $\text{SnO}_2$ - Sensoren wird angenommen, dass die Verarmungsrand-schicht auch an den Korngrenzen vorhanden ist. An der Verarmungsrandzone müssen die Elektronen ein Energiebarriere ( $eV_S$ , siehe Kap. 2.1.2) überwinden, um von einem Korn zum anderen zu gelangen. Im Fall der gering versinterten Körner wird der Korngrenzwiderstand wegen der kleinen Kontaktfläche der Körner einen hohen Anteil am Gesamtwiderstand haben. Ist der Kornradius kleiner als die Debye- Länge ( $L_D$ ), so erstreckt sich die Verarmungsrand-schicht auf das ganze Korn. Eine Veränderung der Anzahl der adsorbierten Sauerstoffionen bewirkt dann eine Verschiebung des Fermi-niveaus und verändert die Ausprägung der Band-verbiegung. Hierbei kann eine Potentialveränderung zum Volumen hin vernachlässigt werden (Flachbandsituation) [49, 53].

Der Gesamtwiderstand einer  $\text{SnO}_2$ - Schicht enthält Anteile des Ladungstransports von der Elektrode zum Halbleiter, des Transports innerhalb und an der Oberfläche der Körner und des Transports über Korngrenzen. Die einzelnen Beiträge können häufig über frequenzabhängige Messungen des komplexen Wechselstromwiderstandes, also mit Hilfe der Impedanzspektro-

skopie, unterschieden werden. Die Unterscheidung wird durch die unterschiedlichen charakteristischen Zeitkonstanten für die einzelnen Prozesse möglich.

Das gemessene Impedanzspektrum wird an möglichst einfache Ersatzschaltkreise angepasst. Die Elemente des ermittelten Ersatzschaltkreises beschreiben einen bestimmten Prozess, können also einer physikalischen Bedeutung zugeordnet werden. Im Sensor sind alle Einzelprozesse mit kapazitiven Verläufen verknüpft.

Die Impedanz einer porösen Schicht (wie die des  $\text{SnO}_2$ ) ist eine Kombination von Widerständen und RC- Elementen. Die sensitive Schicht entspricht parallelen Ketten von  $\text{SnO}_2$ - Körnern mit homogenem Durchmesser. Jedes Korn besitzt eine Volumen- und eine Verarmungsrandschicht. In folgender Abbildung 2.17 wird die Situation für große Körner, d.h. die Debye-Länge ( $L_D$ ) ist kleiner als der Kornradius, gezeigt. Die Ionosorption von Sauerstoff an der Kornoberfläche ruft die Bildung der Energiebarriere und die entsprechende Verarmungsrandzone an den Korngrenzen hervor. Die *Korngrenzen* können elektronisch durch einen Widerstand  $R_{gb}$  (wegen der hochohmigen Verarmungsrandzone) und einem parallelen Kondensator  $C_{gb}$  (hochohmige Verarmungsrandschicht zwischen den zwei gut leitenden „Volumen-Platten“, genauere Beschreibung folgt im Unterkapitel 2.2.4.1) dargestellt werden. Beide Terme sind von der Größe der Bandverbiegung abhängig, also auch von den Oberflächenreaktionen, d.h. von der Gaskonzentration.

Der *Elektrodenkontakt* wird ebenfalls mit einem RC- Element ( $R_C C_C$ ) dargestellt, dessen Terme aber unabhängig von der Gaskonzentration (Abb. 2.18) sind.

Das *Volumen des Korns* wird mit einem Widerstand ( $R_b$ ) dargestellt. Dieser wird kaum von der umgebenden Gasatmosphäre beeinflusst.

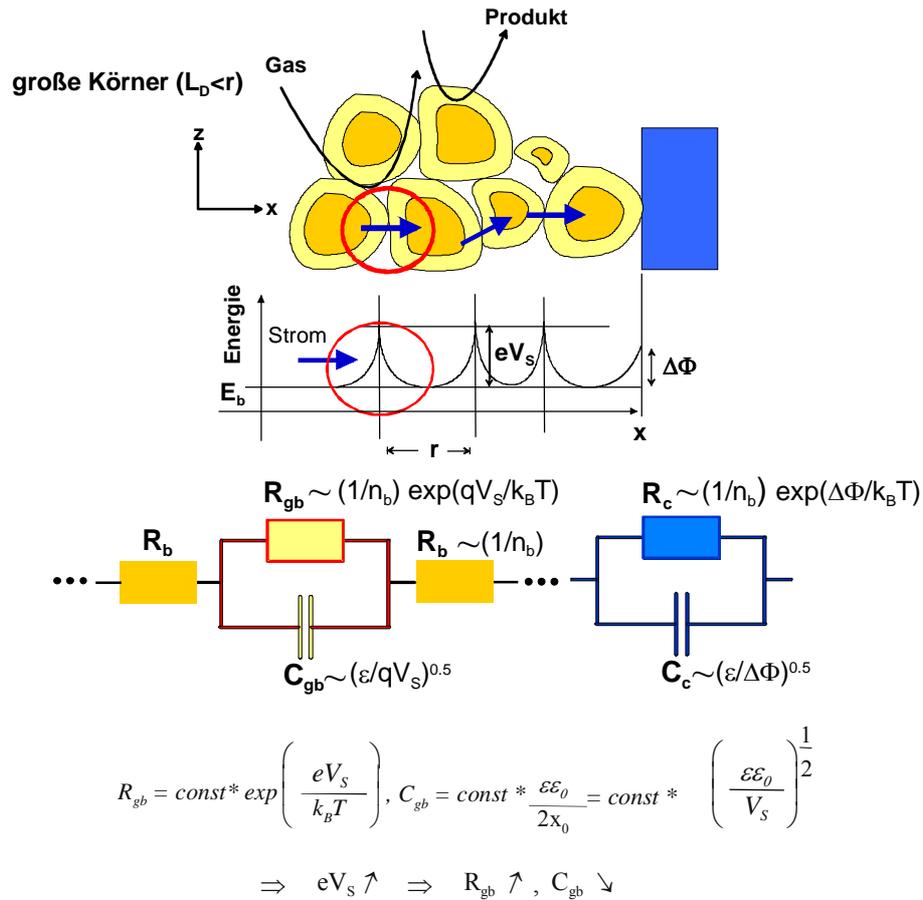


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der Korngrenzen im Metalloxid und die Ersatzschaltkreise der verschiedenen Beiträgen: Korngrenzen-, Volumen- und Elektrodenkontakt. Herleitung der Gleichungen siehe 2.1.1.2.

In Abbildung 2.18 [89] sind verschiedene Situationen des Halbleitermaterials zusammengefasst. Die Debye-Länge ist ein wichtiger Parameter zur Bestimmung des Leitfähigkeitsmechanismus. Bei großen Körnern ( $L_D < \text{Kornradius}$ ) ist eine Kapazität an den Korngrenzen vorhanden. Bei der Flachbandsituation, wenn also kleine Körner ( $L_D > \text{Kornradius}$ ) vorliegen, ist die Potentialbarriere an den Korngrenzen vernachlässigbar. Damit verschwindet die Kapazität bei Vernachlässigung der geometrischen Kapazität. Im Fall einer Anreicherungsschicht führt der Weg des geringsten Widerstandes über die Oberfläche. Die Debye-Länge der Anreicherungsschicht hat hier Einfluss auf den effektiven Leitungsquerschnitt. Die Korngröße spielt keine so große Rolle wie in den anderen Fällen. Der Übergang an einem Schottky-Kon-

*takt* wird auch mit einem RC- Element wiedergegeben. Während aber das RC- Element einer Korngrenze auch von der Gaskonzentration abhängt, wird das Element des Schottky-Kontaktes nur vom Unterschied der Austrittsarbeit von Metall und Halbleiter beeinflusst und ist komplett unabhängig von der Gaskonzentration

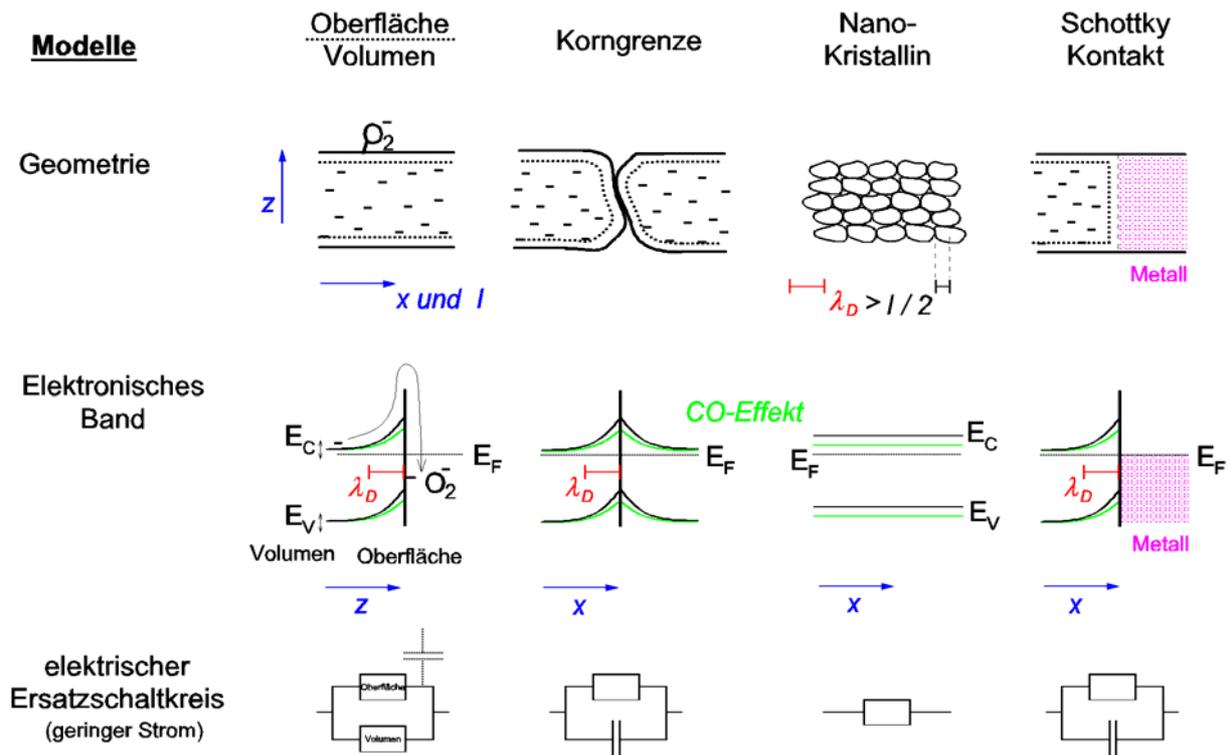


Abbildung 2.18: Übersicht der verschiedenen Leitfähigkeitsmodellen und Veränderungen der sensitiven Schicht in Gegenwart von  $O_2$  und  $CO$ . Von links nach rechts sind vier Anordnungen bei einem Stromfluss  $I$  zu sehen. Gezeigt werden jeweils die geometrische Struktur, das elektronische Bandmodell und der Ersatzschaltkreis, der das Verhalten bei niederen Spannung beschreibt ( $U \sim 0$ ).

### 2.2.4.1 Der Kondensator

Der Kondensator ist ein elektronisches Bauelement, dessen Kapazität  $C$  allgemein durch

folgende Gleichung definiert wird:  $C = \frac{Q}{U}$

Die Kapazität hängt aber vom geometrischen Aufbau des Kondensators und dem verwendeten Dielektrikum ab. Die Kapazität eines Plattenkondensators mit Fläche  $A$  und Abstand  $d$  ergibt sich (bei Vernachlässigung des Randfeldes) aus:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} = \varepsilon_r C_0,$$

wobei  $\varepsilon_r$  die allgemeine Dielektrizitätskonstante und  $\varepsilon_0$  die absolute Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums darstellen.  $C_0$  ist die Kapazität des Kondensators im Vakuum, also ohne Dielektrikum.

Die absolute DK  $\varepsilon_0$  ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der elektrischen Verschiebung  $D$  und der elektrischen Feldstärke  $E$  im Vakuum,  $D = \varepsilon_0 E$ . Sie ist eine Fundamentalkonstante (sie ergibt sich aus der Lichtgeschwindigkeit und der magnetischen Permeabilität durch  $\varepsilon_0 = 1/(\mu_0 c^2)$ ) und als solche besitzt sie einen exakten Wert,  $\varepsilon_0 = 8.854187817$  [As/(Vm)].

Die relative DK  $\varepsilon_r$  ist eine dimensionslose Zahl, die angibt, auf das Wievielfache sich die Kapazität  $C_0$  eines (theoretisch) im Vakuum befindlichen Kondensators erhöht, wenn man zwischen den Platten ein Dielektrikum bringt:  $\varepsilon_r = C/C_0$ . Die relative DK ist ein Indikator für das Verhalten der Materie beim Einbringen in ein elektrisches Feld. Die hierbei eintretende Verschiebung der Ladungsschwerpunkte (Polarisation) wird bei unpolaren Molekülen und einzelnen Atomen durch Elektronenpolarisation (Verschiebung der Elektronenhülle gegen den Kern), bei polaren Molekülen (Dipole) durch Atompolarisation (Änderung des Atomabstandes) und Orientierungspolarisation verursacht.

Die oben genannten Definitionen sind aus [90] entnommen. Für Details steht auch weitere Literatur zur Verfügung, z.B. [16, 91]

Aus den Betrachtungen von Jonscher in [92] über die allgemeine dielektrische Funktion geht hervor, dass die relative DK frequenzabhängig ist. Daraus und aus der Definition der DK kann man auch eine Frequenzabhängigkeit der Kapazität herleiten:

$$\tilde{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - i \varepsilon_r''(\omega) \text{ und}$$

da  $C = \varepsilon_r C_0$  kann man schreiben

$$\varepsilon_r(\omega) C_0 = C(\omega)$$

Wie aber kommt das kapazitive Verhalten der SnO<sub>2</sub>- Schicht zustande? Dazu muss man das Bandschema betrachten: Aufgrund der Chemisorption von geladenen Teilchen an der Oberfläche bildet sich die Bandverbiegung ( $V_S$ ) aus. Die Bandverbiegung stellt einen Potentialunterschied zwischen dem Leitungsband und dem Volumen dar. An der Oberfläche befindet sich durch die Chemisorption eine Ladung  $Q_S$ . Somit ergibt sich:

$$\Rightarrow \frac{Q_S}{V_S} = C_S$$

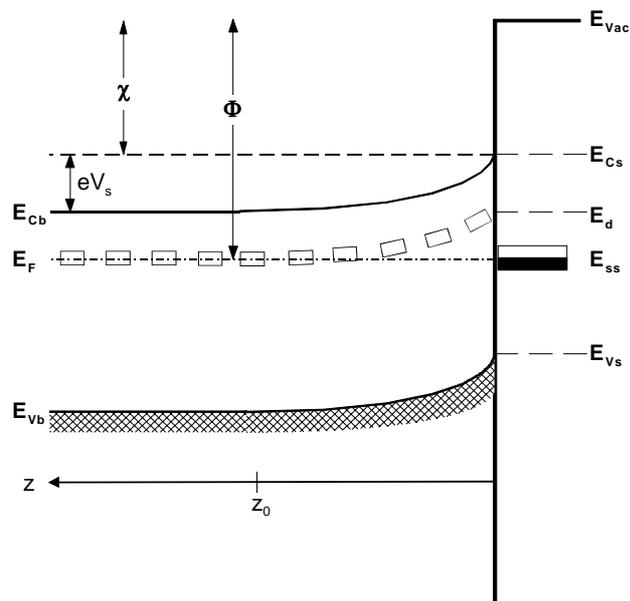


Abbildung 2.19: Erklärung des kapazitiven Verhaltens der sensitiven Schicht anhand des Bandschemas

### 2.2.4.2 Das CPE- Element Q

Boukamp [93] führt das CPE- Element als ein sehr allgemein auf die Diffusion bezogenes Element ein. Man stößt auf das CPE- Element häufig bei der Festkörperelektrochemie, obwohl ihm noch keine generelle physikalische Interpretation gegeben wurde. Das Verhalten des CPE- Elementes von Grenzflächen wurde der Inhomogenität der Grenzflächen zugeschrieben. In [92] wird das konstante Phasenelement auch auf die Verteilung, die selbst schon die mikroskopischen Materialeigenschaften aufweisen, z. B. durch Ecken, Kanten und Stufen an Grenzflächen zwischen Probe und Kontakt, zurückgeführt.

Im Folgenden wird versucht das CPE- Element besser zu verstehen.

Die Admittanz also der Kehrwert der Impedanz des CPE- Elementes wird gegeben durch:

$$Y(\omega) = Y_0 (i\omega)^n = Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + i Y_0 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

$$\tilde{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon'_r(\omega) - i \varepsilon''_r(\omega): \quad \text{Die Dispersion der DK}$$

$$\varepsilon'_r(\omega) = 1 + \chi'(\omega) \quad \text{und} \quad \varepsilon''_r = \chi'': \quad \text{Zusammenhang zwischen der DK und der elektrischen Suszeptibilität}$$

In [92] wird gezeigt dass  $\chi'(\omega) \propto (i\omega)^{n-1}$

Damit ist auch  $\varepsilon'_r(\omega) \propto (i\omega)^{n-1}$

$$\text{Die Impedanz eines Kondensators ist: } Z_C = \frac{1}{i\omega \varepsilon C_0} \Rightarrow \varepsilon = \frac{1}{i\omega C_0 Z_C}$$

Wenn nun die Admittanz eingesetzt wird:

$$\varepsilon = \frac{Y}{i\omega C_0} \Rightarrow Y \approx \frac{\varepsilon}{i\omega} = \frac{(i\omega)^{n-1}}{i\omega} \Rightarrow Y \propto (i\omega)^n \Rightarrow Y_C = (i\omega)^n = i^n \omega^n$$

Mit der Formel von Euler  $e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x)$  folgt für die Admittanz

$$Y_C = \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + i \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

In diesem letzten Ausdruck der Admittanz muss noch eine Konstante für die eingeführte Proportionalität eingeführt werden. Wenn man nun unter diesem Aspekt diese Formulierung der Admittanz eines Kondensators betrachtet, merkt man die Ähnlichkeit mit der Admittanz des CPE- Elementes. Dabei darf man nicht außer Betracht lassen, dass man von einer frequenzabhängigen Kapazität ausgegangen ist. D.h. man könnte das CPE- Element als frequenzabhängige Kapazität ansehen.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Messaufbau und -durchführung

Für die Impedanzmessungen wurde ein HP- Analysator verwendet. Zur Messung in Analytgas wurde dazu eigens eine Messkammer entwickelt. Als Trägergas wurde synthetische Luft (Null- Luft- Generator) eingesetzt. Diesem wurde über Massenflussregler (kurz: MFC) zum einen Analytgas (200 ppm CO in synthetischer Luft, Praxair) und zum anderen feuchte Luft aus einer Befeuchterstrecke in entsprechendem Prozentverhältnis zugemischt.

Das Impedanzspektrum erstreckt sich über den Bereich von 100Hz bis 10MHz. Zur Vermeidung von Störeinflüssen steht der Messaufbau in einem Faraday- Käfig und elektrische Zuleitungen werden über einen Entstörfilter geführt. Daher wurden auch die Daten per Diskette auf einen separierten PC (außerhalb des Faraday- Käfigs) übertragen und dort mittels des Programms „*equivalent circuit*“ [93] ausgewertet.

#### 3.1.1 Impedanzanalysator

Die Impedanzmessungen dieser Arbeit wurden an einem HP- Impedanzanalysator durchgeführt. Beim HP 4194A- Analysator handelt sich um ein recht komfortables Gerät; die Messungen können an einem Bildschirm direkt verfolgt werden. Außerdem steht eine open/short Kompensation für den ganzen Frequenzbereich (100Hz bis 40MHz) in einem Ablauf zur Verfügung. Durch die Kompensation werden die Störimpedanzen und die Phasenverschiebungen der Messfassung automatisch beseitigt.

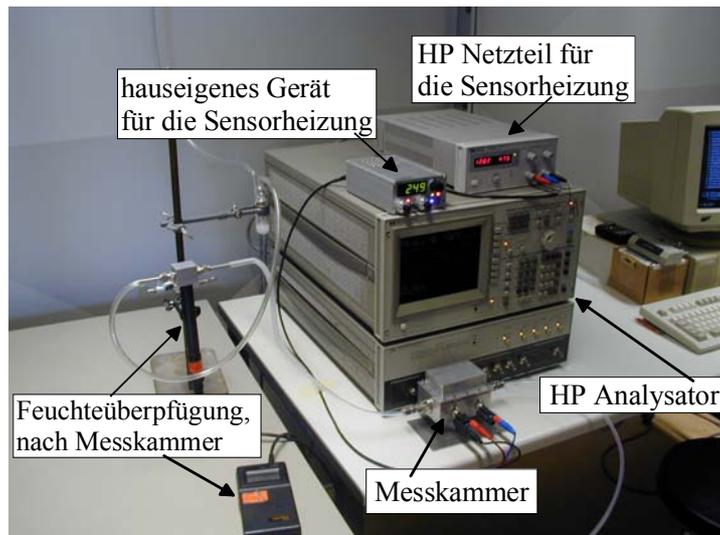


Abbildung 3.1: Der Messaufbau im Faraday-Käfig: Die Sensorheizung bestehend aus einem HP-Netzteil und der speziell entwickelten Elektronik, der HP Analysator, die Messkammer und die Feuchte-Überprüfung nach der Kammer. Am rechten Rand des Bildes ist auch der PC, auf den die Daten vom Analysator übertragen werden, zu erkennen.

### 3.1.2 Die Messkammer

Die Messfassung für den HP 4194A- Impedanzanalysator ist standardmäßig die HP 16047D (siehe Abb. 3.2). Sie wird mit BNC- Anschlüsse direkt an den Analysator angeschlossen. Die zwei Kontakte sind mit einem Schutzblech voneinander abgeschirmt. Die Messungen erfolgen durch eine selbstausgleichende Messbrücke. Da es aber mit dieser Vorrichtung unmöglich war, die Sensoren unter Arbeitsbedingungen mit Analytgas und Heizung zu betreiben, wurde eine spezielle Messkammer angefertigt (Abb. 3.3).



Abbildung 3.2: Die Messfassung, HP 16047D

Die benutzte Kammer wurde aus Aluminiumvollmaterial gefräst, der abnehmbare Deckel wird durch einen Viton- Ring abgedichtet. Die Kammer wurde mit zusätzlichen Bohrungen für Gaseinlass und –auslass versehen. BNC– Anschlüsse stellen den Kontakt zum Impedanzanalysator her und dienen als Zuleitung für die Heizung. Im Kammerinneren befindet sich der Sensor in einer Standardhalterung (Abb. 3.3, rechts).

Messungen mit Standardwiderständen und -kondensatoren wurden vergleichend mit der HP-Messfassung und der angefertigten Kammer durchgeführt. Der Vergleich dieser Messungen ergab keine signifikanten Unterschiede.

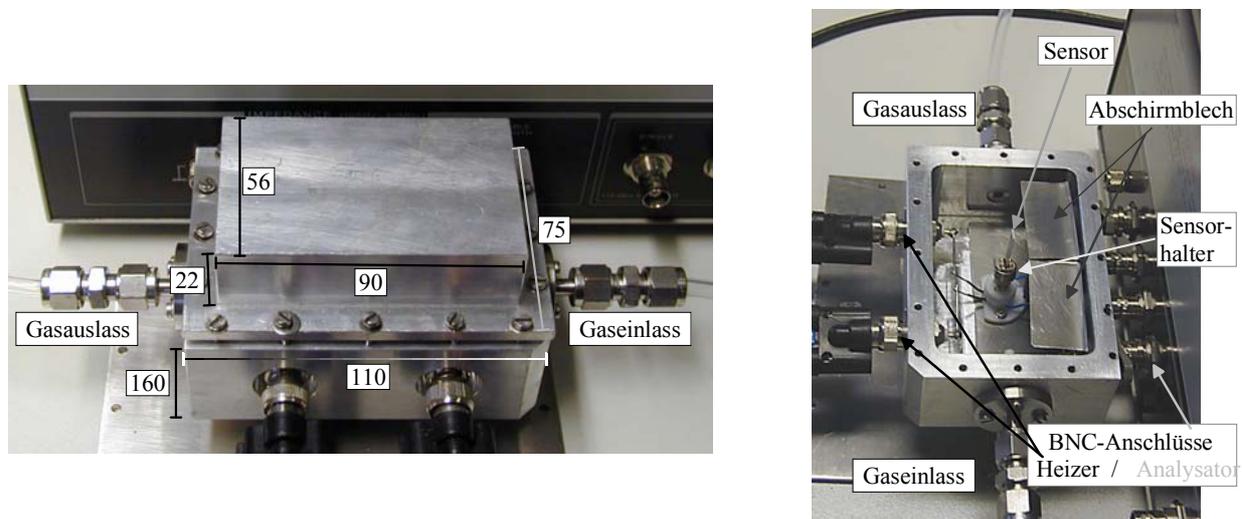


Abbildung 3.3: Die angefertigte Messkammer. Links im Bild ist die Kammer mit Deckel also im Messzustand zu sehen. Die Abmessungen sind in mm angegeben. Rechts ist das „Innenleben“ der Kammer zu sehen: Der Sensor im Sensorhalter, die Abschirmbleche zum Analysator hin und auch die Heizzuleitung.

### 3.1.3 Die Gasmischanlage

Zur präzisen Einstellung der gewünschten Gasmischung, mit der die Gassensoren gemessen werden sollten, wurde eine Gasmischanlage verwendet, die sich außerhalb des Faraday-Käfigs befand. Es können computergesteuert Gasflüsse über Massenflussregler miteinander gemischt werden. Der Aufbau dieser Art von Anlagen sind in verschiedenen Arbeiten bereits näher beschrieben [94-96]. Die verwendete Anlage ist mit vier Kanälen ausgestattet. Die Massenflussregler mit unterschiedlichen Maximalflüssen regelten die Gasanteile an der Gas-

mischung über die einzelnen Kanäle. Zwei zusätzliche Ventile pro Kanal stellten sicher, dass kein Leck- Gasfluss bei nicht aktivem MFC entstehen konnte. Verwendet wurden insgesamt 3 verschiedene Kanäle: trockene synthetische Luft, befeuchtete synthetische Luft (Luftfeuchtigkeit von 15-50% r. F.) und CO als Testgas aus Druckflaschen. Die Gasmischung durchströmte kontinuierlich die Messkammer, in welcher der Sensor mit einer Leitfähigkeitsänderung entsprechend der Gaszusammensetzung reagierte.

Das Programm POSEIDON (IPC Tübingen) steuerte die MFCs, so dass die gewünschte Testgaszusammensetzung erhalten wurde. Die Kanäle wurden mit einer großvolumigen, mit Seifenlösung gefüllten Glasburette exakt kalibriert.

Eine speziell entwickelte Elektronik regelt die Sensorheizung auf eine konstante Betriebstemperatur.

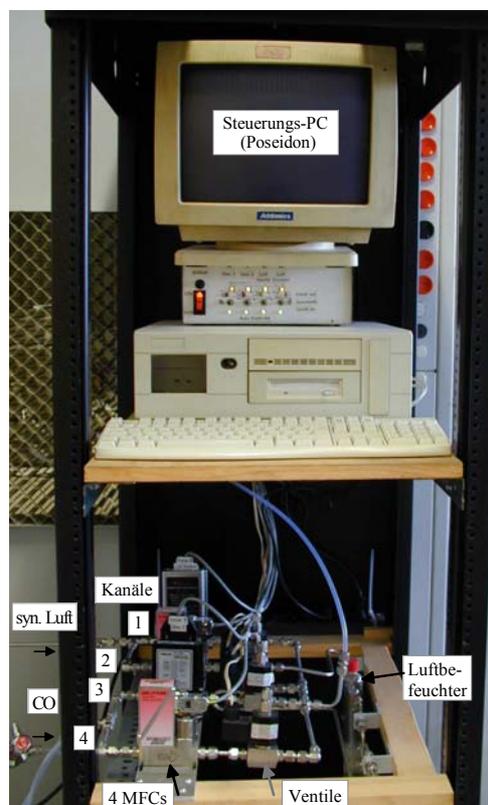


Abbildung 3.4: Die in dieser Arbeit benutzte Gasmischanlage

### 3.1.4 Messdurchführung

Für die Impedanzmessungen wurde ein HP- Analysator verwendet. Zur Messung in Analytgas wurde dazu eigens eine Messkammer entwickelt. Als Trägergas wurde synthetische Luft (Null- Luft- Generator) eingesetzt. Diesem wurde über MFCs zum einen Analytgas (200 ppm CO in synthetischer Luft, Praxair) und zum anderen feuchte Luft aus einer Befeuchterstrecke in entsprechendem Prozentverhältnis zugemischt.

Der CO- Konzentrationsbereich von 1 bis 100 ppm konnte nicht von einem MFC alleine mit ausreichender Genauigkeit eingestellt werden. So wurden zwei MFCs mit verschiedenen Flussbereichen benutzt. Da bei 10 ppm umgeschaltet wurde, wurden für 10 ppm zwei Messungen aufgenommen. Diese waren im Rahmen der Messgenauigkeit reproduzierbar.

Die Messungen wurden zwischen 200°C und 400°C (in 50° Schritten) in trockener Luft durchgeführt. Eine Messreihe bestand aus sieben Einzelmessungen. Die Messungen wurden im Frequenzbereich von 100Hz bis 10MHz durchgeführt. Die CO- Konzentration wurde zwischen 0 und 100ppm (Schritte: 0, 1, 3, 5, 7, 10, 50, 100 ppm) variiert.

Anschließend wurde eine Temperaturreihe bei verschiedenen Feuchtegrade zwischen 0 und 50% (Schritte 0, 15, 30 und 50% r.F.) aufgenommen.

Vor jeder Messreihe wurde ein Substrat ohne die sensitive Schicht, also nur mit Elektroden und Heizung vermessen, um deren Einfluss zu bestimmen. Für die zwei in dieser Arbeit bestimmten Substratbeiträge ergab sich eine Kapazität, die geometrische Kapazität  $C_s$ . Der Wert der geometrischen Kapazität wurde dann in den Anpassungen der Messwerte mit dem Programm „*equivalent circuit*“ konstant gehalten.

### 3.2 Temperaturkalibrierung der Sensoren

Die Sensoren müssen kalibriert werden, um den funktionalen Zusammenhang zwischen der angelegten Heizspannung und der Sensortemperatur zu erhalten. Dazu wurde ein Maurer- Infrarot- Strahlungspyrometer KTR 1105-1 (Temperaturbereich: -20–1000°C, mit einer Genauigkeit von 1% und Ansprechzeit von 0,15-1,5s) eingesetzt. Das Pyrometer wurde ca. 15cm über dem zu kalibrierenden Sensor positioniert und auf einem Display wurde die aktuelle Sensoroberflächentemperatur angezeigt. Anschließend wurde an die Sensorheizung eine Spannung  $U$  angelegt und der fließende Heizstrom  $I$  gemessen. Der Quotient von  $U$  durch  $I$  ergibt den realen Widerstand  $R_{\text{real}}$ . Dieser wurde gegen die Temperatur aufgetragen und mit einer Geraden,  $R_{\text{real}} = R_0 + BT$ , angepasst.  $R_0$  entspricht dabei dem Widerstand bei 0°C,  $R_0(0^\circ\text{C})$ , und die Steigung  $B$  das Produkt vom Widerstand  $R_0(0^\circ\text{C})$  und dem Temperaturkoeffizienten  $\alpha$ . Letzterer kann dann mit folgender Gleichung ausgerechnet werden:

$$\alpha = \frac{B}{R_0(0^\circ\text{C})} \quad (3.1)$$

Nach dieser Methode wurden 15 Sensoren kalibriert. Es wurden 5 verschiedene Dotierungen und jeweils immer 3 Sensoren benutzt, Details können der folgenden Tabelle entnommen werden.

| Dotiermittel | Dotierkonzentration (w/w%) | Temperaturkoeffizient (1/°C) |
|--------------|----------------------------|------------------------------|
| Pt           | 0,2                        | 57,94                        |
| Pt           | 2                          | 58,24                        |
| Pd           | 0,2                        | 41,87                        |
| Pd           | 2                          | 59,44                        |
| <b>Au</b>    | 0,2                        | 56,9                         |

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der kalibrierten Sensoren

Mit dem tabellierten Temperaturkoeffizienten  $\alpha$  für das jeweilige Material der Sensorheizung und der Formel für die elektrische Leitfähigkeit (Glg. 3.2) kann die Sensortemperatur ermittelt werden.

$$R = R_0 (1 + \alpha \Delta T) \quad (3.2)$$

( $R_0$  = die elektr. Leitfähigkeit bei 25°C)

Diese Informationen sind dann in die Entwicklung der Elektronik, zur Konstanthaltung der Betriebstemperatur, eingeflossen.

### 3.3 Auswertung

Beim Messen einer unbekanntes Impedanz ergeben sich im Allgemeinen relativ komplexe Darstellungen. Meist sind einige wichtige bestimmende Elemente eines Ersatzschaltbildes zwar erkennbar, doch ist für eine quantitative Berechnung eine nähere Untersuchung unerlässlich. Diesem Zweck dienen verschiedene Fitprogramme, die die Werte idealer Bauteile eines meist extern vorgegebenen Ersatzschaltbildes an die Messkurven anpassen. Ein besonders geeignetes und auch hier benutztes Programm ist „*equivalent circuit*“ von B. A. Boukamp, Universität Twente [93].

Grundsätzlich ist auch bei einer hohen Komplexität des experimentellen Impedanzspektrums das formale Anpassen an entsprechend komplexe Ersatzschaltbilder immer möglich. Das Ziel ist dabei jedoch, möglichst einfache Ersatzschaltbilder aufzustellen, deren Komponenten eine physikalische Bedeutung zugeordnet werden können. Wichtig ist deshalb die Kenntnis von möglichen physikalischen Effekten in der Probe, die sich in einer bestimmten Komponente des elektrischen Ersatzschaltbildes äußern. Nur wenn es möglich ist, im Impedanzspektrum einer Probe diese eindeutig korrelierten Komponenten zu finden, ist eine einfache Analyse sinnvoll. Beim formalen Anpassen eines bestimmten vorgewählten Ersatzschaltbildes an ein reales Spektrum empfiehlt sich eine komplexe Fitmethode, in der alle Parameter der Bauteile im Ersatzschaltbild gleichzeitig verändert werden z. B. ein *Non Linear Least Squares Fit*. Im

---

Rahmen des Programms „*equivalent circuit*“ wurde diese Technik kombiniert mit einem Programmteil, das ein einfaches Finden von Startwerten erlaubt. Es ist weiterhin möglich, ein Ersatzschaltbild für ein gemessenes Spektrum schrittweise aufzubauen. Es werden hierbei erst offensichtliche Teile eines Ersatzschaltbildes gefittet, um dann eventuell verborgene Teile über genauere Anpassungen zu erkennen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In Rahmen dieser Arbeit wurden Pd- und Pt- dotierter Sensoren vermessen. In diesem Kapitel werden die Messergebnisse vorgestellt und interpretiert. Das Kapitel ist in zwei Unterkapitel aufgeteilt, worin jeweils ein Sensortyp behandelt wird. Zuerst werden die Messungen in trockener Luft bei verschiedenen Temperaturen diskutiert und dann die Temperaturreihe bei verschiedenen Feuchten. Anschließend werden die Ergebnisse der zwei verschiedenen Dotierungen miteinander verglichen.

### 4.1 Allgemeines

In dieser Arbeit wurden Sensoren vermessen, die nach einer neuen Methode (Gel- Imprägnierung, d.h. die Zusätze wurden erst dem Gel zugesetzt) hergestellt worden sind. Da in vorherigen Arbeiten, z.B. in [50, 53] die Pd- dotierten Sensoren ausgiebig untersucht worden sind, wurden in dieser Arbeit erst die neuen Pd- dotierte Sensoren vermessen, um sie mit den Ergebnissen der „alten“ Sensoren zu vergleichen. Anschließend wurden die Pt- dotierten vermessen, um die verschieden dotierte Sensoren zu vergleichen.

Die Sensoren wurden zu 2% (gew. %) mit Palladium oder Platin dotiert und bei 450°C kalzinieren. Wie schon beschrieben ist die Kalzinierung eine Temperaturbehandlung, bei der sich das SnO<sub>2</sub>- Pulver aus dem Precursor (SnO<sub>2</sub> \* yH<sub>2</sub>O) bildet (siehe Abb. 1.3). Der Temperaturbereich während der Messung wurde zwischen 200°C und 400°C gehalten. Somit befand sich der Sensor im Temperaturbereich der Chemisorption [17], in dem die Leitfähigkeitsmechanismen im Wesentlichen durch die Wechselwirkung der Oberflächenadsorbate mit der sensitiven Schicht bestimmt sind. Die Analytgaskonzentration wurde zwischen 0 und 100ppm (Schritte: 0, 1, 3, 5, 7, 10, 50, 100 ppm) variiert. Da aber zwischen 10 und 100 ppm kaum noch Effekte zu beobachten waren, wurden in der Auswertung und Interpretation die Daten

lediglich bis 10 ppm CO berücksichtigt. Der Frequenzbereich der Messungen erstreckte sich von 100Hz bis 10MHz.

Die angegebenen Fehlerbalken in den Diagrammen geben die Standardabweichung der einzelnen Komponenten des Ersatzschaltkreises für die Anpassung über den Frequenzbereich wieder [97]. Zusätzlich ist der Wert  $\chi^2$  angegeben, der vom Auswerteprogramm („*equivalent circuit*“ [93]) berechnet wird.

Um  $\chi^2$  zu ermitteln, werden die Differenzen zwischen der Anpassungsfunktion und den experimentellen Werten ( $y_i$ ) gebildet, quadriert und summiert. Folgende Gleichung aus [98] beschreibt  $\chi^2$ :

$$\chi^2 (R_1, C_1, R_2, C_2, \dots) = \frac{1}{n^{\text{eff}} - p} \sum_i [y_i - f(\omega_i; R_1, C_1, R_2, C_2, \dots)]^2, \text{ wobei:}$$

$f(\omega_i; R_1, C_1, R_2, C_2, \dots)$ : Anpassungsfunktion

$R_1, C_1, R_2, C_2, \dots$ : Anpassungsparameter (Kapazitäten & Widerstandselemente)

$n^{\text{eff}}$ : Anzahl der Messwerte, die in die Anpassung einbezogen werden

$p$ : Anzahl der variablen Parameter, d.h. hier alle R- und C-Elemente außer  $C_s$ , die geometrische Kapazität

$y_i$ : Messwerte (Gesamtimpedanz)

$\omega_i$ : Frequenz, abhängige Variable

$\chi^2$  stellt den Fehler der Anpassung dar, vergleiche dazu Boukamp [93]. Als Kriterium für eine gute Anpassung sollte  $\chi^2 < 10^{-5}$  sein.

Wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, besteht die sensitive Schicht des Sensors aus gesinter-ten SnO<sub>2</sub>- Körnern [99]. Die Oberfläche eines jeden Korns zeigt eine Verarmungsrandschicht in Gegenwart von Sauerstoff. D.h. es sind vermindert Ladungsträger vorhanden und eine Energiebarriere für den Elektronentransport resultiert. Die Tiefe der Verarmungsrandschicht und die daraus resultierende Energiebarriere hängen von der Umgebungsatmosphäre ab. An

den Elektroden, also am Kontakt Halbleiter/Metall ( $\text{SnO}_2$  / Pt-Elektrode), liegt eine ähnliche Situation vor. Die verschiedenen Fermi-niveaus gleichen sich aus, nach dem das Metall und der Halbleiter in Kontakt kommen, d.h. Elektronen fließen vom höheren Fermi-niveau des n-Halbleiters zum niedrigeren des Metalls. Daraus resultiert eine Verarmungsrandschicht im Halbleiter wegen dem Defizit an Ladungsträgern. Der Kontakt zwischen Elektrode und  $\text{SnO}_2$  ist also ein Schottky-Kontakt. Veränderungen der Elektronenkonzentration nahe diesem Kontakt werden sofort durch einen Ladungstransport von der Elektrode auf das  $\text{SnO}_2$  kompensiert. Diese Kompensation hat zur Folge, dass die Wechselwirkung des Gases mit der Oberfläche der  $\text{SnO}_2$ -Körner keinen Einfluss auf die Energiebarriere hat.

Dieser Schottky-Kontakt kann in Wechselstrombetrieb durch eine parallele Kombination eines Widerstandes mit einem Kondensator dargestellt werden, wie in Kap. 2.2.4 schon beschrieben.

Die zwei Beiträge (Korngrenzen und Volumen) zur Impedanz der  $\text{SnO}_2$ -Schicht können dadurch unterschieden werden [100].

Die sensitive Schicht besteht aus parallelen Ketten von  $\text{SnO}_2$ -Körnern mit nahezu homogenem Durchmesser in der Größenordnung von 8nm [15]. Das angenommene Modell, die einfach-kubisch-primitive Kugelanordnung, wird in Abbildung 4.1 gezeigt. Jedes Korn hat nun sechs Nachbarn, so dass der Beitrag von den Korngrenzen etwa dem 6fachen des Volumenbeitrags entspricht. Aus diesen Betrachtungen ist zu erwarten, dass der Korngrenzenbeitrag größer ist als der des Volumens.

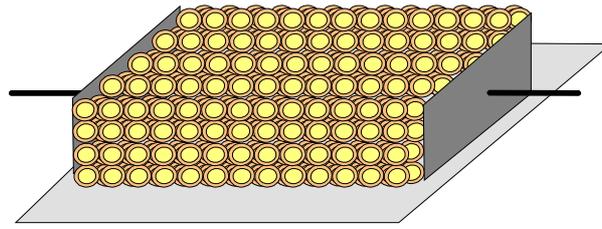


Abbildung 4.1: Die kubisch-primitive Kugelanordnung für einen idealen Dickschicht-Halbleiter. Die Schicht besteht aus Ketten von  $\text{SnO}_2$ -Körner mit nahezu homogenem Durchmesser ( $\sim 8\text{nm}$ ). Die Körner sind bis zu einer bestimmten Tiefe an Ladungsträger verarmt.

Gassensoren auf der Basis der halbleitenden Metalloxide sind auch für die Luftfeuchte empfindlich. So ist bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen eine Leitfähigkeitszunahme des Detektormaterials zu beobachten, wie in Kapitel 2.1.3 ausführlich beschrieben ist.

#### 4.1.1 Sensorsignal

Das Sensorsignal ist eine schnelle Methode, um zu bewerten ob ein Sensor für die Detektion eines bestimmten Stimulus geeignet ist.

Das Sensorsignal  $S$  für reduzierende Gase ist definiert als:

$$S_{red} = \frac{R_{air}}{R_{gas}} = \frac{G_{gas}}{G_{air}} \geq 1,$$

wobei:  $R_{air} / G_{air}$  der Sensor- Widerstand / Leitfähigkeit im Trägergas

$R_{gas} / G_{gas}$  der Sensor- Widerstand / Leitfähigkeit im Gas ( $\text{CO}$ )

Eine detaillierte Beschreibung kann z.B. in [49, 53] gefunden werden.

Folglich wurde für die zwei neuen Sensortypen erst das Sensorsignal bestimmt, das in den folgenden Abbildungen 4.2 und 4.3 gezeigt wird.

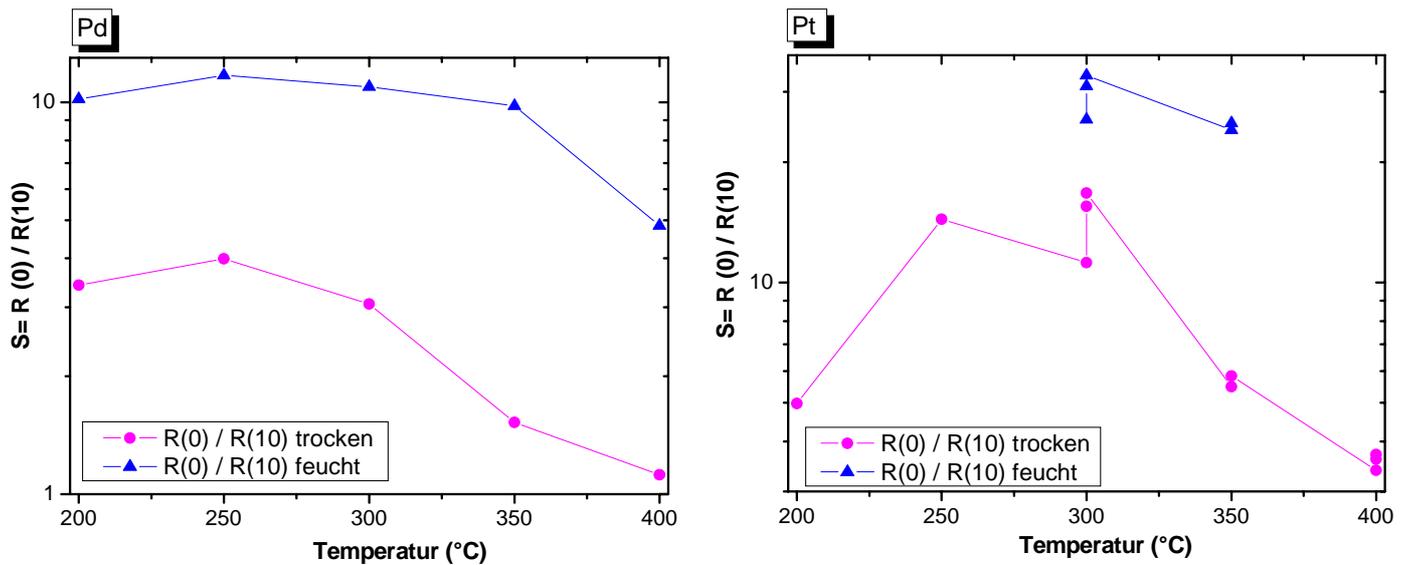


Abbildung 4.2: Das Sensorsignal für den Pd- dotierten Sensor (links) und den Pt- dotierten (rechts) in trockener Umgebung (trocken, Dreiecke) und relativer Feuchte von 50% (feucht, Kreise) bei 10 ppm CO.

Beide Sensoren reagieren auf das CO. Das Sensorsignal des Pd- dotierten nimmt mit der Temperatur, vor allem in trockener Umgebung ab. Das Signal für die Feuchte ist größer als das für die Trockene. Das stimmt mit dem überein, was in [53] für die alten Sensoren bestimmt wurde. Das Sensorsignal für den Pt- dotierten nimmt im Trockenem bis zur Temperatur von 300°C zu und dann ab. Im Fall der Feuchte ist es schwierig einen deutlichen Effekt zu sehen, da nur zwei Messtemperaturen (300°C und 350°C) realisiert werden konnten. Aber das Signal ist deutlich größer als eins, also kann der Sensor für die CO- Detektion eingesetzt werden.

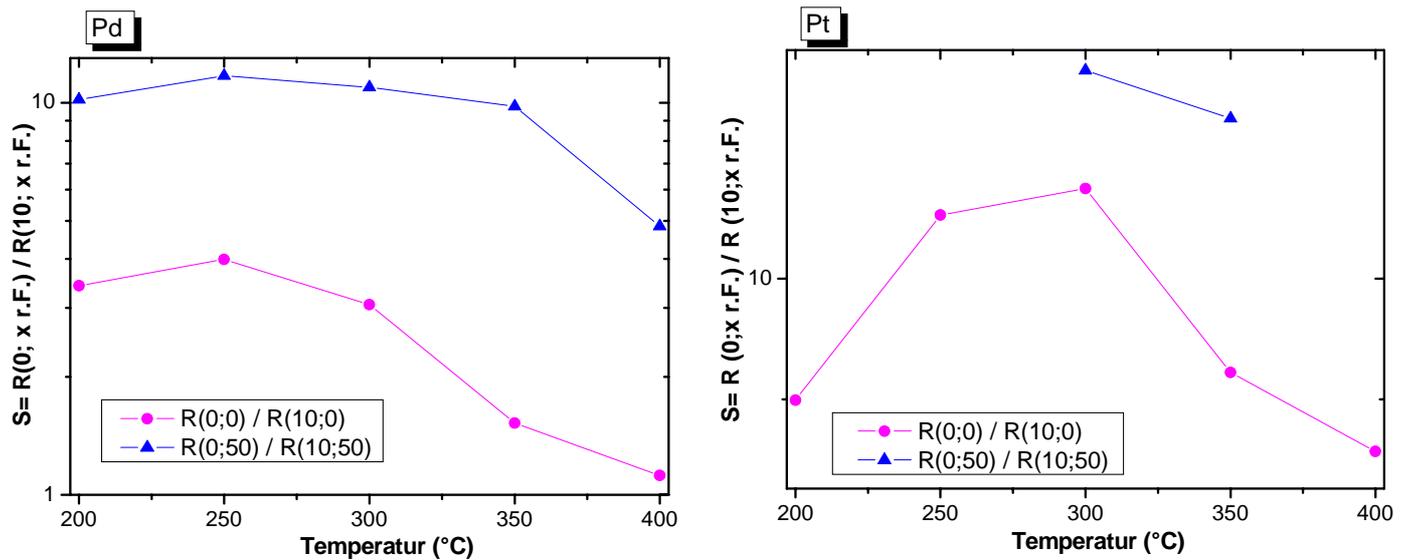


Abbildung 4.3: Das Sensorsignal für den Pd- dotierten Sensor (links) und den Pt- dotierten (rechts) in trockener Umgebung (Kreise) und feuchter (Dreiecke) Umgebung.

Auch für die verschiedenen Feuchten wird in Abbildung 4.3 deutlich, dass die Sensoren für die vorgesehene Detektierung geeignet sind.

## 4.2 Palladium - dotierte Sensoren

Eine Übersicht der für den Pd- dotierten Sensor angenommenen Ersatzschaltkreise für die verschiedenen Versuchsparameter wird in folgender Tabelle wiedergegeben.

Die vollständige Auflistung von Werten mit relativen Fehlern der angepassten Komponenten der Ersatzschaltkreise, die in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind, ist im Anhang (7.1.1.1) zu finden.

| Temperatur (°C) | relative Feuchte (%) | CO (ppm) | Schaltkreis  |
|-----------------|----------------------|----------|--|
| 200             | 0                    | 0 - 100  | (Q [ (R <sub>1</sub> Q <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 15 - 50              | 0        | (Q [R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> Q)])                                  |
|                 | 50                   | 0 - 100  | (Q [R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> Q)])                                  |
| 250             | 0                    | 0 - 100  | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 15 - 50              | 0        | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 50                   | 0        | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 |                      | 1 - 100  | (Q [R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> Q)])                                  |
| 300             | 0                    | 0 - 100  | (Q [ (R <sub>1</sub> Q <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 15 - 50              | 0        | (Q [ (R <sub>1</sub> Q <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 50                   | 0 - 100  | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
| 350             | 0                    | 0 - 100  | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 15 - 50              | 0        | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 50                   | 0 - 100  | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
| 400             | 0                    | 0 - 100  | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 15 - 50              | 0        | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 50                   | 0 - 10   | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |

*Tabelle 4.1: Die angenommenen Ersatzschaltkreise für den Pd- dotierten Sensor. In der Ersatzschaltkreisdarstellung repräsentieren die eckigen Klammern die in Reihe geschalteten Parameter/Glieder und die runden Klammern die Parallelschaltung. Das erste Q im Ersatzschaltkreis ist jeweils die geometrische, nicht-ideale Kapazität.*

#### **4.2.1 Messungen in trockener Luft**

Die experimentell erhaltenen Daten für den Pd- dotierten Sensor in trockener Luft stellen alle typische Halbkreise im Bodediagramm dar (Anhang, 7.1.2.1). Diese Halbkreise können sehr gut für alle Temperaturen, von 200°C bis 400°C, und für alle CO- Konzentrationen, von 0 bis 100 ppm, mit den folgenden Ersatzschaltkreisen angepasst werden.

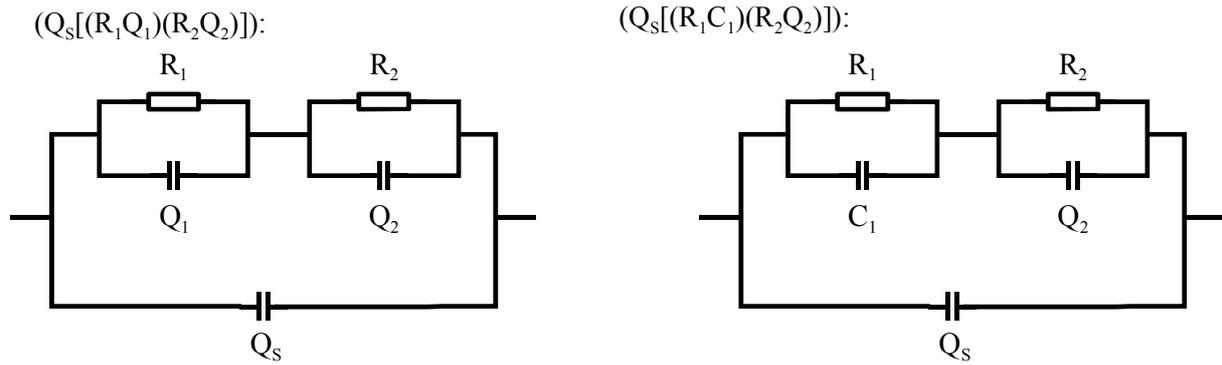


Abbildung 4.4: Die angenommenen Ersatzschaltkreise für die Messungen bei trockener Luft im Temperaturbereich von  $200^{\circ}\text{C}$  bis  $400^{\circ}\text{C}$ . Der linke Ersatzschaltkreis wurde für die Messungen bei  $200^{\circ}$  und  $300^{\circ}\text{C}$  angenommen. Der rechte für die weiteren Temperaturen, d.h.  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$  und  $400^{\circ}\text{C}$ .

Die geometrische Kapazität beträgt  $Q_s = 1,39 \text{ pF}$  und  $n = 0,99$ . Die Werte der zwei Widerstände sind im  $\text{k}\Omega$ -Bereich und beide nehmen mit steigender  $\text{CO}$ -Konzentration ab. Die Kapazität und das CPE-Element ( $n \geq 0,85$ ) sind im  $\text{pF}$ -Bereich und nehmen mit der  $\text{CO}$ -Konzentration zu. Die Kapazität  $Q_1$  geht für höhere Temperaturen in ein  $C_1$  über. Das heißt, dass ein CPE-Element in einen Kondensator übergeht, da bei höheren Temperaturen die Frequenzabhängigkeit der Kapazität nicht mehr zu berücksichtigen ist.

Die Zahlenwerte (Anhang, 7.1.1.1) der zwei Glieder der Ersatzschaltkreise unterscheiden sich um eine bis zwei Potenzen, vor allem die der Kapazitäten.

In den folgenden Abbildungen 4.5 und 4.6 werden die Komponenten der Ersatzschaltkreise bei den verschiedenen Temperaturen des gewählten Temperaturbereichs präsentiert.

Das eine RC-Glied ( $R_1 C/Q_1$ , links in der Abbildung 4.5) zeigt eine deutliche Abnahme des Widerstandes mit der  $\text{CO}$ -Konzentration und eine Zunahme der Kapazität im niederen Temperaturbereich ( $200^{\circ}\text{C}$ - $300^{\circ}\text{C}$ ). Eine genauere Betrachtung des höheren Temperaturbereichs folgt.

Das andere Glied ( $R_2Q_2$ , rechts in Abbildung 4.5) zeigt bei 200°C ein ähnliches Verhalten: eine Abnahme des Widerstandes und Zunahme der Kapazität mit der Gaskonzentration. Für den restlichen Temperaturbereich zeigt nur der Widerstand einen Effekt bei CO-Begasung. Allerdings nimmt dieser Effekt mit der Temperatur ab, d.h. für die höheren Temperaturen (350°C, 400°C) wird auch der Widerstand kaum beeinflusst. Die Kapazität zeigt außer für 200°C keine Abhängigkeit von der CO-Konzentration.

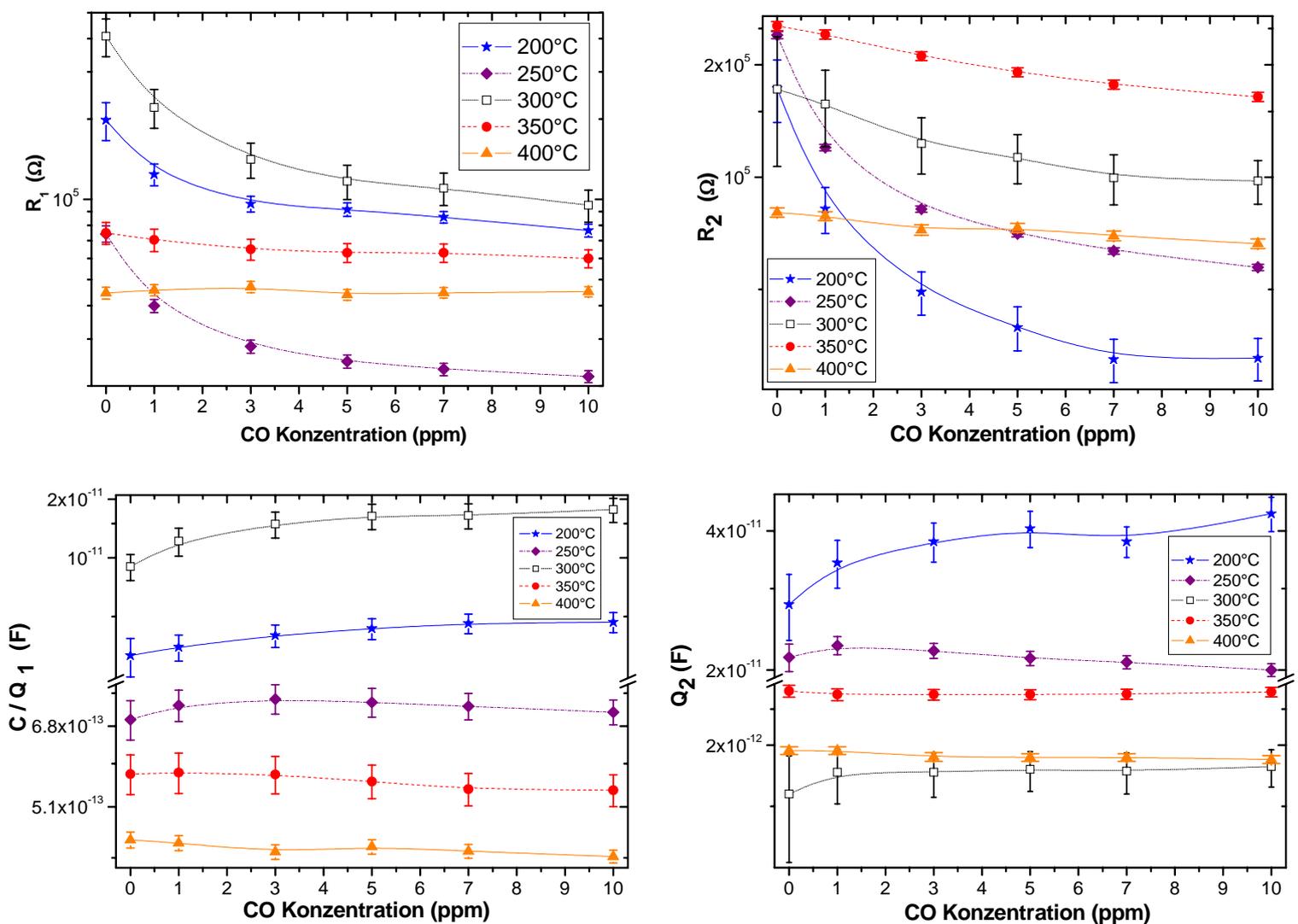


Abbildung 4.5: Hier sind die Elemente der Ersatzschaltkreise von Abbildung 4.4 im gesamten Temperaturbereich (200°C-400°C) graphisch dargestellt. Links ist  $R_1C/Q_1$  und rechts  $R_2Q_2$  abgebildet.

Bei genauerer Betrachtung des höheren Temperaturbereichs, 300°C – 400°C (Abb. 4.6), zeigt das erste Glied,  $R_1 C/Q_1$ , eine deutliche Abnahme des Widerstandes bei 300°C mit der CO-Konzentration und eine Zunahme der Kapazität. Bei 350°C und 400°C ist kaum eine Veränderung mit der Gaskonzentration zu beobachten.

Das andere Glied,  $R_2 Q_2$ , zeigt eine Abnahme des Widerstandes für alle Temperaturen mit steigender CO-Konzentration. Die Kapazitäten allerdings sind unabhängig von der Gaskonzentration.

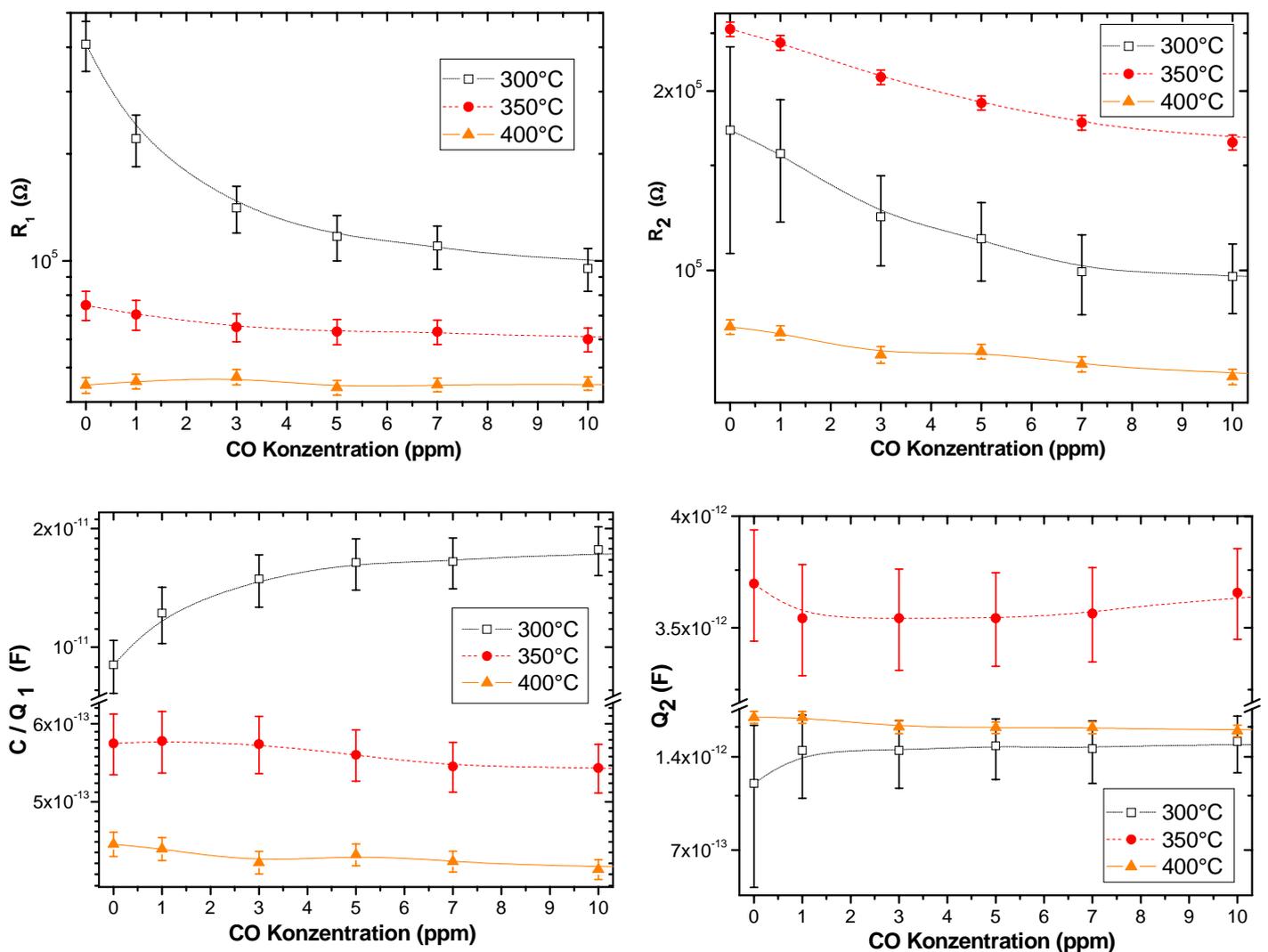


Abbildung 4.6: Hier sind die Elemente der Ersatzschaltkreise von Abbildung 4.4 für 300°C, 350°C und 400°C graphisch dargestellt. Links ist  $R_1 C/Q_1$  und rechts  $R_2 Q_2$  zu sehen.

Das Verhalten des Pd- dotierten Sensors in trockener Luft und in CO lässt sich durch zwei RC- Glieder darstellen. Die Abnahme der Widerstände mit zunehmender CO- Konzentration und die gleichzeitige Zunahme der Kapazitäten kann durch die Betrachtung der Oberflächenreaktionen erklärt werden. Das CO wird an der Kornoberfläche mit den Oberflächensauerstoffspezies reagieren. Dadurch wird es zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Dies bedeutet für das Korn, dass sich die Oberflächenspezies reduzieren und dabei Ladungsträger abgeben. Das resultiert in eine Abnahme der Verarmungsschicht und damit des Dielektrikums des Kondensators. Letzteres führt zur Zunahme der Kapazität laut der Definition der Kapazität in Kapitel 2.2.4.1 Die Zunahme der Ladungsträger im Korn bewirkt auch die Abnahme des Widerstandes.

Für 300°C stellt das erste RC- Glied die Korngrenzen dar und das zweite den Schottky- Kontakt zwischen Elektrode und Schicht. Für die restlichen Temperaturen stellen die zwei Glieder zwei verschiedene Beiträge der Schicht dar. Genauere Zuordnungen sind anhand der Impedanzdaten nicht möglich. Bei einer Dotierung von 2 gew. % ist soviel Palladium vorhanden, dass das SnO<sub>2</sub> inaktiv wird. Um eine vollständige Aufstellung der Oberflächenreaktionen zu erzielen, müssen weitere Untersuchungen mit den komplementären Methoden erfolgen.

#### ***4.2.2 Messungen bei verschiedenen Feuchtegraden***

Die Messkurven des Pd- dotierten Sensors für die verschiedene Feuchten (0, 15, 30 und 50% r. F.) bei den verschiedenen Temperaturen werden im Bodediagramm als Halbkreise dargestellt und sind im Anhang, 7.1.2.2, zu sehen. Die Messungen wurden im Gegensatz zu denen in trockener Luft ohne Analytgas durchgeführt. Die Daten wurden mit folgenden Ersatzschaltkreisen angepasst.

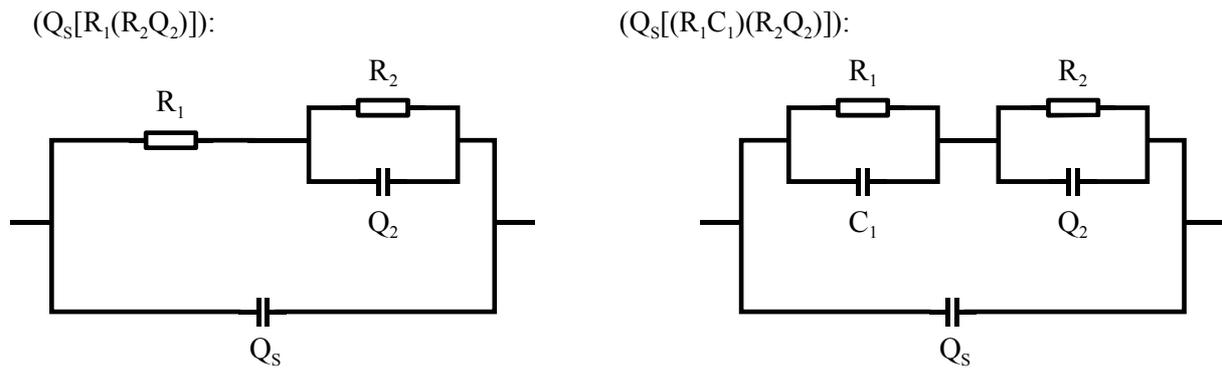


Abbildung 4.7: Die angenommenen Ersatzschaltkreise bei den verschiedenen Feuchtegraden. Der linke Ersatzschaltkreis wurde für die Messungen bei 200°C angepasst. Der rechte für die restlichen Temperaturen (250°, 300°, 350° und 400°C).

Die geometrische Kapazität beträgt  $Q_s = 1,39 \text{ pF}$  und  $n = 0,99$ . Die Werte der zwei Widerstände sind im  $k\Omega$ - Bereich. Die Kapazität und das CPE- Element ( $n \geq 0,85$ ) sind im  $\text{pF}$ - Bereich.

In den folgenden Abbildungen 4.8 und 4.9 werden die Elemente der Ersatzschaltkreise bei höheren Temperaturen (300°C- 400°C) betrachtet.

Das eine RC- Glied ( $R_1 C/Q_1$ , links) zeigt eine sehr gute Korrelation zwischen Widerständen und Kapazitäten mit Zunahme der Feuchtekonzentration. Der Widerstand einer Temperatur nimmt in dem Maße ab, wie die dazugehörige Kapazität zunimmt. Die Zu- bzw. Abnahme der Elemente nimmt mit der Temperatur ab. Das hängt mit dem sogenannten Epsilon- Effekt zusammen, der in Gegenwart der Feuchte zusätzlich zur Bandverbiegung in Erscheinung tritt.

In Kapitel 2.1.1.2 wurde gezeigt, dass folgende Beziehungen für die Kapazität  $C$  und den Widerstand  $R$  gelten:

$$C = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{V_s}} \quad , \quad R = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{e V_s}{k T}\right)$$

Die Kapazität hängt sowohl von der Bandverbiegung  $V_s$  als auch von der Dielektrizitätszahl  $\varepsilon$  ab- im Gegensatz zum Widerstand, der nur von der Bandverbiegung beeinflusst wird. Durch

die Feuchte nimmt die Dielektrizitätszahl zu und die Bandverbiegung ab. Beides führt zur Zunahme der Kapazität, da diese proportional bzw. umgekehrt proportional zu  $\epsilon$  und  $V_S$  ist.

Diese deutliche Zunahme der Kapazität ist auch in den experimentellen Daten zu sehen.

Bei höheren Temperaturen sieht man dass der Epsilon- Effekt langsam abnimmt. Wie IR-Messungen gezeigt haben, werden die Hydroxylgruppen bei höheren Temperaturen desorbiert, womit ihr Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante abnimmt.

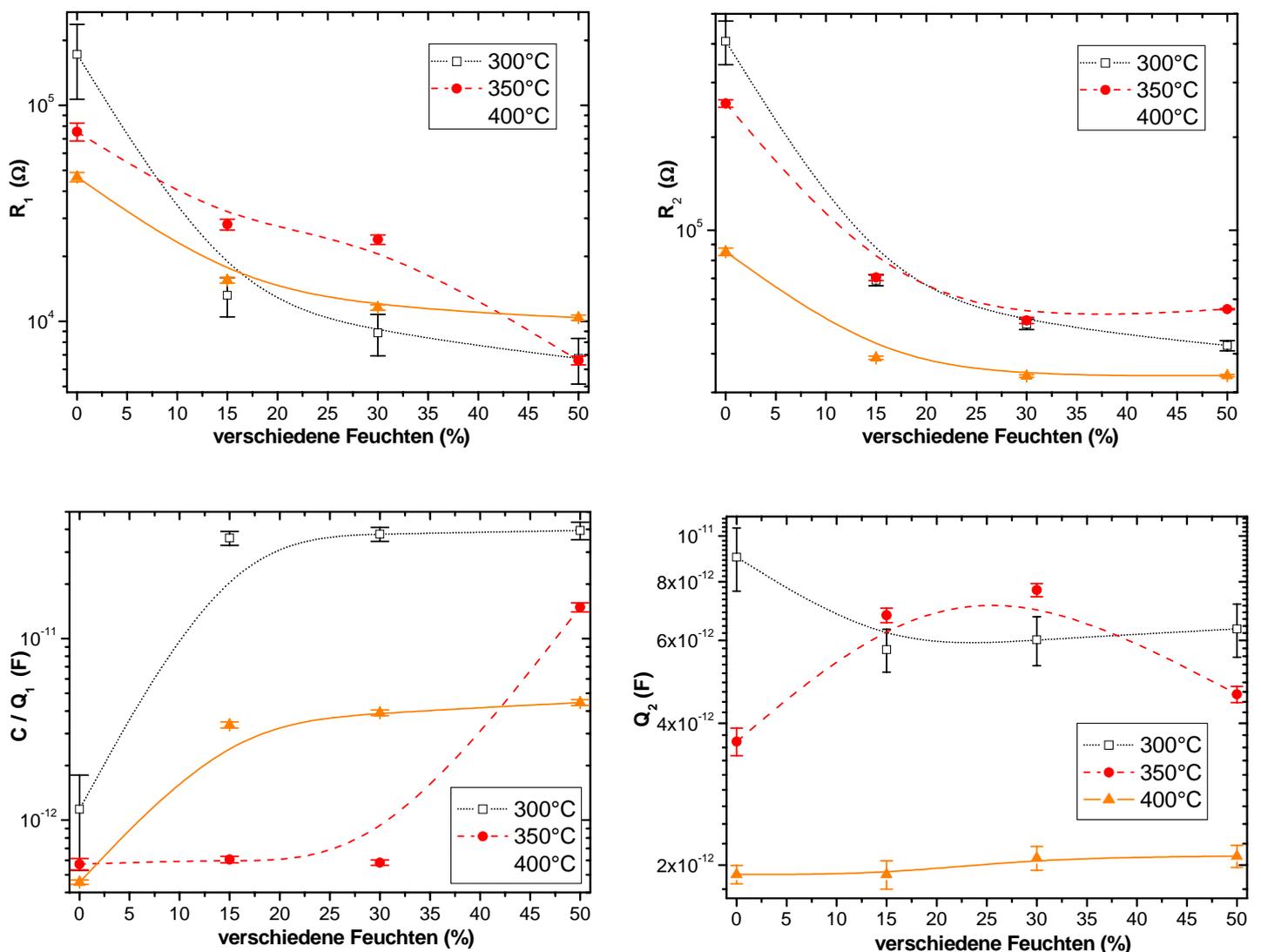


Abbildung 4.8: Die Elemente der in Abbildung 4.7 angenommenen Ersatzschaltkreise bei den verschiedenen Feuchtgraden. Links ist das eine RC- Glied zu sehen,  $R_1 C/Q_1$ , und rechts  $R_2 Q_2$ .

---

Das andere RC- Glied ( $R_2Q_2$ , rechts) zeigt keine Korrelation zwischen seinen Komponenten. Der Widerstand nimmt mit der relativen Feuchte ab. Die Kapazität zeigt keine Veränderungen mit der Feuchtezunahme.

Bei Betrachtung des gesamten Temperaturbereichs in folgender Abbildung 4.9, ändert sich der Sachverhalt nicht. Das  $R_1 C/Q_1$ - Glied (links) bleibt in guter Korrelation: Während der Widerstand mit der Feuchte abnimmt, nimmt die Kapazität zu oder bleibt unverändert, wie bei 250°C. Auf dem ersten Blick scheint die Kapazität für 250°C abzunehmen. Bei dieser „Abnahme“ aber ist zu beachten, dass es sich um den Übergang von trockener zu feuchter Luft handelt. Da bei den verschiedenen relativen Feuchten die Kapazität unverändert bleibt, können die Messungen mit und ohne Feuchte nicht direkt korreliert werden.

Das  $R_2Q_2$  Glied (rechts) zeigt eine Abnahme der Widerstände, die Kapazitäten bleiben bis auf die Zunahme bei 250°C mit der Feuchte unverändert.

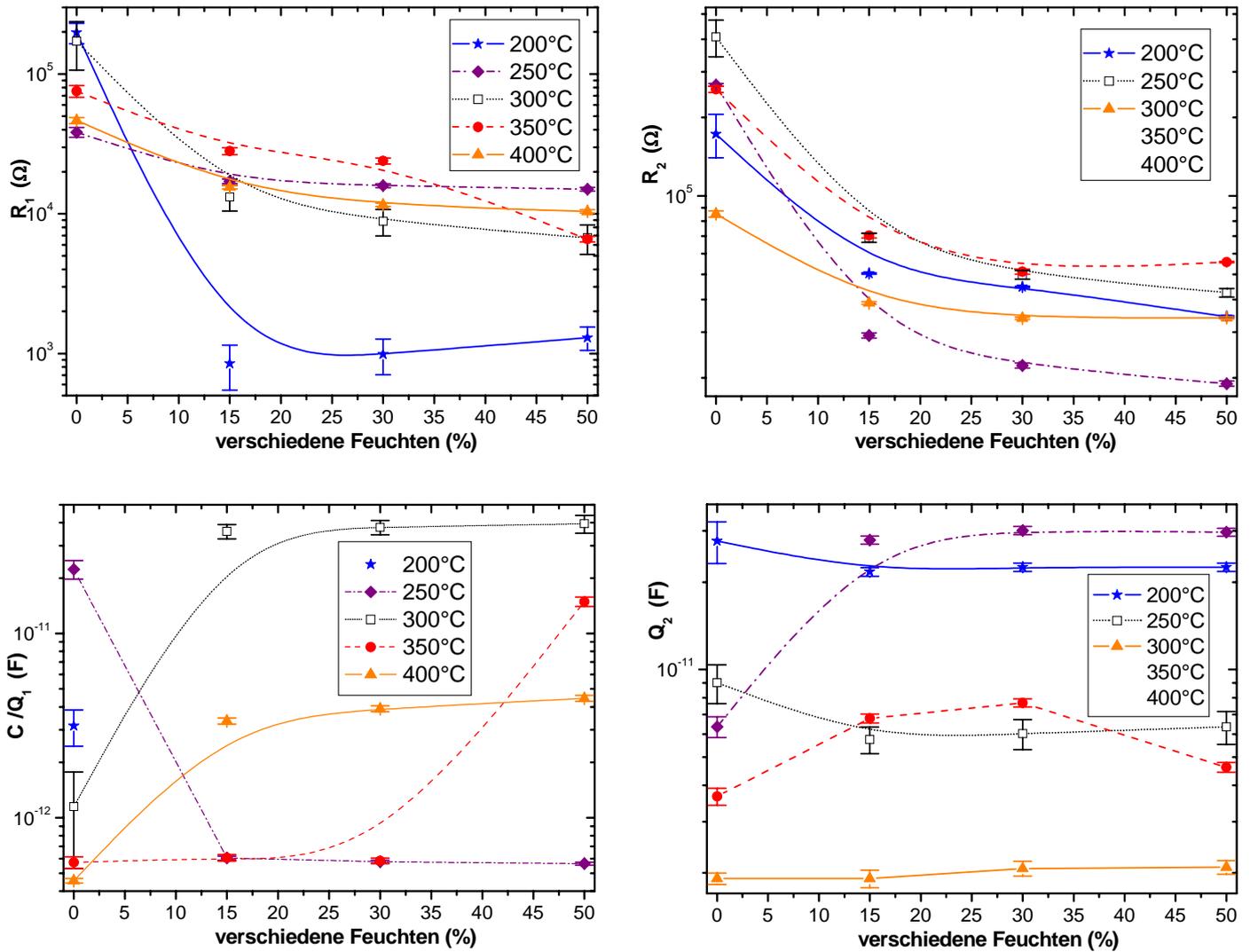


Abbildung 4.9: Der Widerstand  $R_1$  und die Kapazität  $C/Q_1$  der Ersatzschaltkreise aus Abbildung 4.7. Das  $C_1$  ist ein  $Q_1$  für 0ppm CO bei 200°C.

Die Messungen des Pd- dotierten Sensors wurden bei verschiedenen Feuchten durch einen Ersatzschaltkreis dargestellt, der zwei parallele RC- Glieder beinhaltet. Bei 200°C geht die eine Kapazität beim Übergang von der trockenen Luft zu 15% r. F. verloren. Das kann dadurch erklärt werden, dass in der Feuchte die vorhandenen reaktiven Hydroxylgruppen berücksichtigt werden müssen. Bei 200°C sind weniger Oberflächensauerstoffspezies als bei höheren Temperaturen adsorbiert (Kap. 2.1.3.1). Die Dissoziationsenergie von Wasser (H-OH) ist geringer als die vom molekularen Sauerstoff (O-O) [101]. Das bedeutet, dass die Hydroxylionen bei den niedrigeren Temperaturen die Adsorptionsplätze besetzen. Bei der Adsorption von  $\text{OH}^-$

an die Kornoberfläche wird ein Ladungsträger an das Kornvolumen abgegeben. Dabei verringert sich die Tiefe der Verarmungsrandschicht. Das hat zur Folge, dass die Kapazität der Korngrenzen zunimmt. Da mehr Ladungsträger im Volumen vorhanden sind, nimmt der Widerstand ab. Die Abnahme der Verarmungsrandschicht bedeutet die Zunahme des Volumens. Die Oberflächenreaktionen haben somit einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Volumen. Das bedeutet, dass der Widerstand, der das Kornvolumen darstellt, kaum verändert wird. Beim zweiten Ersatzschaltkreis können die zwei RC- Glieder verschiedenen Beiträgen zugeordnet werden. Das Glied, das durch die Feuchte beeinflusst wird, stellt die Korngrenzen dar und das zweite den Schottky- Kontakt zwischen Elektrode und Schicht.

### ***4.3 Platin- dotierte Sensoren***

Die Messungen des Pt- dotierten Sensors ergaben für 200°C und 250°C einen zu kleinen Teil der Halbkreise wieder, um eine aussagekräftige Anpassung und Interpretation zu erzielen.

Für die restlichen Temperaturen ist in folgender Tabelle eine Übersicht der für den Pt- dotierten Sensor angenommenen Ersatzschaltkreise für die verschiedenen Versuchsparameter wiedergegeben.

| Temperatur (°C) | relative Feuchte (%) | CO (ppm) | Schaltkreis  |
|-----------------|----------------------|----------|--|
| 300             | 0                    | 0        | (Q [ (R <sub>1</sub> Q <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 |                      | 1 - 100  | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 15 - 50              | 0        | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 |                      | 50       | (Q [ R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ])                  |
|                 |                      | 0 & 50   | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
| 350             | 0                    | 0        | (Q [ (R <sub>1</sub> Q <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 |                      | 1 - 100  | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 15 - 50              | 0        | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 |                      | 50       | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
| 400             | 0                    | 0 - 100  | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 | 15 - 50              | 0        | (Q [ (R <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )(R <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> ) ]) |
|                 |                      | 50       | 0 - 10   |

*Tabelle 4.2: Übersicht der angenommenen Ersatzschaltkreise für den Pt- dotierten Sensor. In der Darstellung der Ersatzschaltkreise repräsentieren die eckigen Klammern die in Reihe geschalteten Parameter und die Runden die der Parallelschaltung. Das erste Q im Ersatzschaltkreis stellt jeweils die geometrische, nicht-ideale Kapazität dar.*

Die vollständige Auflistung der Werte und relativen Fehler der angepassten Komponenten der Ersatzschaltkreise aus Tabelle 4.2 ist auch im Anhang, 7.2.1, zu finden.

#### **4.3.1 Messungen in trockener Luft**

Die experimentell erhaltenen Messdaten des Pt- dotierten Sensors in trockener Luft stellen ab 300°C alle Halbkreise im Bodediagramm dar (Anhang, 7.2.2.1). Diese konnten für die CO-Konzentrationen von 0-10 ppm gut mit folgenden Ersatzschaltkreisen angepasst werden.

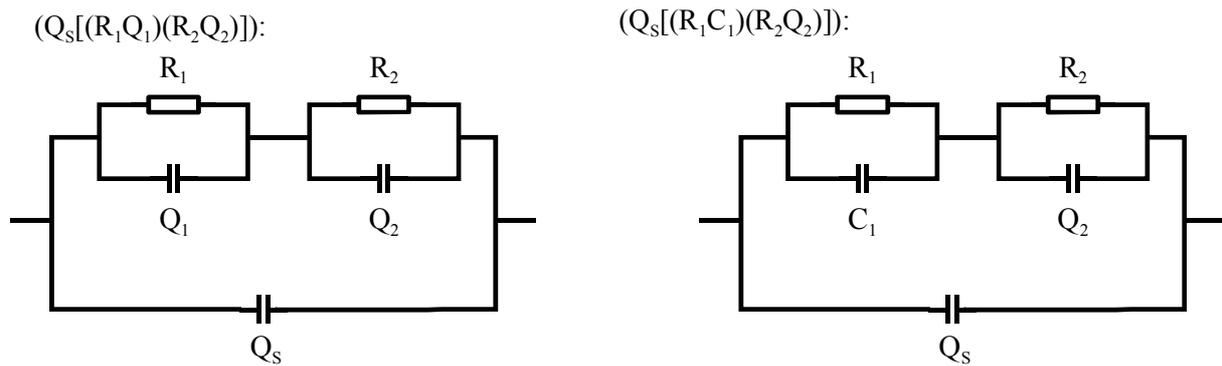


Abbildung 4.10: Die angenommenen Ersatzschaltkreise für die Messungen in trockener Luft im Temperaturbereich von  $300^{\circ}\text{C}$  bis  $400^{\circ}\text{C}$ . Der Ersatzschaltkreis links in der Abbildung wurde für die Anpassung der Messungen bei  $350^{\circ}\text{C}$  und für  $0\text{ppm CO}$  bei  $300^{\circ}\text{C}$  benutzt. Der rechte Schaltkreis wurde für die Messungen bei  $400^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$  benutzt.

Die geometrische Kapazität beträgt  $Q_s = 1,39\text{ pF}$  mit  $n = 0,99$ . Die Werte der zwei Widerstände sind im  $\text{k}\Omega$ - Bereich und beide nehmen mit steigender  $\text{CO}$ - Konzentration ab. Die Kapazitäten und die CPE- Elemente ( $n \geq 0,85$ ) sind im  $\text{pF}$ - Bereich und nehmen mit der  $\text{CO}$ - Konzentration zu.

Die Komponenten des Ersatzschaltkreises werden in folgender Abbildung 4.11 gezeigt. Man kann sehr gut erkennen, dass das eine RC- Glied ( $R_2 Q_2$ , rechts) der Theorie sehr gut folgt: Während die Widerstände mit der  $\text{CO}$ - Konzentration abnehmen, nehmen die Kapazitäten zu. Die Komponenten sind sehr gut miteinander korreliert, der Widerstand nimmt in dem Maße zu wie die zugehörige Kapazität abnimmt.

Das andere Glied ( $R_1 C/Q_1$ , links) zeigt ein ähnliches Verhalten für  $350^{\circ}\text{C}$ . Bei  $300^{\circ}\text{C}$  nimmt der Widerstand ab und auf den ersten Blick auch die Kapazität. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass dies beim Wechsel von 0 auf  $1\text{ppm CO}$  der Fall ist. Bei den verschiedenen  $\text{CO}$ - Konzentrationen ist dagegen kaum noch ein Effekt zu sehen. Das würde bedeuten, dass die Messungen mit und ohne  $\text{CO}$  nicht direkt korreliert werden können. Bei  $400^{\circ}\text{C}$  ist weder für den Widerstand noch für die Kapazität eine Änderung mit der  $\text{CO}$ - Konzentration zu sehen.

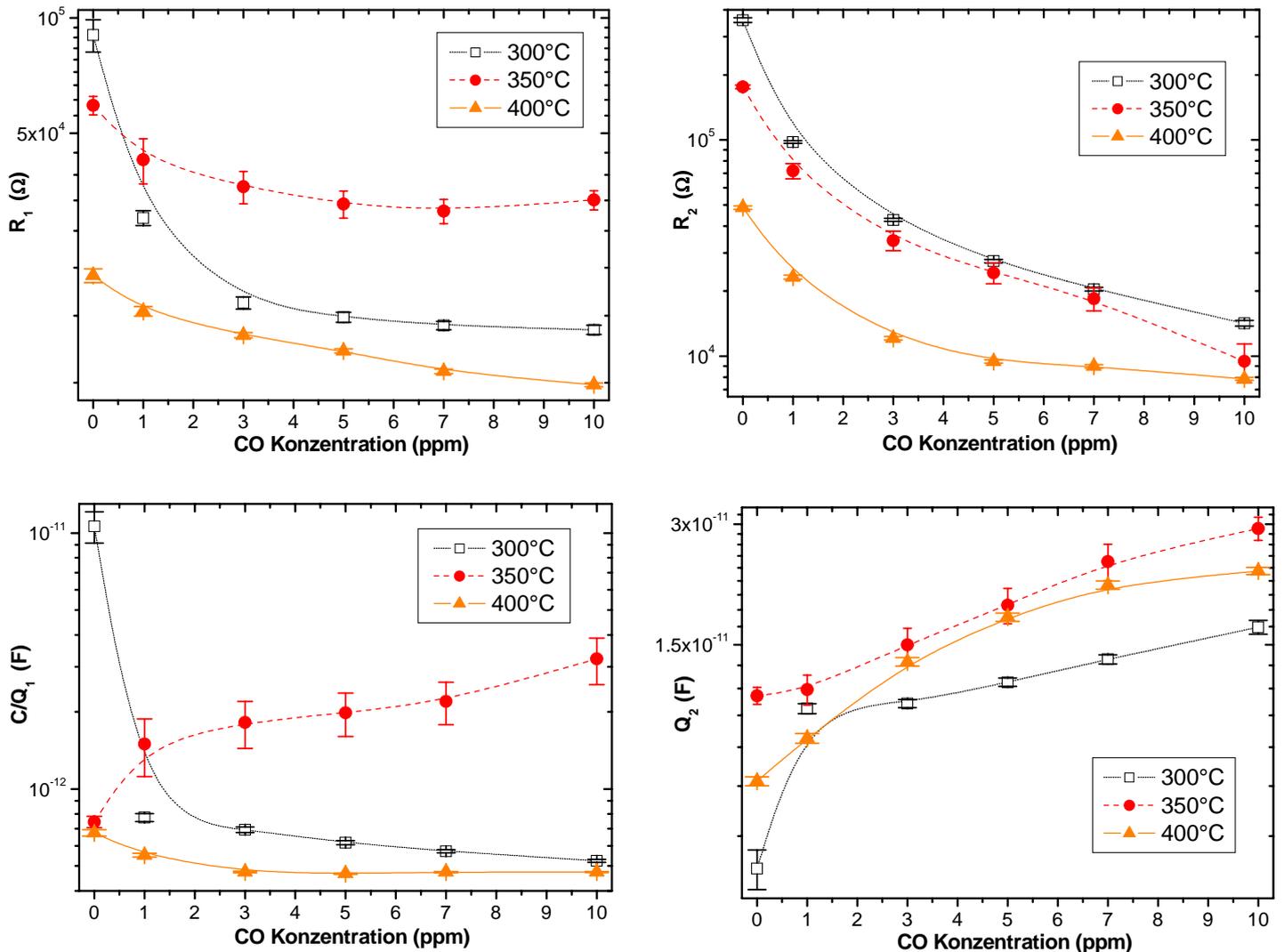


Abbildung 4.11: Die zwei RC-Glieder des Ersatzschaltkreises von Abbildung 4.10.

Die Abnahme der Widerstände mit zunehmender CO-Konzentration und die gleichzeitige Zunahme der Kapazitäten kann durch die Betrachtung der Oberflächenreaktionen erklärt werden. Das CO wird an der Kornoberfläche oxidiert und die Oberflächensauerstoffspezies reduziert. Dabei werden Ladungsträger an das Kornvolumen abgegeben, die den Volumenwiderstand herabsetzen. Das bringt eine Abnahme der Tiefe der Verarmungsrandschicht, und damit des Dielektrikums. Abnahme des Abstandes der Platten eines Kondensators (der durch das Dielektrikum gegeben ist), bedeutet eine Zunahme der Kapazität.

Das Verhalten der zwei RC-Glieder deutet darauf hin, dass das eine Glied,  $(RQ)_2$ , die Korngrenzen darstellt. Das andere Glied,  $(RC/Q)_1$ , stellt einen anderen Beitrag dar. Bei 400°C

könnte es mit dem Korn-Elektroden-Kontakt in Verbindung gebracht werden. Weitergehender Aussagen können gemacht werden, nachdem der Sensor mit den zur Impedanzspektroskopie komplementären Methoden untersucht worden ist.

#### 4.3.2 Messungen bei verschiedenen Feuchtegraden

Die Messungen des Pt- dotierten Sensor für verschiedene Feuchtegrade bei den verschiedenen Temperaturen stellen im Bodediagramm alle Halbkreise dar (Anhang, 7.2.2.2). Sie konnten alle mit dem folgenden Ersatzschaltkreis angepasst werden.

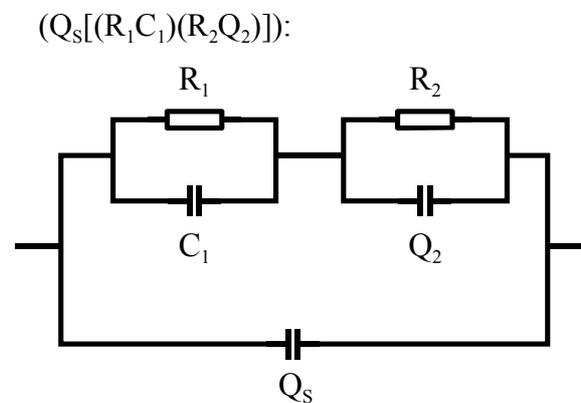


Abbildung 4.12: Der für die Messungen bei verschiedenen Feuchten angenommene Ersatzschaltkreis.

Die geometrische Kapazität beträgt  $Q_s = 1,39 \text{ pF}$  und  $n = 0,99$ . Die Werte der zwei Widerstände sind im  $\text{k}\Omega$ - Bereich. Die Kapazitäten und die CPE- Elemente ( $n \geq 0,85$ ) sind im  $\text{pF}$ - Bereich.

Das Verhalten der Komponenten des Ersatzschaltkreises wird in der folgenden Abbildung 4.13 gezeigt. Die Widerstände nehmen alle mit der Feuchte- Konzentration ab und die Kapazitäten zu. Für die einzelnen Temperaturen ist auch hier (wie im Fall der trockenen Luft) eine sehr gute Korrelation zwischen den Widerständen und den dazugehörigen Kapazitäten erkennbar.

Bei 300°C sind die Effekte am größten, vor allem bei der Kapazität. Die Kapazität hängt im Gegensatz zum Widerstand bei Anwesenheit von Feuchte nicht nur von der Bandverbiegung ab, sondern auch von der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$ , wie in Kapitel 2.1.1.2 gezeigt.

$$C = const \cdot \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0}{V_s}} \quad , \quad R = const \cdot \exp\left(\frac{eV_s}{kT}\right)$$

Durch die Feuchte nimmt die Dielektrizitätszahl zu und die Bandverbiegung ab. Beides führt zur Zunahme der Kapazität, da diese proportional bzw. umgekehrt proportional zu  $\epsilon$  und  $V_s$  ist. Diese deutliche Zunahme der Kapazität ist auch in den experimentellen Daten zu sehen. IR-Messungen haben gezeigt, dass die Hydroxylgruppen bei höheren Temperaturen desorbiert werden. Das führt dazu, dass bei höheren Temperaturen der Epsilon-Effekt langsam abnimmt. Ein Sachverhalt den die experimentellen Daten bestätigen.

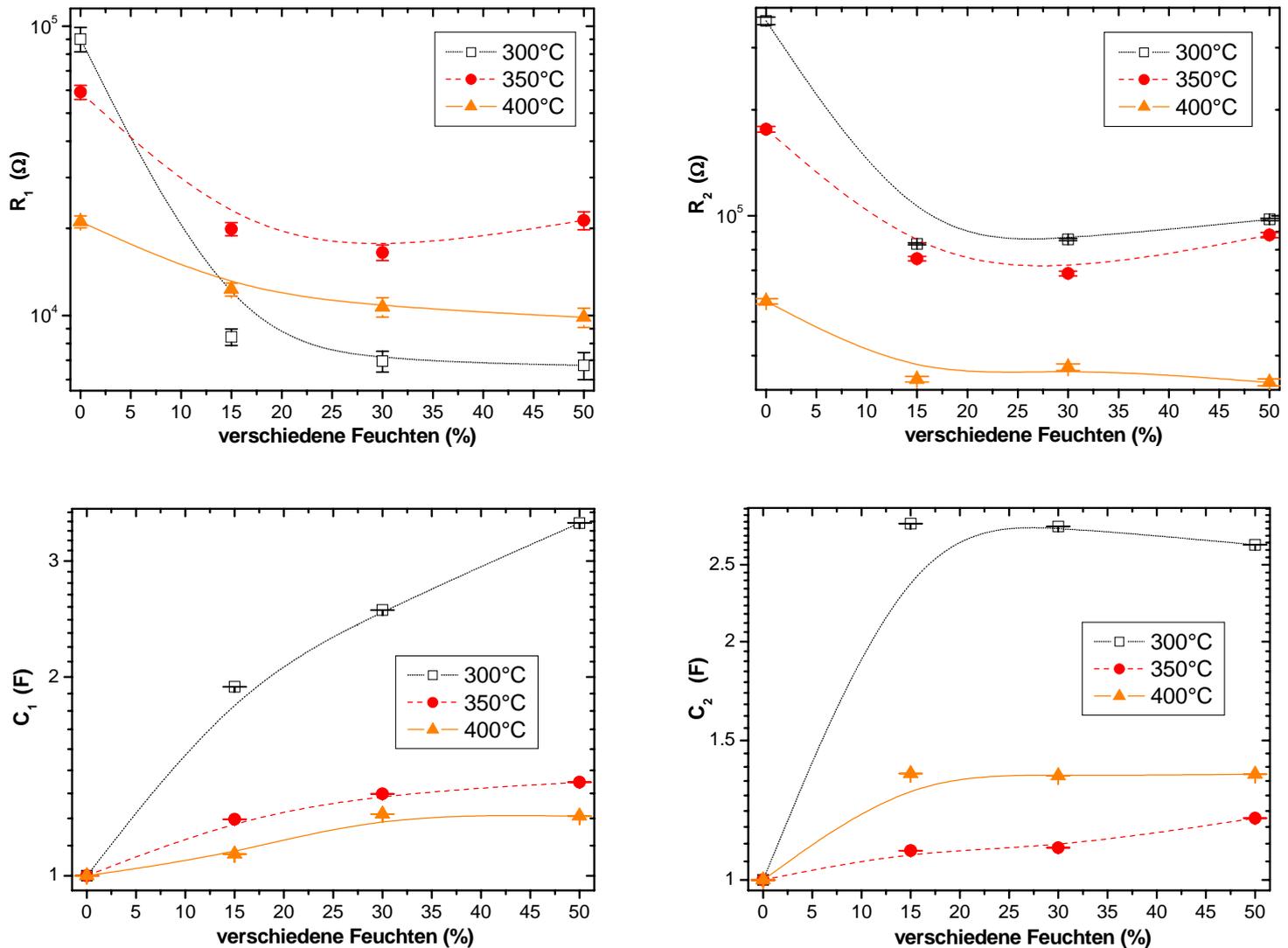


Abbildung 4.13: Die Komponenten des Ersatzschaltkreises von Abbildung 4.12.

Der Pt- dotierte Sensor wird bei verschiedenen Feuchtgraden durch einen Ersatzschaltkreis mit zwei parallelen RC- Gliedern dargestellt. Die Widerstände nehmen mit steigender Feuchte ab und die Kapazitäten zu. Beide RC- Glieder zeigen bei niedrigen Temperaturen den Einfluss sowohl der Bandverbiegung ( $V_S$ ) als auch der absoluten Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ ). Dieser Feuchteinfluss nimmt mit der Temperatur ab. Weiterhin ist durch die Impedanzmessungen zu sehen, dass beide RC- Glieder für verschiedene Beiträge in der Schicht stehen.

#### **4.4 Vergleich der zwei Dotierungen**

Der Pd- dotierte Sensor konnte sowohl in trockener Luft, als auch bei verschiedenen Feuchtegraden im ganzen Temperaturbereich (200°C - 400°C) angepasst werden, der Pt- dotierte im Bereich von 300°C bis 400°C.

In trockener Umgebungsluft wurden die Daten beider Sensortypen mit den gleichen Ersatzschaltkreisen angepasst. Diese bestehen aus zwei in Reihe geschalteten, parallelen RC- Elementen. Die Parameter sind in der gleichen Größenordnung. Für beide Dotierungen gibt es eine Temperatur (Pd: 300°C; Pt: 400°C), für die das Verhalten der jeweiligen RC- Glieder gut untereinander korreliert werden kann. D.h. beide besitzen je ein aktives und ein inaktives Element. So nimmt für das aktive Element der Widerstand mit der CO- Konzentration in dem Maße ab, wie die Kapazität zunimmt. Das inaktive Element zeigt für den Widerstand zwar eine geringe Abnahme mit der Zunahme der Gaskonzentration, aber für die Kapazität keinen Effekt. Das aktive Element kann dem Beitrag der Korngrenzen zugeordnet werden, das inaktive den Schottky- Kontakt zwischen Elektroden und Schicht. Für die weiteren Betriebstemperaturen stellen die zwei RC- Glieder verschiedene Beiträge der Schicht dar.

Bei den unterschiedlichen Feuchten besitzen die beiden Sensortypen den gleichen Ersatzschaltkreis für den Temperaturbereich von 300°C bis 400°C. Dieser besteht aus zwei in Reihe geschalteten, parallelen RC- Glieder, wie auch in trockener Umgebungsluft. Die Komponenten zeigen für beide Sensorarten bei niedrigen Temperaturen, sowohl den Einfluss der Bandverbiegung ( $V_S$ ), als auch der Änderung der relativen Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ ). Bei dem Pt- dotierten Sensor verhalten sich die zwei parallelen RC- Glieder ähnlich: Während die Widerstände mit der relativen Feuchte abnehmen, nehmen die Kapazitäten zu. Die Parameter sind jeweils korreliert, der eine nimmt in dem Maße ab wie der andere zunimmt. Die zwei RC- Elemente stehen für verschiedenen Beiträge in der Schicht. Beim Pd- dotierten Sensor verhalten sich die zwei RC- Paare sehr unterschiedlich. Das eine Paar ist unabhängig von der Feuchte, dabei zeigen, sowohl der Widerstand, als auch die Kapazität kaum Veränderungen.

---

Das andere Paar verhält sich ähnlich wie die zwei RC- Glieder des Pt- dotierten Sensors. Der Widerstand nimmt unter Zunahme der Feuchte in dem Maße ab, wie die Kapazität zunimmt. Der Effekt ist bei 300°C am größten. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass das von der Feuchte unabhängige RC- Glied einem Beitrag der Schicht und das abhängige RC- Glied den Korngrenzen zugeordnet werden kann.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Sensortypen, die nach der neuen Methode der Gel- Imprägnierung hergestellt worden sind, konnten mittels der Impedanzspektroskopie erfolgreich untersucht werden. Diese neuen, geldotierten Sensoren sind vergleichbar zu den pulverditierten. Zusätzlich konnte das existierende Modell zur Interpretation der Messdaten angewandt werden. Durch die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> an der SnO<sub>2</sub>- Kornoberfläche kommt es zum Ladungstransfer von der Oberfläche zum Kornvolumen. Dadurch resultieren sowohl eine Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit als auch die Verringerung des Widerstandes. Diese Abnahme des Widerstandes hat wiederum eine Abnahme der Bandverbiegung zur Folge. Im Ersatzschaltkreis ist dieser Sachverhalt durch die Abnahme des Widerstandes (R) und die Zunahme der Kapazität (C) wiedergegeben. Die Messungen der geldotierten Sensortypen wurden mit den *Pd- dotierten* begonnen, um sie mit den pulverditierten zu vergleichen. So lässt sich in trockener Luft das Verhalten des Sensor durch einen Ersatzschaltkreis mit zwei in Reihe geschalteten parallelen RC- Gliedern anpassen. Die zwei RC- Elemente können für die Betriebstemperatur von 300°C jeweils den Beiträgen der Korngrenzen und dem Schottky- Kontakt zwischen Elektrode und Schicht zugeordnet werden. Das CO- Gas reagiert mit den Oberflächensauerstoffspezies. Dabei wird das CO oxidiert und die Oberfläche reduziert, d.h. Ladungsträger werden an das SnO<sub>2</sub>- Korn abgegeben. Das Resultat ist eine Abnahme der Verarmungsrandschicht und damit des Dielektrikums des Kondensators. Letzteres führt zur Zunahme der Kapazität. Die Zunahme der Ladungsträger im Korn bewirkt eine Abnahme des Widerstandes. Zusammenfassend, nimmt der Widerstand mit steigender CO- Konzentration ab und die Kapazität zu. Für die weiteren Betriebstemperaturen ( 200°C, 250°C, 350°C und 400°C ) stehen die zwei RC- Glieder für verschiedene Beiträge der Schicht. Um diese Beiträge genau aufzuklären sind Austrittsarbeitsmessungen und weitere spektroskopische Untersuchungen notwendig.

Die Daten bei unterschiedlichen Feuchtegraden werden durch einen Ersatzschaltkreis dargestellt, der zwei in Reihe geschaltete, parallele RC- Glieder beinhaltet. Diese zwei RC- Elemente können verschiedenen Beiträgen der Schicht zugeordnet werden. Aus den Impedanzdaten können diese Beiträge der Schicht nicht eindeutig festgestellt werden. Dazu sind weitere Messungen und Untersuchungen notwendig. Hervorzuheben ist dennoch das Verhalten bei 200°C. Hier geht im Übergang von trockener Luft zu 15% r. F. die eine C- Komponente des einen RC- Gliedes verloren. Das kann durch die Adsorption des Wassers an die Kornoberfläche erklärt werden. Bei der Adsorption von OH<sup>-</sup> werden Ladungsträger an das Kornvolumen abgegeben, was eine Zunahme an Ladungsträgern bedeutet. So wird, wie im Fall der trockenen Luft, der Widerstand ab- und die Kapazität zunehmen. Das RC- Glied, das durch die Feuchte beeinflusst wird, stellt die Korngrenzen dar. Das andere, das sich unabhängig von der Feuchte verhält, steht für den Schottky- Kontakt zwischen Elektrode und Schicht.

Die Impedanzdaten für den *Pt- dotierten* Sensor ergaben im Gegensatz zu dem *Pd- dotierten*, keine auswertbaren Messungen für 200°C und 250°C. Die Betriebstemperatur ist zu gering. Aus diesem Grund wurden die Daten im Temperaturbereich von 300°C bis 400°C angepasst. In trockener Luft lässt sich das Verhalten des Sensors (wie beim Pd) mit einem Ersatzschaltkreis bestehend aus zwei in Reihe geschalteten, parallelen RC- Gliedern anpassen. Für die Daten bei 400°C können diese zwei RC- Elemente jeweils den Beiträgen der Korngrenzen und dem Schottky- Kontakt zwischen Elektrode und Schicht zugeordnet werden. Das beaufschlagte CO- Gas reagiert mit den Oberflächensauerstoffspezies, wobei es oxidiert und die Oberfläche reduziert wird. D.h. Ladungsträger werden an das SnO<sub>2</sub>- Korn abgegeben. Demzufolge nehmen mit steigender CO- Konzentration der Widerstand ab und die Kapazität zu. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass das eine RC- Glied für den Beitrag der Korngrenzen steht und das zweite für einen anderen Beitrag der Schicht.

Die Impedanz der Schicht konnte bei verschiedenen Feuchtegraden durch einen Ersatzschaltkreis angepasst werden, der aus zwei in Reihe geschalteten, parallelen Kombinationen aus

einem Widerstand und einem Kondensator besteht. Die Widerstände nehmen mit steigender Feuchte ab und die Kapazitäten zu. Das kann mit der Adsorption des Wassers und den daraus vorhandenen aktiven Hydroxylgruppen an die Kornoberfläche erklärt werden. Bei der  $\text{OH}^-$ -Adsorption werden Ladungsträger an das Kornvolumen abgegeben. Diese Zunahme der Ladungsträger im Volumen bedeutet zum einen die Abnahme des Widerstandes und zum anderen die Verringerung der Tiefe der Verarmungsrandschicht. Da die Verarmungsrandschicht das Dielektrikum des Kondensators darstellt, wird die Abnahme dieser die Zunahme der Kapazität des Kondensators zur Folge haben. Durch die Impedanzmessungen wird belegt, dass beide RC- Glieder für verschiedene Beiträge der Schicht stehen.

*Beide Sensortypen* zeigen bei verschiedenen Feuchten den Einfluss, sowohl der Bandverbiegung ( $V_s$ ), als auch der relativen Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r$ ), dem sogenannten Epsilon-Effekt, auf die Elemente der Ersatzschaltkreise. Bei höheren Temperaturen nimmt der Epsilon-Effekt langsam ab, da die Hydroxylgruppen desorbiert werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Feststellung, ob die Sensortypen, die nach der neuen Methode der Gel- Imprägnierung hergestellt worden sind, sich ähnlich zu den schon ausgiebig untersuchten pulverdottierten verhalten. Dies konnte erfolgreich gezeigt werden. Nun können die apparativ aufwendigeren und zeitintensiveren Untersuchungen, wie Gleichstrom-, Kelvin-, Umsatz- und IR- Messungen, folgen. Das mechanistische Verhalten der geldottierten Sensoren kann dann genauer aufgeklärt und ein vollständiges Modell der Oberflächenreaktionen aufgestellt werden.

## 6 Literatur

- [1] W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (eds), *Sensors, a comprehensive survey, Vol. 2 and 3 – chemical and biochemical sensors*, Verlag Chemie VCH, Weinheim (1991, 1992)
- [2] J. Mitrovics, H. Ulmer, U. Weimar, W. Göpel, *Modular Sensor Systems for Gas Sensing and Odor Monitoring: The MOSES Concept*, ACC. Chem. Res. (1998) 31 307-315
- [3] K. Ihokura, J. Watson, *The stannic oxide gas sensor – principles and applications*, CRS Press, Boca Raton, FL, 1994
- [4] G. Sberveglieri (ed.), *Gas Sensors – principles, operation and developments*, Kluwer, Dordrecht, 1992
- [5] P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, *Techniques and mechanisms in gas sensing*, Adam Hilger, Bristol, 1991
- [6] W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (eds.), *Sensors- a comprehensive survey, chemicals and biochemical sensors, Vol. 2, parts I and II*, VCH Weinheim, 1991
- [7] N. Yamazoe (ed.), *Chemical sensor technology, Vol. 3*, Kodansha Ltd., Tokyo, 1991
- [8] <http://www.capture.co.uk>
- [9] <http://www.figarosensor.com>
- [10] <http://www.fisinc.co.jp>
- [11] <http://www.microsens.ch>
- [12] <http://www.microchemical.com>
- [13] <http://www.th-online.de/firmen/ust/webpages/gas/html>
- [14] J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, W. Göpel, *Influence of water vapour on nanocrystalline SnO<sub>2</sub> to monitor CO and CH<sub>4</sub>*, Conf. Proc.Eurosenors XI, Warschau (P), ISBN 83-908335-0-6 (9/1997) 1177-1180

- 
- [15] A. Cabot, *Influence of Catalytic Additives on Metal Oxide Nanoparticles for Gas Sensing Applications*, Dissertation, Universitat de Barcelona (2004)
- [16] J. Kappler, *Herstellung von Halbleitersensoren durch Sol-Gel Technologie auf Dickschichtbasis*, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1997)
- [16] W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig 1994
- [17] W. Göpel, *Future trends in Development of gas sensors*, Kluwer Academic Press, Dordrecht NL, (1992)
- [18] K. Ihokura, J. Watson, *The Stannic Oxide Gas Sensor*, 1<sup>st</sup> edn. Boca Raton: CRC Press (1994)
- [19] W.H. Baur, A.A. Khan, *Rutile-Type Compounds. IV. SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> and a Comparison with other Rutile-Type Structures*, Acta Cryst., B27 (1971) 2133-2139
- [20] A.C. Camargo, J.A. Igualada, A. Beltrán, R. Llusar, E. Longo, J. Andrés, *An ab initio perturbed ion study of structural properties of TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> rutile lattices*, Chem. Phys., Vol. 212, Issues 2-3, 1 December (1996) 381-391
- [21] C. Kilic, A. Zunger, *Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett. 88(9) (2002) 095501-1 / -4
- [22] V. Lantto, T.T. Rantala, T.S. Rantala, *Atomistic understanding of semiconductor gas sensors*, J. Europ. Ceram. Soc., 21 (2001) 1961-1965
- [23] S. Samson, C.G. Fonstad, *Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals*, J. Appl. Phys., 44(10) (1973) 4618-4621
- [24] D.F. Cox, T.B. Fryberger, S. Semancik, *Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO<sub>2</sub> (110) - 1x1 surface*, Phys. Rev. B, 38(9) (1988) 2072-2083
- [25] T. Kawabe, S. Shimomura, T. Karasuda, K. Tabata, E. Suzuki, Y. Yamaguchi, *Photoemission study of dissociatively adsorbed methane on a pre-oxidized SnO<sub>2</sub> thin film*, Surf. Sci., 448 (2000) 101-107

- 
- [26] B. Slater, C.R.A. Catlow, D.E. Williams, A.M. Stoneham, *Dissociation of O<sub>2</sub> on the reduced SnO<sub>2</sub> (110) surface*, Chem. Commun. (2000) 1235-1236
- [27] D.F. Cox, S. Semancik, P.D. Szuromi, *Summary Abstract: Structural and electronic properties of clean and water-dosed SnO<sub>2</sub> (110)*, J. Vac. Sci. Technol. A 4(3) (1986) 627-628
- [28] V.A. Gercher, D.F. Cox, *Water adsorption on stoichiometric and defective SnO<sub>2</sub> (110) surfaces*, Surf. Sci. 322 (1995) 177-184
- [29] M.J. Millet, *Techniques and mechanisms in gas sensing*, Adam Hilger, P. T. Moseley, J.O.W. Norris and D. E. Williams (eds.), (1991) 61-107
- [30] M. Schweizer-Berberich, *Gas Sensors Based on Stannic Oxide; Material, Design, Performance and Modelling Aspects*, Dissertation, Universität Tübingen (1998)
- [31] B. Gillot, C. Fey, D. Delafosse, *Surface properties of tin (IV) oxide depending upon the mode of preparation*, J. Chim. Phys., 73 (1976) 19-24
- [32] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Interactions of tin oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>*, Surf. Sci. 86 (1979) 335-344
- [33] J.P. Joly, L. González-Cruz, Y. Arnaud, *Désorption à température programmée de l'oxygène labile de SnO<sub>2</sub>*, Bull. Soc. Chim. Fr., 1 (1986) 11-17
- [34] S. Lenaerts, J. Roggen, G. Maes, *FT-IR characterization of tin dioxide gas sensor materials under working conditions*, Spectrochim. Acta, Vol. 51A (1995) 883-894
- [35] K. Morishige, S. Kittaka, T. Morimoto, *The Thermal Desorption of Surface Hydroxyls on Tin (IV) Oxide*, Bull. Chem. Soc. Jpn, 53 (1980) 2128 -2132
- [36] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi, *Change of Thermal Desorption Behaviour of Adsorbed Oxygen with Water Coadsorption on Ag<sup>+</sup>-doped Tin (IV) Oxide*, J. C. S. Chem. Comm., (1981) 1047-1049
- [37] A.Guest, Dissertation, Universität Nottingham (1985)

- [38] E.W. Thornton, P.G. Harrison, *Tin Oxide Surfaces. Part 1.-Surface Hydroxyl Groups and the Chemisorption of Carbon Dioxide and Carbon Monoxide on Tin (IV) Oxide*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 71 (1975) 461-472
- [39] F. Berger, E. Beche, R. Berjoan, D. Klein, A. Chambaudet, *An XPS and FTIR study of SO<sub>2</sub> adsorption on SnO<sub>2</sub> surfaces*, Appl. Surf. Sci. 93 (1996) 9-16
- [40] P.B. Weisz, *Effects of Electronic Charge Transfer between Adsorbate and Solid on Chemisorption and Catalysis*, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1531-1538
- [41] D. Kohl, *Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices*, Sens. Actuators, 18 (1989) 71-113
- [42] G.Sarala Devi, S.V. Manorama, V.J. Rao, *SnO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Suitable System for Selective Carbon Monoxide Detection*, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1039-1044
- [43] V. Lantto, P. Romppainen, *Electrical studies on the reactions of CO with different oxygen species on SnO<sub>2</sub> surfaces*, Surf. Sci., 192 (1987) 243-264
- [44] N. Barsan, U. Weimar, *Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors*, J. Electroceram., 7 (2001) 143-167
- [45] D. Kohl, *Oxidic Semiconductor Gas Sensors* in G. Sberveglieri (ed.) *Gas Sensors*, chap. 2., Kluwer, Dordrecht, (1992) 43-88
- [46] J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, *Tin Dioxide Gas Sensors Part 1.- Aspects of the Surface Chemistry revealed by Electrical Conductance Variations*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83 (1987) 1323-1346
- [47] D.E. Williams, *Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors*, Sens. Actuators, B 57 (1999) 1-16
- [48] C. Canevali, N. Chiodini, P. Di Nola, F. Morazzoni, R. Scotti, C.L. Bianchi, *Surface reactivity of SnO<sub>2</sub> obtained by sol-gel type condensation: interaction with inert, combustible gases, vapour-phase H<sub>2</sub>O and air, as revealed by electron paramagnetic resonance spectroscopy*, J. Mater. Chem., 7(6) (1997) 997-1002

- 
- [49] U. Weimar, *Gas Sensing with Tin Oxide: Elementary Steps and Signal Transduction*, Habilitationsschrift, Universität Tübingen **2001**
- [50] S. Harbeck, *Characterisation and Functionality of SnO<sub>2</sub> Gas Sensors Using Vibrational Spectroscopy*, Dissertation, Universität Tübingen (**2005**)
- [51] A.M. Volodin, A.E. Cherkasin, *ESR studies of nitrous oxide interaction with photoinduced centers on zinc oxide and magnesium oxide*, *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 20(3-4) (**1982**) 335-338
- [52] S.C. Chang, *Oxygen chemisorption on tin oxide: Correlation between electrical conductivity and EPR measurements*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17(1) (**1980**) 366-369
- [53] J. Kappler, *Characterisation of high-performance SnO<sub>2</sub> gas sensors for CO detection by in situ techniques*, Dissertation, Universität Tübingen (**2001**)
- [54] S.R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, 2<sup>nd</sup> Ed., Plenum Press, New York (**1990**)
- [55] V.A. Henrich, P.A. Cox, *The surface science of metal oxides*, University Press, Cambridge (**1994**) 312-316
- [56] J.F. Boyle, K.A. Jones, *The effects of carbon monoxide, water vapor and surface temperature on the conductivity of a tin(IV) oxide gas sensor*, *Journal of Electronic Materials*, 6 (6) (**1977**) 717-733
- [57] S.J. Gentry, T.A. Jones, *The role of catalysis in solid-state gas sensors*, *Sens. Actuators*, 10 (1-2) (**1986**) 141-163
- [58] H. Windischmann, P. Mark, *A Model for the Operation of Thin-Film SnO<sub>x</sub> Conductance-Modulation Carbon Monoxide Sensor*, *J. Electrochem Soc: Solid-State Sci Technol*, 126 (**1979**) 627-633
- [59] M.J. Willet, *Spectroscopy of surface reactions*, in P.T. Moseley, J. Norris, D.E. Williams, *Techniques and Mechanism in Gas Sensing*, vol. 3, Adam Hilger, Bristol (**1991**) 61

- 
- [60] M.I. Baraton, *FT-IR surface study of nanosized ceramic materials used as gas sensors*, Sens. Actuators, B 31 (1996) 33-38
- [61] S. Emiroglu, N. Barsan, U. Weimar, V. Hoffmann, *In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO<sub>2</sub>*, Thin Solid Films 391 (2001) 176-185
- [62] S.R. Morrison, *Mechanism of semiconductor gas sensor operation*, Sens. Actuators, 11 (1987) 283-287
- [63] N. Barsan, R. Ionescu, *The mechanism of the interaction between CO and an SnO<sub>2</sub> surface: the role of water vapour*, Sens. Actuators, B 12 (1993) 71-75
- [64] G. Heiland, D. Kohl in T. Seiyama (ed.), *Chemical Sensor Technology, Vol. 1*, Kodansha, Tokyo (1988) Kap.2, 15-38
- [65] Y. Matsuura, K. Takahata, K. Ihokura, *Mechanism of gas sensitivity change with time of SnO<sub>2</sub> gas sensors*, Sens. Actuators, 14 (1988) 223-232
- [66] K.D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski *Conductance, work function and catalytic activity of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors*, Sens. Actuators, B 3 (1991) 205-214
- [67] S. Harbeck, A. Szatvanyi, N. Barsan, U. Weimar, V. Hoffmann, *DRIFT studies of thick film un-doped and Pd-doped SnO<sub>2</sub> sensors: temperature changes effect and CO detection mechanism in the presence of water vapour*, Thin Solid Films 436 (2003) 76-83
- [68] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi, *Influence of coadsorbed water on the reactivity of oxygen adsorbates on noble metal-doped tin(IV) oxides*, Conf. Proc. IMCS Fukuoka (Japan) 1983
- [69] R. Ionescu, A. Vancu, *Time-dependence of the conductance of SnO<sub>2</sub>:Pt:Sb in atmospheres containing oxygen, carbon monoxide and water vapour; I. Non-oscillatory behaviour*, Appl. Surf. Sci. 74 (1994) 207-212

- 
- [70] A. Galdikas, S. Kaciulis, G. Mattogno, A. Mironas, A. Napoli, D. Senuliene, A. Setkus, *Thickness effect of constituent layers on gas sensitivity in SnO<sub>2</sub>/[metal]/metal multi-layers*, Sens. Actuators, B 58 (1-3) (1999) 478-485
- [71] S.R. Morrison, *Selectivity in semiconductor gas sensors*, Sens. Actuators, 12 (1987) 425-440
- [72] N. Yamazoe, *New approaches for improving semiconductor gas sensors*, Sens. Actuators, B 5 (1991) 7-19
- [73] D. Bianchi, G.E.E. Gardes, G.M. Pajonk, S.J. Teichner, *Hydrogenation of Ethylene on Alumina After Hydrogen Spillover*, J. Catal., 38 (1975) 135-146
- [74] K.M. Sancier, *Hydrogen Migration on Alumina/Palladium Catalysts for Benzene Hydrogenation*, J. Catal., 20 (1971) 106-109
- [75] P.A. Sermon, G.C. Bond, *Hydrogen Spillover*, Catal. Rev., 8(2) (1973) 211-239
- [76] G.E. Batley, A. Ekstrom, D.A. Johnson, *Studies of Topochemical Heterogeneous Catalysis; IV. Catalysis of the Reaction of Zinc Sulphide with Oxygen*, J. Catal., 36 (1975) 285-290
- [77] A. Dieguez, A. Vila, A. Cabot, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, W. Göpel, *Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of calcinated SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals*, Sens. Actuators, B 68 (2000) 94-99
- [78] W. Liu, X. Cao, Y. Zhu, L. Cao, *The effect of dopants on the electronic structure of SnO<sub>2</sub> thin film*, Sens. Actuators, B 66 (1-3) (2000) 219-221
- [79] V.M. Jimenez, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Eliphe, *Effect of texture and annealing treatments in SnO<sub>2</sub> and Pd/SnO<sub>2</sub> gas sensor materials*, Sens. Actuators, B 61 (1999) 23-32
- [80] A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante, U. Weimar, N. Barsan, W. Göpel, *Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals for gas sensors*, Sens. Actuators, B 70 (2000) 87-100

- 
- [81] J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, A. Dieguez, J.L. Alay, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, W. Göpel, *Correlation between XPS, Raman and TEM measurements and the gas sensitivity of Pt and Pd doped SnO<sub>2</sub> based gas sensors*, Fresenius J. Anal. Chem. (1998) 361: 110-114
- [82] R.D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Cryst., A32(5) (1976) 751-767
- [83] S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, *Electronic Interaction between Metal Additives and Tin Dioxid in Tin-Dioxid-Based gas sensors*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 27 (1988) 1798-1802
- [84] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy; Emphasizing Solid Materials and Systems*, John Wiley & Sons, New York (1987)
- [85] F. Kohlrausch, *Ueber die elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten*, Pogg. Ann. 148 (1873) 143-154
- [86] A. Krauß, U. Weimar, W. Göpel, *Impedanzspektroskopie an Halbleitersensoren*, tm-Technisches Messen 62 (1995) 6, 260-266
- [87] E. Warburg, *Ueber die Polarisationscapazität des Platins*, Ann. Physik (IV) 6 (1901) 125-135
- [88] D.C. Graham, *Mathematical theory of the faradaic admittance*, J. Electrochem. Soc. 99 (1952) 370C-385C
- [89] W. Göpel, K.D. Schierbaum, *SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects*, Sen. Actuators, B 26-27 (1995) 1-12
- [90] Römpp Chemie Lexikon
- [91] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, 2004
- [92] A.K. Jonscher, *The Universal Dielectric Response: A Review of Data and Their New Interpretation*, Physics on thin films, Vol. 11, (1980) 205-317

- 
- [93] B.A. Boukamp, *Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS), Users Manual*, University of Twente, Dept. Chemical Technology, Enschede (1988/89)
- [94] S. Vaihinger, *Mehrkomponentenanalyse durch zeitabhängige Signale chemischer Gassensoren*, Dissertation, Universität Tübingen (1992)
- [95] D. Kammerer, *Charakterisierung von SnO<sub>2</sub>-Halbleitersensoren*, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1995)
- [96] D. Sauter, *Ozondetektion mit chemischen Gas-Sensoren*, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1996)
- [97] Matthias Otto, *Chemometrics, Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999
- [98] *Origin, Users Manual*, Version 4.0, MICROCAL<sup>TM</sup> Software, Inc, (1995)
- [99] J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade, *Representations of impedance spectra of ceramics, Part I. Simulated study cases*, Materials Research Bulletin 35 (2000) 955-964
- [100] J. Giber, I.V. Perczel, J. Gerblinger, U. Lampe, M. Fleischer, *Coadsorption and cross sensitivity on high temperature semiconducting metal oxides: water effect on the coadsorption process*, Sensors and Actuators, B 18-19 (1994) 113-118
- [101] Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Lehrbuch, VCH Verlag, Weinheim, 1990

## 7 Anhang

### 7.1 Pd dotierter Sensor

#### 7.1.1 Übersicht der Werte der Ersatzschaltkreiskomponenten

##### 7.1.1.1 Trockene Luft

| CO | 200°C (03.09.03) |                |           |             | 250°C (15.10.03) |                |          |             |
|----|------------------|----------------|-----------|-------------|------------------|----------------|----------|-------------|
|    | $\chi^2$         | Komponente     | Wert      | rel. Fehler | $\chi^2$         | Komponente     | Wert     | rel. Fehler |
| 0  | 8.98E-05         | R <sub>1</sub> | 1.981E+05 | 16.18       | 7.18E-05         | R <sub>1</sub> | 7.42E+04 | 7.02        |
|    |                  | Q <sub>1</sub> | 3.149E-12 | 22.37       |                  | C <sub>1</sub> | 6.96E-13 | 7.04        |
|    |                  | n <sub>1</sub> | 8.799E-01 | 1.96        |                  | R <sub>2</sub> | 2.40E+05 | 2.18        |
|    |                  | R <sub>2</sub> | 1.733E+05 | 18.99       |                  | Q <sub>2</sub> | 2.13E-11 | 6.81        |
|    |                  | Q <sub>2</sub> | 2.769E-11 | 16.31       |                  | n <sub>2</sub> | 7.93E-01 | 0.67        |
|    |                  | n <sub>2</sub> | 8.308E-01 | 1.99        |                  |                |          |             |
| 1  | 2.63E-05         | R <sub>1</sub> | 1.235E+05 | 9.38        | 2.36E-05         | R <sub>1</sub> | 3.99E+04 | 5.67        |
|    |                  | Q <sub>1</sub> | 3.478E-12 | 15.37       |                  | C <sub>1</sub> | 7.32E-13 | 5.6         |
|    |                  | n <sub>1</sub> | 8.759E-01 | 1.26        |                  | R <sub>2</sub> | 1.20E+05 | 1.91        |
|    |                  | R <sub>2</sub> | 8.222E+04 | 14.14       |                  | Q <sub>2</sub> | 2.26E-11 | 4.5         |
|    |                  | Q <sub>2</sub> | 3.412E-11 | 11.86       |                  | n <sub>2</sub> | 8.00E-01 | 0.46        |
|    |                  | n <sub>2</sub> | 8.373E-01 | 1.30        |                  |                |          |             |
| 3  | 1.51E-05         | R <sub>1</sub> | 9.620E+04 | 6.75        | 1.45E-05         | R <sub>1</sub> | 2.81E+04 | 5.59        |
|    |                  | Q <sub>1</sub> | 3.993E-12 | 13.21       |                  | C <sub>1</sub> | 7.49E-13 | 5.26        |
|    |                  | n <sub>1</sub> | 8.687E-01 | 1.03        |                  | R <sub>2</sub> | 8.21E+04 | 1.93        |
|    |                  | R <sub>2</sub> | 4.924E+04 | 13.22       |                  | Q <sub>2</sub> | 2.20E-11 | 3.74        |
|    |                  | Q <sub>2</sub> | 3.787E-11 | 9.71        |                  | n <sub>2</sub> | 8.07E-01 | 0.39        |
|    |                  | n <sub>2</sub> | 8.506E-01 | 1.21        |                  |                |          |             |
| 5  | 1.29E-05         | R <sub>1</sub> | 9.161E+04 | 5.82        | 1.29E-05         | R <sub>1</sub> | 2.47E+04 | 5.69        |
|    |                  | Q <sub>1</sub> | 4.342E-12 | 12.31       |                  | C <sub>1</sub> | 7.40E-13 | 5.15        |
|    |                  | n <sub>1</sub> | 8.637E-01 | 0.94        |                  | R <sub>2</sub> | 7.05E+04 | 2.01        |
|    |                  |                |           |             |                  | Q <sub>2</sub> | 2.12E-11 | 3.58        |
|    |                  |                |           |             |                  | n <sub>2</sub> | 8.12E-01 | 0.38        |

|            |          |                |           |       |                |
|------------|----------|----------------|-----------|-------|----------------|
|            |          | R <sub>2</sub> | 3.955E+04 | 13.50 |                |
|            |          | Q <sub>2</sub> | 4.045E-11 | 8.97  |                |
|            |          | n <sub>2</sub> | 8.589E-01 | 1.29  |                |
| <b>7</b>   | 1.04E-05 | R <sub>1</sub> | 8.573E+04 | 4.99  |                |
|            |          | Q <sub>1</sub> | 4.606E-12 | 11.52 |                |
|            |          | n <sub>1</sub> | 8.605E-01 | 0.86  | 1.09E-05       |
|            |          | R <sub>2</sub> | 3.246E+04 | 13.21 | R <sub>1</sub> |
|            |          | Q <sub>2</sub> | 3.791E-11 | 7.65  | C <sub>1</sub> |
|            |          | n <sub>2</sub> | 8.730E-01 | 1.33  | R <sub>2</sub> |
|            |          |                |           |       | Q <sub>2</sub> |
|            |          |                |           |       | n <sub>2</sub> |
| <b>10</b>  | 8.36E-06 | R <sub>1</sub> | 7.646E+04 | 5.56  |                |
|            |          | Q <sub>1</sub> | 4.679E-12 | 11.76 |                |
|            |          | n <sub>1</sub> | 8.616E-01 | 0.89  | 9.98E-06       |
|            |          | R <sub>2</sub> | 3.272E+04 | 12.99 | R <sub>1</sub> |
|            |          | Q <sub>2</sub> | 4.356E-11 | 8.56  | C <sub>1</sub> |
|            |          | n <sub>2</sub> | 8.552E-01 | 1.13  | R <sub>2</sub> |
|            |          |                |           |       | Q <sub>2</sub> |
|            |          |                |           |       | n <sub>2</sub> |
| <b>50</b>  | 4.26E-06 | R <sub>1</sub> | 5.810E+04 | 3.80  |                |
|            |          | Q <sub>1</sub> | 6.709E-12 | 10.40 |                |
|            |          | n <sub>1</sub> | 8.438E-01 | 0.75  | 7.60E-06       |
|            |          | R <sub>2</sub> | 1.310E+04 | 16.84 | R <sub>1</sub> |
|            |          | Q <sub>2</sub> | 4.418E-11 | 6.07  | C <sub>1</sub> |
|            |          | n <sub>2</sub> | 9.019E-01 | 1.82  | R <sub>2</sub> |
|            |          |                |           |       | Q <sub>2</sub> |
|            |          |                |           |       | n <sub>2</sub> |
| <b>100</b> | 4.95E-06 | R <sub>1</sub> | 6.489E+04 | 3.84  |                |
|            |          | Q <sub>1</sub> | 6.840E-12 | 9.87  |                |
|            |          | n <sub>1</sub> | 8.419E-01 | 0.72  | 9.00E-06       |
|            |          | R <sub>2</sub> | 1.357E+04 | 18.39 | R <sub>1</sub> |
|            |          | Q <sub>2</sub> | 4.578E-11 | 6.92  | C <sub>1</sub> |
|            |          | n <sub>2</sub> | 9.034E-01 | 2.02  | R <sub>2</sub> |
|            |          |                |           |       | Q <sub>2</sub> |
|            |          |                |           |       | n <sub>2</sub> |



|            |          |       |           |      |          |       |           |      |  |
|------------|----------|-------|-----------|------|----------|-------|-----------|------|--|
|            |          | $n_2$ | 9.296E-01 | 1.91 |          |       |           |      |  |
| <b>10</b>  | 2.18E-05 | $R_1$ | 9.513E+04 | 13.8 | 3.51E-05 | $R_1$ | 5.997E+04 | 7.74 |  |
|            |          | $Q_1$ | 1.772E-11 | 14.2 |          | $C_1$ | 5.414E-13 | 5.66 |  |
|            |          | $n_1$ | 8.484E-01 | 0.93 |          | $R_2$ | 1.636E+05 | 2.85 |  |
|            |          | $R_2$ | 9.773E+04 | 13.4 |          | $Q_2$ | 3.654E-12 | 5.43 |  |
|            |          | $Q_2$ | 1.567E-12 | 20.8 |          | $n_2$ | 9.014E-01 | 0.56 |  |
|            |          | $n_2$ | 9.251E-01 | 1.7  |          |       |           |      |  |
| <b>50</b>  | 1.40E-05 | $R_1$ | 7.278E+04 | 12.3 | 2.15E-05 | $R_1$ | 5.295E+04 | 6.74 |  |
|            |          | $Q_1$ | 1.960E-11 | 13.1 |          | $C_1$ | 5.099E-13 | 4.98 |  |
|            |          | $n_1$ | 8.474E-01 | 0.77 |          | $R_2$ | 1.163E+05 | 3.09 |  |
|            |          | $R_2$ | 7.959E+04 | 11.3 |          | $Q_2$ | 4.182E-12 | 5.02 |  |
|            |          | $Q_2$ | 1.519E-12 | 19.3 |          | $n_2$ | 8.987E-01 | 0.5  |  |
|            |          | $n_2$ | 9.276E-01 | 1.53 |          |       |           |      |  |
| <b>100</b> | 1.83E-05 | $R_1$ | 8.284E+04 | 13.3 | 2.28E-05 | $R_1$ | 6.344E+04 | 5.92 |  |
|            |          | $Q_1$ | 1.955E-11 | 14.7 |          | $C_1$ | 4.588E-13 | 4.34 |  |
|            |          | $n_1$ | 8.425E-01 | 0.83 |          | $R_2$ | 1.132E+05 | 3.34 |  |
|            |          | $R_2$ | 8.423E+04 | 13.1 |          | $Q_2$ | 4.464E-12 | 5.44 |  |
|            |          | $Q_2$ | 1.353E-12 | 21.9 |          | $n_2$ | 9.010E-01 | 0.54 |  |
|            |          | $n_2$ | 9.346E-01 | 1.76 |          |       |           |      |  |

| <b>CO</b> | <b>400°C</b> (22.12.03) |            |           |             |
|-----------|-------------------------|------------|-----------|-------------|
|           | $\chi^2$                | Komponente | Wert      | rel. Fehler |
| <b>0</b>  | 1.83E-05                | $R_1$      | 4.460E+04 | 5.07        |
|           |                         | $C_1$      | 4.534E-13 | 2.82        |
|           |                         | $R_2$      | 8.041E+04 | 2.83        |
|           |                         | $Q_2$      | 1.882E-12 | 4.47        |
|           |                         | $n_2$      | 9.585E-01 | 0.46        |
| <b>1</b>  | 1.71E-05                | $R_1$      | 4.565E+04 | 4.78        |
|           |                         | $C_1$      | 4.484E-13 | 2.66        |
|           |                         | $R_2$      | 7.860E+04 | 2.79        |
|           |                         | $Q_2$      | 1.882E-12 | 4.39        |

|            |          |       |           |      |
|------------|----------|-------|-----------|------|
|            |          | $n_2$ | 9.603E-01 | 0.45 |
| <b>3</b>   | 2.07E-05 | $R_1$ | 4.697E+04 | 4.89 |
|            |          | $C_1$ | 4.341E-13 | 2.62 |
|            |          | $R_2$ | 7.220E+04 | 3.2  |
|            |          | $Q_2$ | 1.754E-12 | 4.99 |
|            |          | $n_2$ | 9.695E-01 | 0.51 |
| <b>5</b>   | 1.60E-05 | $R_1$ | 4.388E+04 | 4.71 |
|            |          | $C_1$ | 4.422E-13 | 2.54 |
|            |          | $R_2$ | 7.308E+04 | 2.84 |
|            |          | $Q_2$ | 1.745E-12 | 4.33 |
|            |          | $n_2$ | 9.658E-01 | 0.44 |
| <b>7</b>   | 1.56E-05 | $R_1$ | 4.470E+04 | 4.54 |
|            |          | $C_1$ | 4.352E-13 | 2.43 |
|            |          | $R_2$ | 6.959E+04 | 2.93 |
|            |          | $Q_2$ | 1.738E-12 | 4.39 |
|            |          | $n_2$ | 9.686E-01 | 0.45 |
| <b>10</b>  | 1.47E-05 | $R_1$ | 4.511E+04 | 4.34 |
|            |          | $C_1$ | 4.267E-13 | 2.29 |
|            |          | $R_2$ | 6.633E+04 | 2.97 |
|            |          | $Q_2$ | 1.697E-12 | 4.37 |
|            |          | $n_2$ | 9.720E-01 | 0.45 |
| <b>50</b>  | 9.96E-06 | $R_1$ | 4.164E+04 | 3.99 |
|            |          | $C_1$ | 4.113E-13 | 2.04 |
|            |          | $R_2$ | 5.465E+04 | 3.05 |
|            |          | $Q_2$ | 1.601E-12 | 3.98 |
|            |          | $n_2$ | 9.775E-01 | 0.4  |
| <b>100</b> | 1.59E-05 | $R_1$ | 3.292E+04 | 6.27 |
|            |          | $C_1$ | 2.092E-12 | 8.03 |
|            |          | $R_2$ | 6.599E+04 | 3.14 |
|            |          | $Q_2$ | 1.447E-12 | 12.6 |
|            |          | $n_2$ | 9.213E-01 | 0.76 |

## 7.1.1.2 verschiedene Feuchtgrade

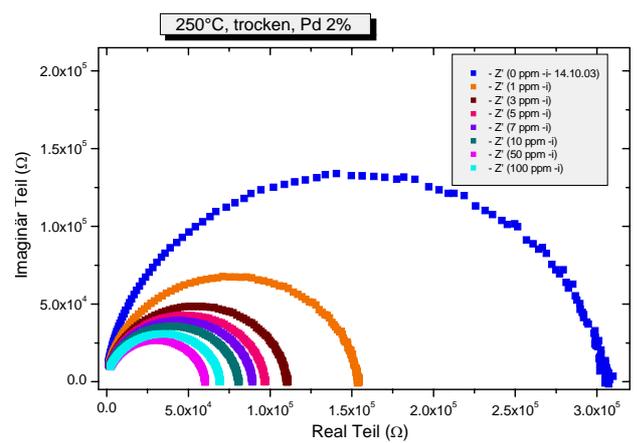
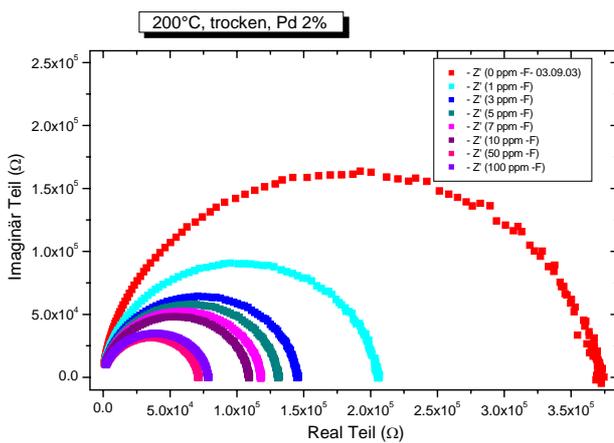
| r. F. | 200°C                       |                |           |       | 250°C                    |                |           |       |
|-------|-----------------------------|----------------|-----------|-------|--------------------------|----------------|-----------|-------|
|       | $\chi^2$                    | Komponente     | Wert      | rel.  | $\chi^2$                 | Komponente     | Wert      | rel.  |
| 0     | 8,98E-5<br>[(f)03.09.2003]  | R <sub>1</sub> | 1.981E+05 | 16.18 | 7,09E-5<br>[(i)14.10.03] | R <sub>1</sub> | 3.838E+04 | 8     |
|       |                             | Q <sub>1</sub> | 3.149E-12 | 22.37 |                          | C <sub>1</sub> | 2.235E-11 | 11.56 |
|       |                             | n <sub>1</sub> | 8.799E-01 | 1.96  |                          | R <sub>2</sub> | 2.673E+05 | 1.18  |
|       |                             | R <sub>2</sub> | 1.733E+05 | 18.99 |                          | Q <sub>2</sub> | 6.365E-12 | 8.21  |
|       |                             | Q <sub>2</sub> | 2.769E-11 | 16.31 |                          | n <sub>2</sub> | 8.289E-01 | 0.59  |
|       |                             | n <sub>2</sub> | 8.308E-01 | 1.99  |                          |                |           |       |
| 15    | 2,27E-05<br>[(e)05.09.2003] | R <sub>1</sub> | 8.471E+02 | 35.46 | 7,76E-6<br>[(e)23.10.03] | R <sub>1</sub> | 1.706E+04 | 3.67  |
|       |                             | R <sub>2</sub> | 5.040E+04 | 0.61  |                          | C <sub>1</sub> | 6.050E-13 | 2.56  |
|       |                             | Q <sub>2</sub> | 2.167E-11 | 3.42  |                          | R <sub>2</sub> | 2.910E+04 | 2.17  |
|       |                             | n <sub>2</sub> | 7.887E-01 | 0.33  |                          | Q <sub>2</sub> | 2.788E-11 | 3.18  |
|       |                             |                |           |       |                          | n <sub>2</sub> | 8.270E-01 | 0.36  |
| 30    | 2,06E-05<br>[(e)17.09.2003] | R <sub>1</sub> | 9.875E+02 | 28.64 | 6,64E-6<br>[(f)28.10.03] | R <sub>1</sub> | 1.585E+04 | 3.12  |
|       |                             | R <sub>2</sub> | 4.468E+04 | 0.64  |                          | C <sub>1</sub> | 5.770E-13 | 2     |
|       |                             | Q <sub>2</sub> | 2.251E-11 | 3.37  |                          | R <sub>2</sub> | 2.228E+04 | 2.23  |
|       |                             | n <sub>2</sub> | 7.884E-01 | 0.33  |                          | Q <sub>2</sub> | 3.010E-11 | 3.19  |
|       |                             |                |           |       |                          | n <sub>2</sub> | 8.337E-01 | 0.36  |
| 50    | 1,78E-05<br>[(f)22.09.2003] | R <sub>1</sub> | 1.303E+03 | 19.01 | 5,58E-6<br>[(j)11.11.03] | R <sub>1</sub> | 1.503E+04 | 2.88  |
|       |                             | R <sub>2</sub> | 3.442E+04 | 0.73  |                          | C <sub>1</sub> | 5.642E-13 | 1.75  |
|       |                             | Q <sub>2</sub> | 2.253E-11 | 3.37  |                          | R <sub>2</sub> | 1.898E+04 | 2.29  |
|       |                             | n <sub>2</sub> | 7.939E-01 | 0.34  |                          | Q <sub>2</sub> | 2.965E-11 | 3.18  |
|       |                             |                |           |       |                          | n <sub>2</sub> | 8.400E-01 | 0.35  |

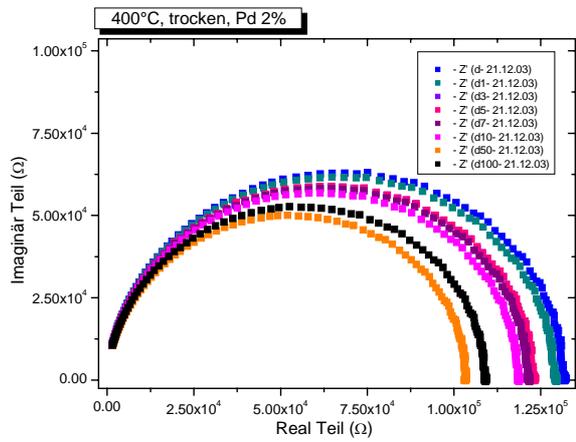
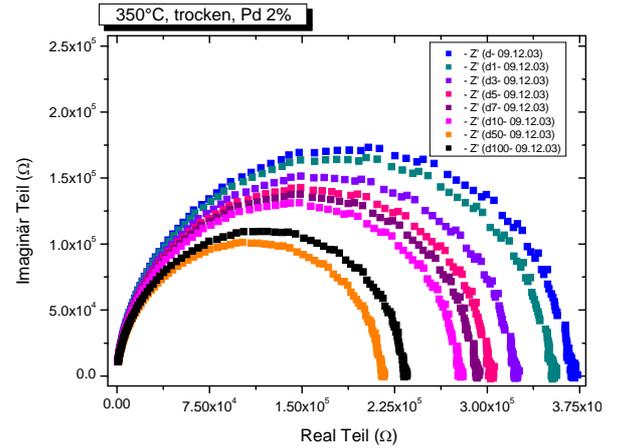
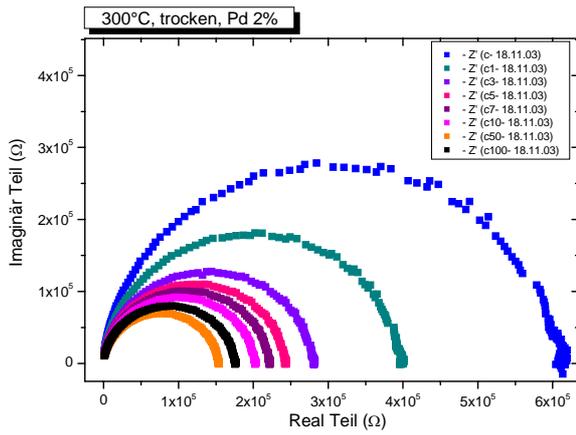
| r. F. | 300°C                     |                |           |                | 350°C                     |                |             |                |
|-------|---------------------------|----------------|-----------|----------------|---------------------------|----------------|-------------|----------------|
|       | $\chi^2$                  | Komponente     | Wert      | rel.<br>Fehler | $\chi^2$                  | Komponente     | Wert        | rel.<br>Fehler |
| 0     | 1,56E-4<br>[(d)19.11.03]  | R <sub>1</sub> | 1.720E+05 | 37.96          | 6,96E-5<br>[(g)12.12.03]  | R <sub>1</sub> | 75511.807   | 9.54           |
|       |                           | Q <sub>1</sub> | 1.151E-12 | 53.84          |                           | C <sub>1</sub> | 5.73432E-13 | 7.13           |
|       |                           | n <sub>1</sub> | 9.537E-01 | 4.71           |                           | R <sub>2</sub> | 256873.693  | 2.83           |
|       |                           | R <sub>2</sub> | 4.076E+05 | 16.1           |                           | Q <sub>2</sub> | 3.66E-12    | 6.7            |
|       |                           | Q <sub>2</sub> | 9.018E-12 | 15.29          |                           | n <sub>2</sub> | 8.95E-01    | 0.7            |
|       |                           | n <sub>2</sub> | 8.469E-01 | 1.67           |                           |                |             |                |
| 15    | 6,07E-6<br>[(b) 25.11.03] | R <sub>1</sub> | 1.316E+04 | 20.56          | 1,15E-5<br>[(b) 13.12.03] | R <sub>1</sub> | 2.81E+04    | 5.74           |
|       |                           | Q <sub>1</sub> | 3.582E-11 | 8.89           |                           | C <sub>1</sub> | 6.07E-13    | 4.14           |
|       |                           | n <sub>1</sub> | 9.226E-01 | 2.37           |                           | R <sub>2</sub> | 7.05E+04    | 2.3            |
|       |                           | R <sub>2</sub> | 6.902E+04 | 3.92           |                           | Q <sub>2</sub> | 6.79E-12    | 3.53           |
|       |                           | Q <sub>2</sub> | 5.739E-12 | 10.46          |                           | n <sub>2</sub> | 8.77E-01    | 0.36           |
|       |                           | n <sub>2</sub> | 8.500E-01 | 0.75           |                           |                |             |                |
| 30    | 3,93E-6<br>[(f) 28.11.03] | R <sub>1</sub> | 8.848E+03 | 21.59          | 4,73E-6<br>[(b) 15.12.03] | R <sub>1</sub> | 2.39E+04    | 4.89           |
|       |                           | Q <sub>1</sub> | 3.770E-11 | 8.93           |                           | C <sub>1</sub> | 5.83571E-13 | 3.38           |
|       |                           | n <sub>1</sub> | 9.272E-01 | 2.48           |                           | R <sub>2</sub> | 5.12E+04    | 2.29           |
|       |                           | R <sub>2</sub> | 4.984E+04 | 3.83           |                           | Q <sub>2</sub> | 7.68E-12    | 3.24           |
|       |                           | Q <sub>2</sub> | 6.023E-12 | 11.86          |                           | n <sub>2</sub> | 8.77E-01    | 0.32           |
|       |                           | n <sub>2</sub> | 8.508E-01 | 0.82           |                           |                |             |                |
| 50    | 3,27E-6<br>[(e) 03.12.03] | R <sub>1</sub> | 6.734E+03 | 23.76          | 4,17E-6<br>[(e) 18.12.03] | R <sub>1</sub> | 6.59E+03    | 4.64           |
|       |                           | Q <sub>1</sub> | 3.944E-11 | 11.15          |                           | C <sub>1</sub> | 1.49E-11    | 5.82           |
|       |                           | n <sub>1</sub> | 9.339E-01 | 2.82           |                           | R <sub>2</sub> | 5.57E+04    | 0.56           |
|       |                           | R <sub>2</sub> | 4.249E+04 | 3.77           |                           | Q <sub>2</sub> | 4.61E-12    | 3.92           |
|       |                           | Q <sub>2</sub> | 6.351E-12 | 12.89          |                           | n <sub>2</sub> | 8.62E-01    | 0.25           |
|       |                           | n <sub>2</sub> | 8.494E-01 | 0.88           |                           |                |             |                |

| r. F.     | 400°C                     |                |          |             |
|-----------|---------------------------|----------------|----------|-------------|
|           | $\chi^2$                  | Komponente     | Wert     | rel. Fehler |
| <b>0</b>  | 1,85E-5<br>[(d) 21.12.03] | R <sub>1</sub> | 4.66E+04 | 5.04        |
|           |                           | C <sub>1</sub> | 4.56E-13 | 2.86        |
|           |                           | R <sub>2</sub> | 8.53E+04 | 2.77        |
|           |                           | Q <sub>2</sub> | 1.91E-12 | 4.46        |
|           |                           | n <sub>2</sub> | 9.57E-01 | 0.46        |
| <b>15</b> | 4,07E-6<br>[(b) 22.12.03] | R <sub>1</sub> | 1.55E+04 | 2.97        |
|           |                           | C <sub>1</sub> | 3.35E-12 | 3.88        |
|           |                           | R <sub>2</sub> | 3.88E+04 | 1.19        |
|           |                           | Q <sub>2</sub> | 1.91E-12 | 6.9         |
|           |                           | n <sub>2</sub> | 9.14E-01 | 0.41        |
| <b>30</b> | 2,74E-6<br>[(a) 23.12.03] | R <sub>1</sub> | 1.16E+04 | 2.78        |
|           |                           | C <sub>1</sub> | 3.91E-12 | 3.74        |
|           |                           | R <sub>2</sub> | 3.39E+04 | 0.96        |
|           |                           | Q <sub>2</sub> | 2.07E-12 | 5.79        |
|           |                           | n <sub>2</sub> | 9.10E-01 | 0.34        |
| <b>50</b> | 2,52E-6<br>[(c) 24.12.03] | R <sub>1</sub> | 1.04E+04 | 2.81        |
|           |                           | C <sub>1</sub> | 4.45E-12 | 3.78        |
|           |                           | R <sub>2</sub> | 3.40E+04 | 0.86        |
|           |                           | Q <sub>2</sub> | 2.09E-12 | 5.38        |
|           |                           | n <sub>2</sub> | 9.09E-01 | 0.32        |

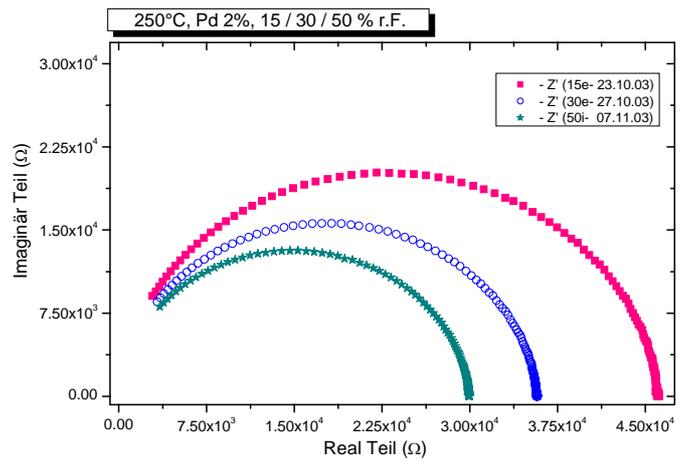
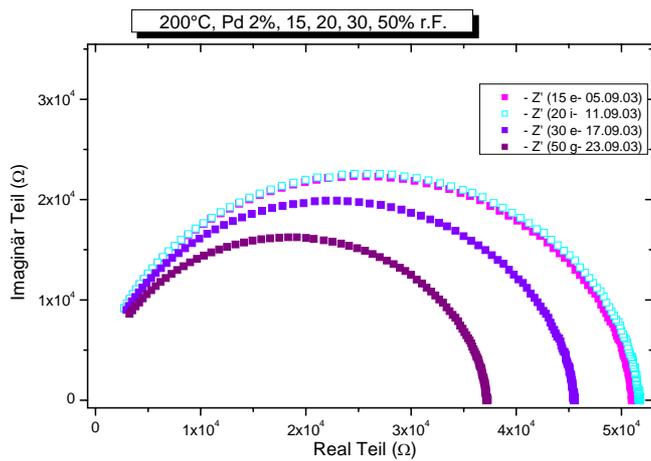
## 7.1.2 Bodediagramme

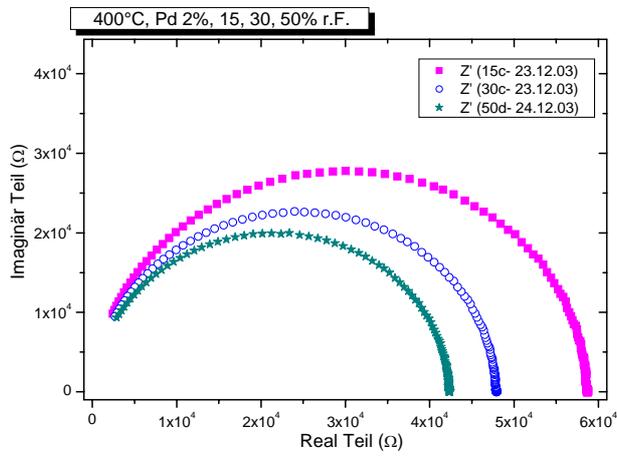
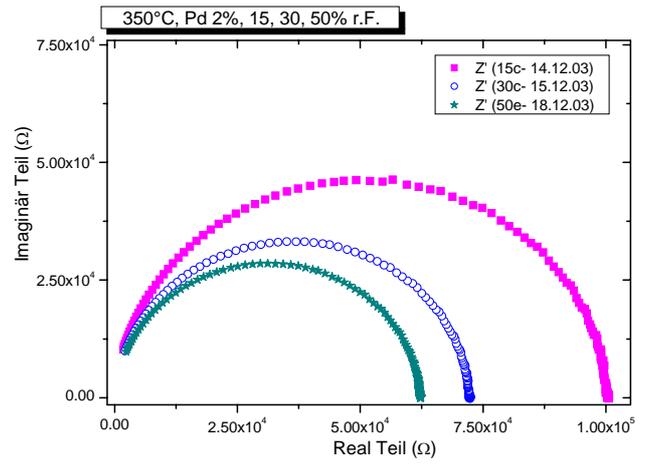
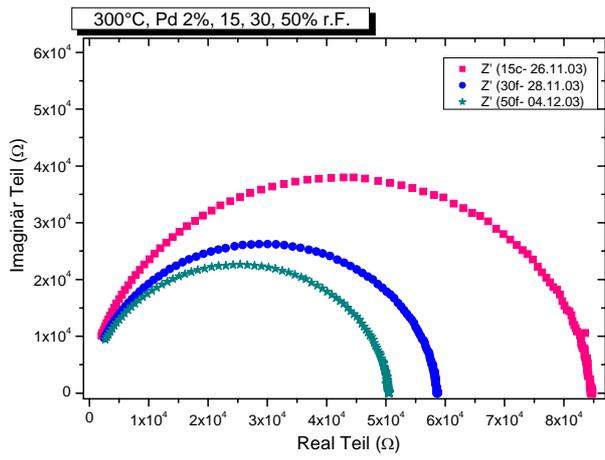
### 7.1.2.1 trockene Luft





### 7.1.2.2 in verschiedenen Freuchtgrade





## 7.2 Pt dotierter Sensor

### 7.2.1 Übersicht der Werte der Ersatzschaltkreiskomponenten

#### 7.2.1.1 Trockene Luft

| CO | 300°C (27.02.04) |                |          |      | 350°C (15.03.04) |                |            |       |
|----|------------------|----------------|----------|------|------------------|----------------|------------|-------|
|    | $\chi^2$         | Komponente     | Wert     | rel. | $\chi^2$         | Komponente     | Wert       | rel.  |
| 0  | 1.80E-04         | R <sub>1</sub> | 9.02E+04 | 9.7  | 3.64E-05         | R <sub>1</sub> | 59065.743  | 5.6   |
|    |                  | C <sub>1</sub> | 1.1E-11  | 14   |                  | C <sub>1</sub> | 7.4341E-13 | 5.03  |
|    |                  | R <sub>2</sub> | 358398   | 2.49 |                  | R <sub>2</sub> | 1.76E+05   | 1.89  |
|    |                  | Q <sub>2</sub> | 4.1E-12  | 11.3 |                  | Q <sub>2</sub> | 1.12E-11   | 4.91  |
|    |                  | n <sub>2</sub> | 0.85963  | 0.79 |                  | n <sub>2</sub> | 8.44E-01   | 0.49  |
| 1  | 1.20E-05         | R <sub>1</sub> | 3.00E+04 | 4.48 | 1.02E-05         | R <sub>1</sub> | 4.26E+04   | 13.55 |
|    |                  | C <sub>1</sub> | 7.73E-13 | 3.62 |                  | Q <sub>1</sub> | 1.50E-12   | 25.38 |
|    |                  | R <sub>2</sub> | 9.78E+04 | 1.39 |                  | n <sub>1</sub> | 9.49E-01   | 1.91  |
|    |                  | Q <sub>2</sub> | 1.04E-11 | 2.86 |                  | R <sub>2</sub> | 7.19E+04   | 8.04  |
|    |                  | n <sub>2</sub> | 8.53E-01 | 0.31 |                  | Q <sub>2</sub> | 1.16E-11   | 8.56  |
| 3  | 4.79E-06         | R <sub>1</sub> | 1.80E+04 | 3.64 | 4.72E-06         | R <sub>1</sub> | 3.62E+04   | 9.76  |
|    |                  | C <sub>1</sub> | 6.93E-13 | 2.48 |                  | Q <sub>1</sub> | 1.82E-12   | 20.85 |
|    |                  | R <sub>2</sub> | 4.27E+04 | 1.54 |                  | n <sub>1</sub> | 9.30E-01   | 1.51  |
|    |                  | Q <sub>2</sub> | 1.07E-11 | 2.26 |                  | R <sub>2</sub> | 3.43E+04   | 10.3  |
|    |                  | n <sub>2</sub> | 8.66E-01 | 0.24 |                  | Q <sub>2</sub> | 1.50E-11   | 9.96  |
| 5  | 3.69E-06         | R <sub>1</sub> | 1.65E+04 | 2.99 | 3.12E-06         | R <sub>1</sub> | 32644.3059 | 8.16  |
|    |                  | C <sub>1</sub> | 6.17E-13 | 1.84 |                  | Q <sub>1</sub> | 1.9855E-12 | 19.32 |
|    |                  | R <sub>2</sub> | 2.75E+04 | 1.8  |                  | n <sub>1</sub> | 0.92366593 | 1.36  |
|    |                  | Q <sub>2</sub> | 1.21E-11 | 2.43 |                  | R <sub>2</sub> | 24307.2416 | 10.97 |
|    |                  | n <sub>2</sub> | 8.74E-01 | 0.24 |                  | Q <sub>2</sub> | 1.8824E-11 | 10.11 |
|    |                  |                |          |      | n <sub>2</sub>   | 0.87491408     | 0.51       |       |

|           |          |                |          |      |          |                |            |       |
|-----------|----------|----------------|----------|------|----------|----------------|------------|-------|
| <b>7</b>  | 3.26E-06 | R <sub>1</sub> | 1.57E+04 | 2.54 | 2.85E-06 | R <sub>1</sub> | 31256.4244 | 7.31  |
|           |          | C <sub>1</sub> | 5.71E-13 | 1.44 |          | Q <sub>1</sub> | 2.1974E-12 | 18.96 |
|           |          | R <sub>2</sub> | 2.04E+04 | 1.96 |          | n <sub>1</sub> | 0.91623644 | 1.32  |
|           |          | Q <sub>2</sub> | 1.38E-11 | 2.6  |          | R <sub>2</sub> | 18438.095  | 12.14 |
|           |          | n <sub>2</sub> | 8.78E-01 | 0.25 |          | Q <sub>2</sub> | 2.4181E-11 | 10.43 |
|           |          |                |          |      |          | n <sub>2</sub> | 0.87446558 | 0.6   |
| <b>10</b> | 6.47E-06 | R <sub>1</sub> | 1.53E+04 | 2.78 | 4.80E-06 | R <sub>1</sub> | 33423.1093 | 5.76  |
|           |          | C <sub>1</sub> | 5.24E-13 | 1.37 |          | Q <sub>1</sub> | 3.2233E-12 | 20.72 |
|           |          | R <sub>2</sub> | 1.42E+04 | 3.01 |          | n <sub>1</sub> | 0.89071517 | 1.37  |
|           |          | Q <sub>2</sub> | 1.66E-11 | 4.01 |          | R <sub>2</sub> | 9471.63467 | 20.32 |
|           |          | n <sub>2</sub> | 8.87E-01 | 0.4  |          | Q <sub>2</sub> | 2.9255E-11 | 6.59  |
|           |          |                |          |      |          | n <sub>2</sub> | 0.91401411 | 1.79  |

| <b>CO</b> | <b>400°C</b> (26.04.04) |                |          |             |
|-----------|-------------------------|----------------|----------|-------------|
|           | $\chi^2$                | Komponente     | Wert     | rel. Fehler |
| <b>0</b>  | 4.58E-06                | R <sub>1</sub> | 21210.69 | 4.16        |
|           |                         | C <sub>1</sub> | 6.74E-13 | 2.92        |
|           |                         | R <sub>2</sub> | 4.87E+04 | 1.82        |
|           |                         | Q <sub>2</sub> | 6.85E-12 | 2.54        |
|           |                         | n <sub>2</sub> | 8.86E-01 | 0.24        |
| <b>1</b>  | 2.15E-06                | R <sub>1</sub> | 1.71E+04 | 2.92        |
|           |                         | C <sub>1</sub> | 5.51E-13 | 1.75        |
|           |                         | R <sub>2</sub> | 2.32E+04 | 2.16        |
|           |                         | Q <sub>2</sub> | 8.77E-12 | 2.82        |
|           |                         | n <sub>2</sub> | 8.92E-01 | 0.2         |
| <b>3</b>  | 1.31E-06                | R <sub>1</sub> | 1.48E+04 | 1.58        |
|           |                         | C <sub>1</sub> | 4.74E-13 | 0.71        |
|           |                         | R <sub>2</sub> | 1.21E+04 | 1.93        |
|           |                         | Q <sub>2</sub> | 1.36E-11 | 2.44        |
|           |                         | n <sub>2</sub> | 8.98E-01 | 0.2         |

|           |          |                |           |      |
|-----------|----------|----------------|-----------|------|
| <b>5</b>  | 1.28E-06 | R <sub>1</sub> | 13467.412 | 1.3  |
|           |          | C <sub>1</sub> | 4.667E-13 | 0.52 |
|           |          | R <sub>2</sub> | 9450.476  | 1.86 |
|           |          | Q <sub>2</sub> | 1.759E-11 | 2.37 |
|           |          | n <sub>2</sub> | 0.8965534 | 0.21 |
| <b>7</b>  | 1.32E-06 | R <sub>1</sub> | 11911.9   | 1.36 |
|           |          | C <sub>1</sub> | 4.735E-13 | 0.53 |
|           |          | R <sub>2</sub> | 8972.8107 | 1.82 |
|           |          | Q <sub>2</sub> | 2.113E-11 | 2.33 |
|           |          | n <sub>2</sub> | 0.8860734 | 0.21 |
| <b>10</b> | 1.21E-06 | R <sub>1</sub> | 10983.148 | 1.14 |
|           |          | C <sub>1</sub> | 4.734E-13 | 0.44 |
|           |          | R <sub>2</sub> | 7850.1165 | 1.6  |
|           |          | Q <sub>2</sub> | 2.292E-11 | 2.09 |
|           |          | n <sub>2</sub> | 0.8894481 | 0.21 |

## 7.2.1.2 verschiedene Feuchtgrade

| r. F.     | 300°C          |                |          |             | 350°C          |                |          |             |
|-----------|----------------|----------------|----------|-------------|----------------|----------------|----------|-------------|
|           | $\chi^2$       | Komponente     | Wert     | rel. Fehler | $\chi^2$       | Komponente     | Wert     | rel. Fehler |
| <b>0</b>  | 1.80E-04       | R <sub>1</sub> | 9.02E+04 | 9.7         | 3.6E-05        | R <sub>1</sub> | 5.91E+04 | 5.6         |
|           | [(f) 27.02.04] | C <sub>1</sub> | 1.06E-11 | 13.99       | [(b) 15.03.04] | C <sub>1</sub> | 7.43E-13 | 5.03        |
|           |                | R <sub>2</sub> | 3.58E+05 | 2.49        |                | R <sub>2</sub> | 1.76E+05 | 1.89        |
|           |                | Q <sub>2</sub> | 4.15E-12 | 11.26       |                | Q <sub>2</sub> | 1.12E-11 | 4.91        |
|           |                | n <sub>2</sub> | 8.60E-01 | 0.79        |                | n <sub>2</sub> | 8.44E-01 | 0.49        |
| <b>15</b> | 9.78E-06       | R <sub>1</sub> | 8.43E+03 | 6.57        | 8.44E-05       | R <sub>1</sub> | 1.99E+04 | 5.25        |
|           | [(a) 29.02.04] | C <sub>1</sub> | 2.05E-11 | 8.12        | [(c) 30.03.04] | C <sub>1</sub> | 9.05E-13 | 4.3         |
|           |                | R <sub>2</sub> | 8.32E+04 | 0.68        |                | R <sub>2</sub> | 7.55E+04 | 1.4         |
|           |                | Q <sub>2</sub> | 1.17E-11 | 3.65        |                | Q <sub>2</sub> | 1.22E-11 | 2.5         |
|           |                | n <sub>2</sub> | 8.17E-01 | 0.25        |                | n <sub>2</sub> | 8.43E-01 | 0.27        |

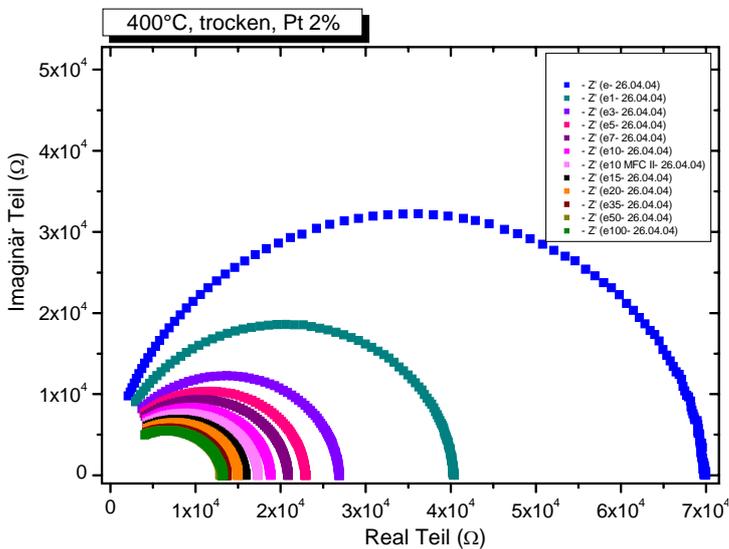
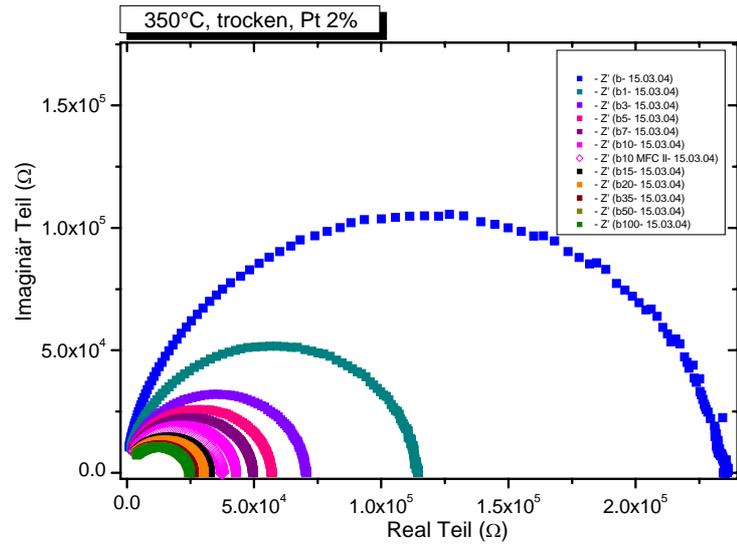
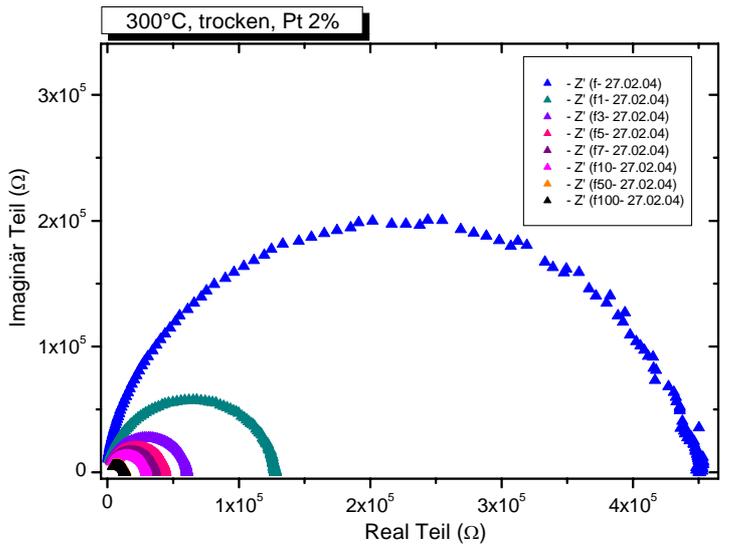
|           |                |                |          |       |                |                |          |      |
|-----------|----------------|----------------|----------|-------|----------------|----------------|----------|------|
| <b>30</b> | 1.08E-05       | R <sub>1</sub> | 6.95E+03 | 8.25  | 7.58E-06       | R <sub>1</sub> | 1.65E+04 | 6.15 |
|           | [(a) 04.03.04] | C <sub>1</sub> | 2.68E-11 | 10.17 | [(b) 01.04.04] | C <sub>1</sub> | 9.89E-13 | 5.08 |
|           |                | R <sub>2</sub> | 8.56E+04 | 0.68  |                | R <sub>2</sub> | 6.85E+04 | 1.49 |
|           |                | Q <sub>2</sub> | 1.16E-11 | 3.74  |                | Q <sub>2</sub> | 1.23E-11 | 2.47 |
|           |                | n <sub>2</sub> | 8.18E-01 | 0.26  |                | n <sub>2</sub> | 8.40E-01 | 0.26 |
| <b>50</b> | 1.53E-05       | R <sub>1</sub> | 6.72E+03 | 10.64 | 1.27E-05       | R <sub>1</sub> | 2.13E+04 | 7.05 |
|           | [(a) 07.03.04] | C <sub>1</sub> | 3.63E-11 | 13.17 | [(c) 06.04.04] | C <sub>1</sub> | 1.03E-12 | 6.5  |
|           |                | R <sub>2</sub> | 9.76E+04 | 0.75  |                | R <sub>2</sub> | 8.81E+04 | 1.71 |
|           |                | Q <sub>2</sub> | 1.10E-11 | 4.32  |                | Q <sub>2</sub> | 1.34E-11 | 3.3  |
|           |                | n <sub>2</sub> | 8.19E-01 | 0.3   |                | n <sub>2</sub> | 8.32E-01 | 0.33 |

| <b>r. F.</b> | <b>400°C (26.04.04)</b> |                |          |             |
|--------------|-------------------------|----------------|----------|-------------|
|              | $\chi^2$                | Komponente     | Wert     | rel. Fehler |
| <b>0</b>     | 5.15E-06                | R <sub>1</sub> | 2.11E+04 | 4.69        |
|              | [(c) 20.04.04]          | C <sub>1</sub> | 7.35E-13 | 3.48        |
|              |                         | R <sub>2</sub> | 5.71E+04 | 1.74        |
|              |                         | Q <sub>2</sub> | 7.18E-12 | 2.53        |
|              |                         | n <sub>2</sub> | 8.77E-01 | 0.24        |
| <b>15</b>    | 3.34E-06                | R <sub>1</sub> | 1.23E+04 | 5.11        |
|              | [(h) 30.04.04]          | C <sub>1</sub> | 7.93E-13 | 3.41        |
|              |                         | R <sub>2</sub> | 3.43E+04 | 1.84        |
|              |                         | Q <sub>2</sub> | 9.78E-12 | 2.47        |
|              |                         | n <sub>2</sub> | 8.67E-01 | 0.2         |
| <b>30</b>    | 4.48E-06                | R <sub>1</sub> | 1.07E+04 | 7.7         |
|              | [(h) 03.05.04]          | C <sub>1</sub> | 9.11E-13 | 5.42        |
|              |                         | R <sub>2</sub> | 3.71E+04 | 2.23        |
|              |                         | Q <sub>2</sub> | 9.72E-12 | 3.05        |
|              |                         | n <sub>2</sub> | 8.60E-01 | 0.23        |
| <b>50</b>    | 3.81E-06                | R <sub>1</sub> | 9.85E+03 | 7.68        |
|              | [(h) 04.05.04]          | C <sub>1</sub> | 9.05E-13 | 5.23        |
|              |                         | R <sub>2</sub> | 3.36E+04 | 2.26        |

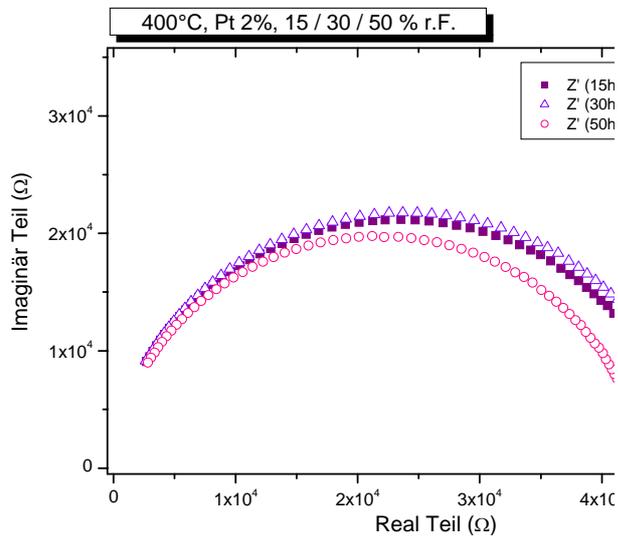
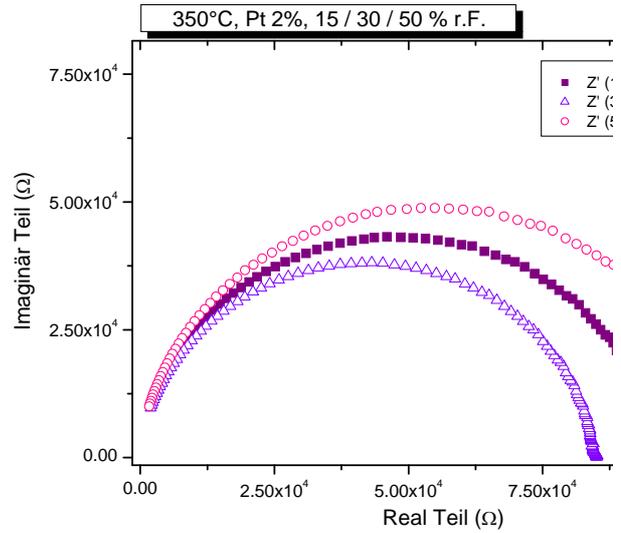
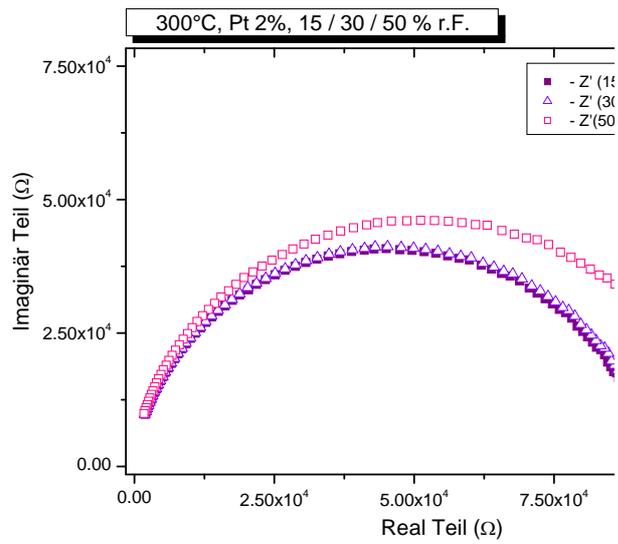
|  |  |       |          |      |
|--|--|-------|----------|------|
|  |  | $Q_2$ | 9.76E-12 | 3.09 |
|  |  | $n_2$ | 8.61E-01 | 0.21 |

## 7.2.2 Bodediagramme

### 7.2.2.1 trockene Luft



## 7.2.2.2 in verschiedenen Feuchtegrade



## 8 Abkürzungsverzeichnis

### *Liste der Abkürzungen*

|        |  |
|--------|--|
| AC     | Wechselstrom   |
| CPE    | Konstante Phasen Element                             |
| DK     | Dielektrizitätskonstante                             |
| EPR    | paramagnetische Elektronenresonanz                   |
| FRA    | frequency response analyzer (Frequenzganganalysator) |
| FTIR   | fouriertransformierte Infrarotspektroskopie          |
| GC     | Gaschromatographie                                   |
| gew. % | Gewichtsprozent                                      |
| IPC    | Institut für physikalische (und theoretische) Chemie |
| IR     | Infrarot-Spektroskopie                               |
| MFC    | Massenflussregler                                    |
| MOX    | Metalloxid   |
| MS     | Massenspektrometrie                                  |
| PC     | personal computer                                    |
| ppm    | parts per million                                    |
| phys.  | physisorbiert  |
| REM    | Rasterelektronenmikroskopie                          |
| r. F.  | relative Feuchte                                     |
| SIMS   | Sekundärionenmassenspektrometrie                     |
| STM    | Rastertunnelmikroskopie                              |
| TEM    | Transmissionselektronenmikroskopie                   |
| TPD    | temperaturprogrammierte Desorption                   |
| UHV    | Ultrahochvakuum                                      |

---

|     |   |
|-----|---|
| UPS | Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie |
| XPS | Röntgenphotoelektronenspektroskopie       |

### *Liste der Variablen*

|                 |  |
|-----------------|--|
| A               | Fläche der Platten eines Plattenkondensators   |
| $\alpha$        | Temperaturkoeffizient  |
| $\alpha, \beta$ | Konstanten   |
| C               | Kapazität  |
| $C_{b/C/gb/s}$  | Kapazität des Volumens ( <b>bulk</b> )/ der Elektrodenkontakte ( <b>contacts</b> )/<br>Korngrenzen ( <b>grain boundaries</b> )/ des Substrates |
| d               | Abstand der Platten eines Plattenkondensators  |
| D               | elektrische Verschiebung   |
| E               | elektrische Feldstärke   |
| $E_C$           | Leitungsbandunterkante   |
| $E_F$           | Ferminiveau  |
| $E_{SS}$        | Oberflächenenergieniveaus  |
| $E_V$           | Valenzbandoberkante  |
| G               | Leitfähigkeit  |
| $G_0, G_0'$     | Proportionalitätsfaktoren  |
| I               | Strom  |
| $\tilde{I}$     | Wechselstrom   |
| L               | Induktivität   |
| $L_D$           | Debye- Länge   |
| m               | Masse  |
| $M^{2+/4+}$     | Metall der Oxidationszahl 2+ /4+   |

---

|                         |   |
|-------------------------|---|
| n                       | Exponent  |
| $n_b$                   | Konzentration der freien Volumenelektronen  |
| $O_2^{gas}$             | Sauerstoffmolekül der Umgebungsatmosphäre   |
| $O_{\beta S}^{-\alpha}$ | chemisorbierte Sauerstoffspezies<br><br>( $\beta=1/2$ atomische/molekulare Form; $\alpha=1/2$ einfach/zweifach ionisiert)       |
| $O_{lat}$               | Sauerstoff im Gitter ( <b>lattice</b> )   |
| q                       | elektrische Ladung  |
| Q                       | CPE-Element (constant phase element)  |
| $Q_s$                   | Gesamtladung auf der Oberfläche   |
| R                       | Widerstand / Wirkwiderstand (Realteil der Impedanz)   |
| $R_{b/C/gb}$            | Widerstand des Volumens ( <b>bulk</b> )/ der Elektrodenkontakte ( <b>contacts</b> )/<br>Korngrenzen ( <b>grain boundaries</b> ) |
| $r_c$                   | mittlerer Radius der SnO <sub>2</sub> -Körner   |
| S                       | Gesamtfläche der Adsorption /<br>unbesetzter Chemisorptionsplatz für Sauerstoff /<br>Sensorsignal                               |
| $Sn_{lat}$              | Zinn im Gitter ( <b>lattice</b> )   |
| T                       | Temperatur  |
| $\tilde{U}$             | Wechselspannung   |
| $V_s$                   | Spannungsabfall an Oberfläche   |
| $qV_s$                  | Bandverbiegung  |
| $V_o^{\bullet\bullet}$  | zweifach ionisierte Sauerstoffleerstellen   |
| X / Z'                  | Blindwiderstand (Imaginärteil der Impedanz)   |
| Y                       | Admittanz   |
| $z_0$                   | Tiefe der Bandverbiegung  |

---

|             |  |
|-------------|--|
| $\tilde{Z}$ | Impedanz                               |
| $Z$         | Scheinwiderstand (Betrag der Impedanz) |

### *Liste der Konstanten*

|                             |   |  |
|-----------------------------|---|--|
| $c$                         | Lichtgeschwindigkeit (Vac.)                       | $2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$                                  |
| $\varepsilon_0$             | Dielektrizitätskonstante (Vakuum)                 | $8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} [= (\text{As})/(\text{Vm})]$ |
| $e$                         | Elementarladung                                   | $1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ C}$   |
| $k$                         | Boltzmann- Konstante                              | $1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$                                |
| $\mu_0$                     | magnetische Permeabilität / Feldkonstante         | $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$                                     |
| $\varepsilon/\varepsilon_r$ | Dielektrizitätskonstante                          |  |
| $\Phi$                      | Austrittsarbeit                                   |  |
| $\phi$                      | Phasenwinkel                                      |  |
| $\chi$                      | Elektronenaffinität / elektrische Suszeptibilität |  |
| $\omega$                    | Kreisfrequenz                                     |  |

**Meine akademischen Lehrer waren:**

Klaus Albert, Ernst Bayer, Martin Brendle, Dines Christen, Heiner Eckstein, Günter Gauglitz, Wolfgang Göpel, Günter Häfelinger, Michael Hanack, Dietrich Hoffmann, Volker Hoffmann, Walter Jäger, Günter Jung, Sibylle Kemmler-Sack, Dieter Kern, Wolfhard Koch, Detlef Krug, Norbert Kuhn, Ekkehard Lindner, Martin E. Maier, Hans-Jürgen Meyer, Ulrich Nagel, Klaus G. Nickel, Heinz Oberhammer, Dieter Oelkrug, Holm Pauschmann, Helmut Pommer, Götz Reinhardt, Volker Schurig, Eberhard Schweda, Friedrich Franz Seelig, Bernd Speiser, Joachim Strähle, Udo Weimar, Klaus-Peter Zeller, Christiane Ziegler.

**Danke an:**

Herrn Dr. Udo Weimar danke ich für die Bereitstellung des Themas, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und für die Möglichkeit an dem Landesforschungsprojekt MESO zu arbeiten. Die Organisation, Koordination und Betreuung des Messeauftritts des IPC auf der *Sensor 2003* und *Achema 2003* war eine harte, aber gute Schule.

Herrn Professor Dr. Heinz Oberhammer für die sehr freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. Nicolae Barsan für die Einführung in die Welt der Impedanz und die Betreuung.

Herrn Dr. S. Oprea für die Hilfestellungen bei elektronischen Problemen und Herrn Dr. A. Gurlo für die Zusammenarbeit bei MESO.

Herrn Dr. Cesare Malagu für die vielen ausgiebigen fachlichen und erbaulichen Diskussionen.

Frau Elke Nadler für die REM- Aufnahmen und die dabei stattgefundenen erklärenden Gesprächen, vor allem für MESO. In diesem Rahmen geht auch ein großer Dank an Wolfgang Neu, für die vielen Goldschichten. Der Werkstatt unter Leitung von Herrn Schaupp für die Anfertigung der mechanischen Teile.

Die gesamte Arbeitsgruppe Weimar (derzeitige und ehemalige Kollegen) für die herzliche Aufnahme, Ihre stetige Hilfsbereitschaft und Geduld.

Frau Ute Harbusch und Herrn Egon Merz für die abgenommenen Arbeiten (Verwaltung und Bestellwesen) und die anregenden Diskussionen, nicht nur im dienstlichen Bereich.

„Last but not least“ der private Kreis:

Meine Eltern für die Ermöglichung des Studiums; meine Schwester, meinen Schwager und meine Nichte Nina für die Unterstützung und die willkommene Ablenkungen; meinen Freund Mathias und die ganze Familie Nagel (Renate, Rolf, Alex), ohne deren Unterstützung und Zuspruch ich das alles nie geschafft hätte; alle meine Freunde, die mir stets zur Seite stehen.

---

## Lebenslauf

|                     |                                   |
|---------------------|-----------------------------------|
| Name                | Ourania Sachlara                  |
| Geburtstag/ort      | 01.08.1974 in Esslingen am Neckar |
| Familienstand       | ledig                             |
| Staatsangehörigkeit | griechisch                        |

## *Schulausbildung*

|           |  |
|-----------|--|
| 1980-1984 | St. Bernhardt Grundschule in Esslingen, parallel dazu:                   |
| 1981-1985 | griechische Grundschule in Esslingen                                     |
| 1984-1985 | Schelztor- Gymnasium in Esslingen  |
| 1985-1993 | griechische Grundschule, Gymnasium und Lyzeum in Thessaloniki            |
| 12/1992   | Certificate of Proficiency in English am British Council in Thessaloniki |
| 06/1993   | Apolyterion, gleichwertig mit deutschem Abitur                           |

## *Studium*

|                 |  |
|-----------------|--|
| 04/1995-08/2001 | Chemie an der Eberhardt-Karls-Universität Tübingen   |
| 08/1997         | Abschluss: Vordiplom   |
| 04/2001-08/2001 | Diplomarbeit am IPC mit dem Thema „CO-Detektion mit Pt- dotierten SnO <sub>2</sub> - Dickschichtsensoren unter Einfluss der Luftfeuchtigkeit mittels Impedanzspektroskopie“ unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Gauglitz und Dr. Udo Weimar |
| 03/2001-04/2004 | Wissenschaftliche Mitarbeit am IPC im Landesforschungsprojekt „Elektronik mit mesoskopischen Systemen – Grundlagen und Anwendungen“ (MESO)   |
| 09/2001-09/2005 | Anfertigung der vorliegenden Dissertation am IPC unter der Anleitung von Dr. Udo Weimar  |