

Thermische Stabilität
geordneter, multimodal-poröser
 In_2O_3 - und SnO_2 -Materialien

Gezielte Modifikation von Syntheseparametern
und Untersuchungen zu gassensorischen
Eigenschaften

Genehmigte Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
— Dr. rer. nat. —

der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn

von
Dominik Klaus, M.Sc.
geboren in Lich

Paderborn, August 2014

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Paderborn in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Tiemann in der Zeit von Februar 2011 bis August 2014 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Tiemann

Zweitgutachter: Dr. Thorsten Wagner

FÜR
PASCAL, MICHELLE UND JULIA

IHR HABT MIR GEZEIGT, WIE STARK SELBST JUNGE MENSCHEN SEIN KÖNNEN, WIE
WICHTIG ES IST IMMER AN SEINE ZIELE ZU GLAUBEN UND WAS ES BEDEUTET, WENN MAN
WEIß, DASS IMMER JEMAND FÜR EINEN DA IST.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	VII
Eidesstattliche Erklärung	XI
Kurzfassung	XIII
Abstract	XV
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Geordnet-poröse Metalloxide durch Strukturreplikation.....	5
2.1.1 ‘soft templating‘ Verfahren	6
2.1.2 ‘hard templating‘ Verfahren	9
2.2 Kristallisationsprozess bei Metalloxiden	15
2.2.1 Keimbildung	16
2.2.2 Wachstum aus der Lösung	20
2.2.3 Reifung in Lösung	23
2.2.4 Wachstum und Reifung im Feststoff	25
2.3 Eigenschaften der verwendeten Metalloxide	31
2.3.1 Indiumoxid (In_2O_3)	31
2.3.2 Zinn(IV)-oxid (SnO_2)	45
2.4 Halbleiter-Gassensoren	51
2.4.1 Grundlegende Informationen und Einsatzgebiete von Halbleiter-Gassensoren	51
2.4.2 Messverfahren	53
2.4.3 Funktionsprinzip eines Halbleiter-Gassensors	61
3 Experimentelles	75
3.1 Synthesen	75
3.1.1 Geordnet-poröse Silica-Matrices (KIT-6 und SBA-15)	75

3.1.2	Silica-Monolithe.....	76
3.1.3	Mesoporöses Indiumoxid (In_2O_3).....	78
3.1.4	Mesoporöses Zinn(IV)-oxid (SnO_2).....	79
3.1.5	Mesoporöse Indiumoxid-Monolithe.....	80
3.1.6	Mesoporöse Zinn(IV)-oxid-Monolithe.....	81
3.1.7	Sensorpräparation.....	81
3.2	Charakterisierungsmethoden	83
3.2.1	Stickstoff-Physisorption	83
3.2.2	Röntgenbeugung.....	85
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenanalyse	86
3.3	Messaufbauten	87
3.3.1	Gasmischer und Messblock	87
3.3.2	Ozongenerator	90
3.3.3	Messvorrichtung Metalloxidmonolithe.....	90
4	Ergebnisse und Diskussion	93
4.1	Charakterisierung der verwendeten Templat-Strukturen	95
4.2	Synthese von geordnet-mesoporösem Indiumoxid mittels Schmelzimpregnierung	99
4.2.1	Ergebnisse des <i>nanocasting</i> -Verfahrens mit SBA-15 als Templat-Struktur	99
4.2.2	Ergebnisse des <i>nanocasting</i> -Verfahrens mit KIT-6-80 als Templat-Struktur	103
4.3	Umsetzung des Kompositmaterials im geschlossenen Reaktor	107
4.3.1	<i>Nanocasting</i> -Verfahren im geschlossenen Reaktor mit SBA-15 als Templat-Struktur.....	108

4.3.2	<u>Nanocasting-Verfahren im geschlossenen Reaktor mit KIT-6-80 als Templat-Struktur.....</u>	<u>110</u>
4.4	<u>Einfluss des Imprägnierungsverfahrens auf das Porensystem der Replika-Struktur</u>	<u>113</u>
4.4.1	<u>SBA-15 als Templat-Struktur für die Synthese eines geordnet-porösen In_2O_3.....</u>	<u>113</u>
4.4.2	<u>KIT-6-80 als Templat-Struktur für die Synthese eines geordnet-porösen Indiumoxids.....</u>	<u>118</u>
4.5	<u>Synthese von multimodalem In_2O_3.....</u>	<u>123</u>
4.6	<u>Geordnet-poröses Zinn(IV)-oxid synthetisiert mit KIT-6 als Templat-Struktur.....</u>	<u>127</u>
4.7	<u>Thermische Stabilität der geordnet-mesoporösen Strukturen.....</u>	<u>131</u>
4.7.1	<u>Untersuchungen zum Diffusionsverhalten von Methan in porösen SnO_2 Komposit-Monolithen</u>	<u>132</u>
4.7.2	<u>Temperbehandlung der In_2O_3-Proben mit multimodalen Porensystemen.....</u>	<u>135</u>
4.7.3	<u>Thermische Behandlung der synthetisierten SnO_2- Proben.....</u>	<u>148</u>
4.8	<u>Einfluss des Porensystems auf die Sensoreigenschaften</u>	<u>155</u>
4.8.1	<u>Multimodales In_2O_3 als sensitive Schicht.....</u>	<u>155</u>
4.8.2	<u>Geordnet-poröses SnO_2 als Sensormaterial.....</u>	<u>166</u>
5	<u>Zusammenfassung</u>	<u>171</u>
6	<u>Ausblick</u>	<u>175</u>
<u>Anhang</u>		<u>177</u>
<u>Herleitung der Ladungsträgerdichte an der Oberfläche eines n- Halbleiters.....</u>		<u>177</u>
<u>Berechnung der Wandstärke der Silica-Matrices</u>		<u>183</u>

<u>Stickstoff-Physisorptionsmessungen der geordnet-porösen</u>	
<u>Indiumoxide.....</u>	<u>185</u>
<u>REM-Aufnahmen von geordnet-porösem Indiumoxid.....</u>	<u>191</u>
<u>Sensormessungen der geordnet-porösen SnO₂-Materialien</u>	<u>193</u>
<u>Abbildungsverzeichnis</u>	<u>199</u>
<u>Tabellenverzeichnis</u>	<u>215</u>
<u>Literaturverzeichnis.....</u>	<u>217</u>
<u>Danksagung.....</u>	<u>227</u>
<u>Liste der Publikationen.....</u>	<u>229</u>

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und alle benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe. Die vorliegende Dissertation wurde zuvor keiner anderen Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Paderborn, den 30.08.2014

Dominik Klaus

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung und Verbesserung der thermischen Stabilität geordnet-poröser Metalloxide (In_2O_3 , SnO_2). Als Kriterium für die thermische Stabilität dient das Volumen der Poren bis zu einem Porendurchmesser von 16 nm ($\text{PV}^{0-16\text{nm}}$).

Es werden gezielt Proben synthetisiert, die sich in bestimmten Parametern (Porensystem, Partikelgröße, Größe der einkristallinen Domänen) unterscheiden, um so deren Einfluss auf die thermische Stabilität zu beurteilen.

Dazu werden Silica-Materialien mit Porensystemen unterschiedlicher Geometrie und variablem Porendurchmesser nach dem *endotemplating*-Verfahren synthetisiert. Diese dienen als Strukturmatrix zur Herstellung geordnet-poröser Metalloxide durch das *exotemplating*-Verfahren. Zur Charakterisierung werden N_2 -Physisorption, Pulver-Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie verwendet.

Es kann gezeigt werden, dass eine definierte Porenstruktur mit einheitlichem Porendurchmesser zu einer höheren thermischen Stabilität des Porensystems im Metalloxid führt.

Via *drop-coating* Verfahren präparierte Sensorschichten (resistiver Gassensor) zeigen eine negative Entwicklung der Sensitivität mit zunehmendem Verlust der Porenstruktur. In_2O_3 offenbart außerdem eine Signalabhängigkeit vom Durchmesser der porösen Partikel. Bei SnO_2 verursacht Kohlenmonoxid (CO) als Testgas eine deutliche Reaktion, wohingegen die Widerstandsänderung bei Methan (CH_4) gering ausfällt.

Abstract

Objectives of this work are the investigation and the improvement of the thermal stability of ordered mesoporous metal oxides (In_2O_3 , SnO_2). For this purpose samples are synthesized by established procedures and characterized with respect to their thermal stability. The pore volume of the mesopores up to a diameter of 16 nm ($\text{PV}^{0-16\text{nm}}$) serves as a criterion.

In the following specific samples with variable parameters (pore structure, particle size, size of the crystalline domains) are synthesized to investigate the influence on the thermal stability.

Silica materials with a geometrically different pore system and variable pore diameters (KIT-6, SBA-15) are synthesized by the so called endotemplating mechanism. They are used to fabricate ordered porous metal oxides by the exotemplating procedure. The resulting materials are characterized by N_2 physisorption, powder X-ray diffraction, as well as scanning electron microscopy.

It is found that the thermal stability depends on the existing pore system of the metal oxides. A more defined pore structure with a narrow pore size distribution results in a higher stability.

Sensitive layers for gas sensing are prepared via *drop-coating*. Generally it is found that a loss of the ordered porous structure results in a decline of the respective sensor signal. For In_2O_3 the signal also depends on the diameter of the porous particles. SnO_2 sensors show satisfying response when CO is offered as test gas whereas the signal for CH_4 is comparably low.

1 Einleitung

Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren (MOX) sind elektronische Bauteile, die es ermöglichen, beispielsweise durch Änderungen ihrer resistiven Eigenschaften, reduzierende und/oder oxidierende Gase zu detektieren.

Aktuelle Forschungsthemen im Bereich der MOX befassen sich mit den sogenannten „3S“: Selektivität, Sensitivität und Stabilität. [1,2]

Die Selektivität kann unter anderem durch die Wahl eines geeigneten Halbleitermaterials [3], durch das Aufbringen von zusätzlichen Filterschichten [4] oder die Verwendung eines Sensor-Arrays [5] gesteigert werden. Hierbei handelt es sich allerdings um ein sehr komplexes Thema, weshalb im Folgenden nicht näher darauf eingegangen werden kann.

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist die thermische Stabilität geordnet-mesoporöser Metalloxide.

Die thermische Stabilität einer porösen Struktur und ihre Sensitivität im Hinblick auf die Anwendung in MOX sind in den meisten Fällen sehr eng miteinander verknüpft. [6] Für eine Steigerung der Sensitivität werden Materialien synthetisiert, die aus möglichst kleinen, einkristallinen Nanopartikeln bestehen. [7] Solche Materialien sind allerdings thermisch nicht sehr stabil und neigen dazu, durch Reifungsprozesse ihre Morphologie zu verändern [8]. Dies wiederum hat negative Auswirkungen auf die sensitiven Eigenschaften der Halbleiterschicht.

Daher sollen im Rahmen dieser Arbeit auch thermisch aktivierte Wachstumsprozesse untersucht werden. Ein besseres Verständnis dieser Prozesse soll dazu führen, die Materialien hinsichtlich ihrer strukturellen Stabilität zu optimieren.

Das Ziel ist es, eine Synthese auszuarbeiten, die es ermöglicht, durch gezieltes Einstellen bestimmter Parameter (Porensystem, Partikelgröße,

Größe der einkristallinen Domänen) ein Material zu generieren, welches sowohl eine ausreichende thermische Stabilität als auch eine akzeptable Sensitivität für den Einsatz als MOX aufweist.

Aufgrund eines hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses und der Tatsache, dass die Wandstärke der porösen Struktur im Bereich weniger Nanometer liegt, sind geordnet-mesoporöse Metalloxide ideale Kandidaten für den Einsatz als sensitive Schicht in MOX. [9]

Hergestellt werden diese porösen Materialien durch Templat-Verfahren, bei denen eine geordnet-poröse Silica-Matrix mit definiertem Porensystem als strukturgebende Komponente dient. Variationen in einzelnen Syntheseschritten eines solchen Replikationsprozesses führen zu Unterschieden im Porensystem der synthetisierten Indiumoxide beziehungsweise Zinn(IV)-oxide. Dies wiederum hat Einfluss auf die thermische Stabilität der geordnet-porösen Struktur und die Diffusion des angebotenen Testgases in der sensitiven Halbleiterschicht. [10,11]

Neben den Untersuchungen zur thermischen Stabilität soll außerdem untersucht werden, welchen Einfluss die Optimierung der strukturellen Stabilität auf das resultierende Sensorsignal hat.

Vorteile, wie eine sehr hohe Empfindlichkeit, die Möglichkeit einer einfachen Herstellung sowie chemische Robustheit, machen diese Materialien interessant für eine Vielzahl von weiteren Einsatzmöglichkeiten. [9,12,13] Dazu gehören unter anderem die Umwandlung oder Speicherung von Energie in der Photovoltaik, in Lithium-Ionen-Batterien und in Superkondensatoren. Bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen führt die große Oberfläche zu einer Steigerung der Effizienz [14] und die geordnete Porenstruktur mit Wandstärken im Bereich weniger Nanometer sorgt für eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. [15] Ein weiterer Vorteil des Einsatzes von geordnet-mesoporösen Metalloxiden als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien sind beispielsweise kurze Diffusionswege der Lithium-Ionen aufgrund dünner Porenwände in der porösen Struktur, die sich positiv auf die Lade-

beziehungsweise Entladezeiten auswirken. [16] Des Weiteren werden mesoporöse Metalloxide mit geordneter Porenstruktur in der Katalyse (Säurekatalyse, Photokatalyse, Red-Ox-Reaktionen) und als Molekularsiebe bei Adsorptionsprozessen eingesetzt. [13] Dabei spielt unter anderem der über die Synthese definierbare Durchmesser der vorhandenen Poren eine wichtige Rolle.

2 Grundlagen

2.1 Geordnet-poröse Metalloxide durch Strukturreplikation

In dieser Arbeit werden geordnet-mesoporöse Metalloxide durch Strukturreplikation aus einer zuvor hergestellten Silica-Matrix synthetisiert. Für die Herstellung solcher periodisch-geordneter Porensysteme mit idealerweise eindeutig definierter Porendurchmesserverteilung ist eine Templat-Struktur mit einem ebenso hochgeordneten Porensystem notwendig. Die erste erfolgreiche Synthese von geordnet-porösem Silica gelang amerikanischen Forschern der Mobil Research and Development Corporation im Jahre 1992. [17]

Die prominentesten Vertreter dieser sogenannten M41S-Familie sind das MCM-41 und das MCM-48 (MCM = *Mobil Composition of Matter*), deren geordnet-poröse Strukturen schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt sind.

Nach einer Definition der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) handelt es sich um mesoporöse Materialien, wenn deren Poren einen Durchmesser im Bereich von 2 nm bis 50 nm aufweisen. Ist der Porendurchmesser kleiner als 2 nm, werden die Materialien als mikroporöse Materialien bezeichnet. Bei einem Porendurchmesser von über 50 nm handelt es sich laut Definition um makroporöse Materialien. [18]

Aufgrund der Eigenschaften, wie zum Beispiel einem hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnis, variablen Porendurchmessern und einer definierten Porendurchmesserverteilung, finden mesoporöse Materialien in den unterschiedlichsten Bereichen Anwendung. Hierzu gehören unter anderem der Einsatz als sensitive Schichten in Halbleiter-Gassensoren [9], als Trägermaterial in Drug Delivery-Systemen [19] oder als Membran, respektive Molekularsieb [20]. Weitere wichtige Anwendungsmöglichkeiten finden sich in der Katalyse [21] sowie in der Elektrochemie, zum Beispiel bei

elektrochemischen Biosensoren [22]. Außerdem sind mesoporöse Materialien ein wichtiger Bestandteil der Forschung bei neuartigen, hochleistungsfähigen Batterien, Akkumulatoren und auch bei den sogenannten Superkondensatoren, in welchen sie aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche als Elektroden eingesetzt werden. [23]

Geordnet-mesoporöse Materialien können auf unterschiedliche Weisen synthetisiert werden. Die porösen Silica-Matrices werden nasschemisch durch das '*soft templating*' Verfahren hergestellt. Dieses Verfahren wird auch dazu verwendet, bestimmte poröse Metalloxide, wie TiO_2 , ZrO_2 , Nb_5O_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , SnO_2 , WO_3 oder $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, herzustellen. [24]

Wird hingegen bei der Synthese von mesoporösen Metalloxiden eine Silica-Matrix als starre Abformungsmatrix eingesetzt, wird dieser Vorgang als '*hard templating*' Verfahren bezeichnet. Die erste Arbeit, in der geordnet-poröses kristallines Metalloxid (Cr_2O_3) durch ein '*hard templating*' Verfahren synthetisiert wurde, stammt aus dem Jahr 2003. [25]

Die chemischen Vorgänge beider Verfahren zur Herstellung geordnet-mesoporöser Materialien werden in den folgenden beiden Abschnitten detailliert beschrieben.

2.1.1 '*soft templating*' Verfahren

Nasschemische Methoden zur Herstellung geordnet-mesoporöser Silica-Materialien erfolgen in der Regel unter Sol-Gel-chemischen Bedingungen.

Beim '*soft templating*' Verfahren wird der Selbstordnungsprozess von Amphiphilen in einer Lösung ausgenutzt. Diese strukturdirigierenden Agenzien, in dieser Arbeit das Blockcopolymer Pluronic[®] P-123, bilden oberhalb einer kritischen Konzentration Mizellen aus, welche sich wiederum in einer flüssig-

kristallinen Phase regelmäßig anordnen können (Abbildung 2.1). Nach Zugabe eines anorganischen *precursor*-Materials, hier: Tetraethylorthosilicat (TEOS), findet eine Anlagerung dieser Spezies um die Mizellen statt. Durch Hydrolyse und Kondensation entsteht in der wässrigen Phase ein amorphes Silica-Material. [17,26] Abschließend werden die strukturdirektierenden Agenzien aus den Poren der Silica-Phase entfernt. Diese Art der Synthese wird in der entsprechenden Fachliteratur als *endotemplating*-Verfahren oder auch '*soft templating*' bezeichnet. [27]

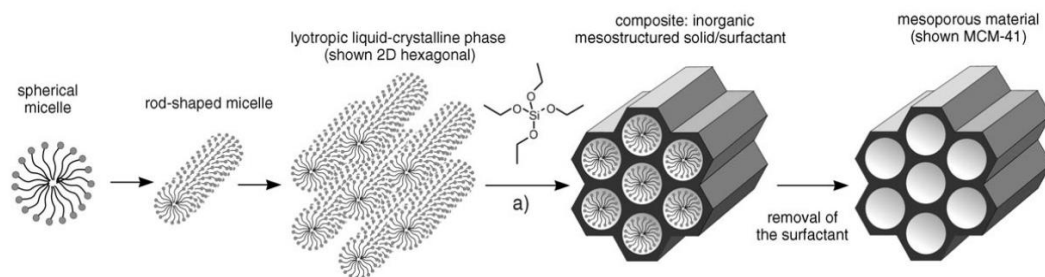


Abbildung 2.1

Schematische Darstellung der einzelnen Syntheseschritte für das '*soft templating*' Verfahren bei der Herstellung von geordnet-mesoporösem Silica am Beispiel der MCM-41 Struktur. Nach dem Überschreiten einer kritischen Mizellenkonzentration und dem dadurch hervorgerufenen Selbstordnungsprozess wird TEOS als *precursor*-Material (a) für das spätere Silica hinzugegeben und ordnet sich um die in einer flüssig-kristallinen Phase befindlichen Mizellen an. [28]

In Abhängigkeit der verwendeten Chemikalien unterscheiden sich die synthetisierten porösen Materialien sehr stark in ihren strukturellen Eigenschaften. Die beiden gängigsten Porenstrukturen sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Dabei handelt es sich unter anderem um das MCM-41. Dieses Material weist eine geordnet-poröse Struktur mit zweidimensionaler, hexagonaler Anordnung auf. Die Raumgruppe dieser Struktur lautet *p6mm*. Dagegen weist das MCM-48 ein kubisch geordnetes Porensystem

(Raumgruppe $1a\bar{3}d$) auf. [28] In dieser Arbeit werden geordnet-mesoporöse Silica-Matrices verwendet, die genau diesen beiden Raumgruppen zuzuordnen sind. Es handelt es sich dabei um das hexagonal geordnete SBA-15 [29,30] sowie das KIT-6 Silica [31], welches sich durch eine kubische Porengeometrie auszeichnet.

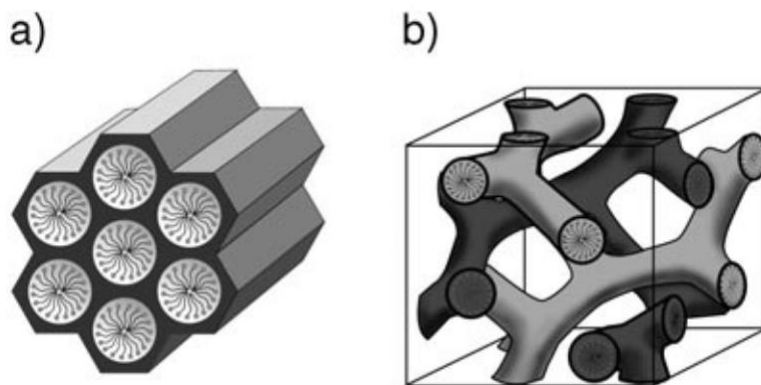


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der Porensysteme der beiden prominentesten Vertreter der M41S-Familie, dem hexagonal geordneten MCM-41 (a), sowie dem kubisch geordneten MCM-48 (b). [28]

Der Unterschied zum MCM-41 beziehungsweise zum MCM-48 besteht neben einem größeren Porendurchmesser auch darin, dass die in den Materialien vorhandenen Mesoporen zusätzlich durch kleinere Poren (typischerweise Mikroporen) miteinander verbunden sind. Diese spielen bei den Abformungsprozessen eine wichtige Rolle, da eine Variation in der Befüllung der Poren einen Einfluss auf die Porenstruktur der synthetisierten Metalloxide hat. [32]

2.1.2 'hard templating' Verfahren

Während des Prozesses der Strukturabformung (Abbildung 2.3) wird eine poröse Strukturmatrix mit einem *precursor*-Material imprägniert, ehe das so entstandene Kompositmaterial einer thermischen Behandlung im Ofen unterzogen wird. Im abschließenden Syntheseschritt wird dann die Matrix aus dem Kompositmaterial entfernt. Durch diesen Abformungsprozess entsteht eine geordnet-poröse, negative Replika-Struktur der verwendeten Templat-Matrix.

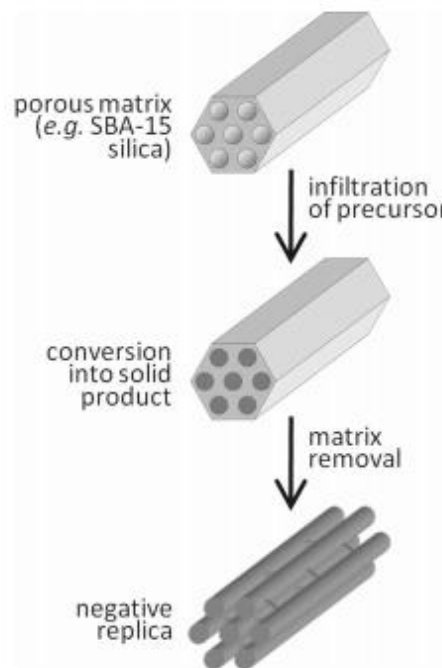


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung des Prozesses der Strukturreplikation am Beispiel einer SBA-15 Matrix. [10]

Die Verwendung des Wortes Templat im Zusammenhang mit einem Struktur-Replikationsprozess impliziert, dass das Porensystem der synthetisierten Replika-Matrix eindeutig durch die eingesetzte Templat-Struktur definiert wird.

Der Begriff *'repeated templating'* beschreibt einen mindestens zweistufigen Syntheseprozess (Abbildung 2.4), bei dem sowohl die Ausgangsmatrix als auch die Replika-Matrix durch ein Templat-Verfahren hergestellt werden. [10]

Da sich die Porendurchmesser der hergestellten Proben in der Größenordnung von einigen Nanometern befinden, wird dieser Abformungsprozess in der Literatur auch als *nanocasting* bezeichnet. [10]

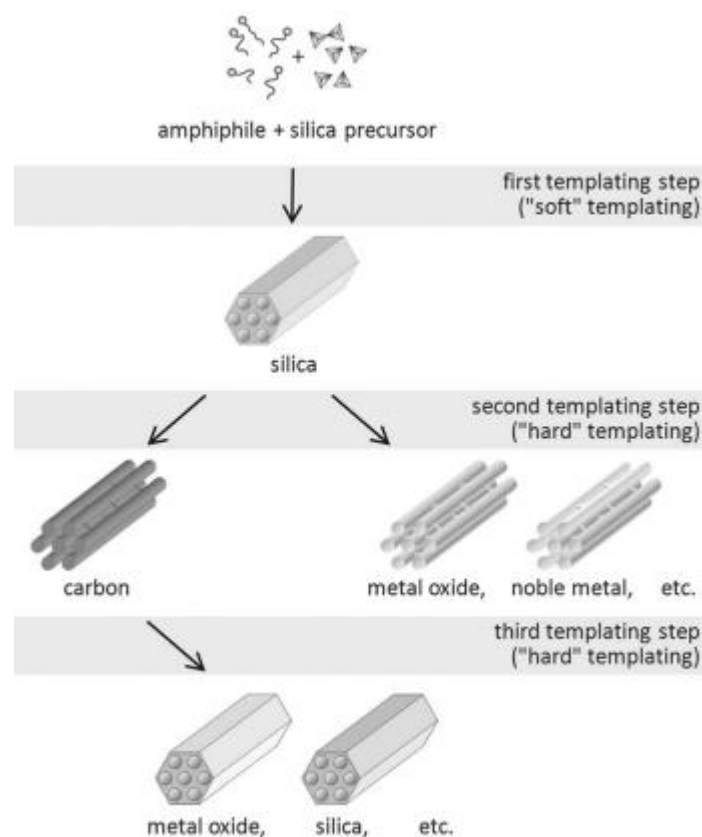


Abbildung 2.4

Schematische Darstellung des *'repeated templating'* Prozesses zur Herstellung eines geordnet-mesoporösen Materials. In der ersten Stufe findet die Synthese der Silica-Matrix durch *'soft templating'* (*endotemplating*-Verfahren) statt. Die beiden nächsten Schritte des Replikationsprozesses werden mittels der *'hard templating'* Methode (*exotemplating*-Verfahren) durchgeführt. [10]

In Abbildung 2.4 ist zu erkennen, dass beim *nanocasting*, welches ebenfalls als *exotemplating*-Verfahren oder *'hard templating'* bezeichnet wird, abhängig vom gewünschten Endprodukt, mehrere Abformungsschritte notwendig sein können. Dies ist unter anderem dann der Fall, wenn die poröse Replika-Struktur die Entfernung der Silica-Matrix aus dem Kompositmaterial durch Ätzen mit Natronlauge oder Flusssäure nicht übersteht. Dann kann alternativ mesoporöser Kohlenstoff als Struktur-Matrix verwendet werden. Dieser dient in einem zweiten Schritt als Struktur-Matrix für das eigentliche Endprodukt und kann, nach einem erfolgreichen *nanocasting*, durch einen thermischen Prozess und ohne den Einsatz weiterer Chemikalien, entfernt werden.

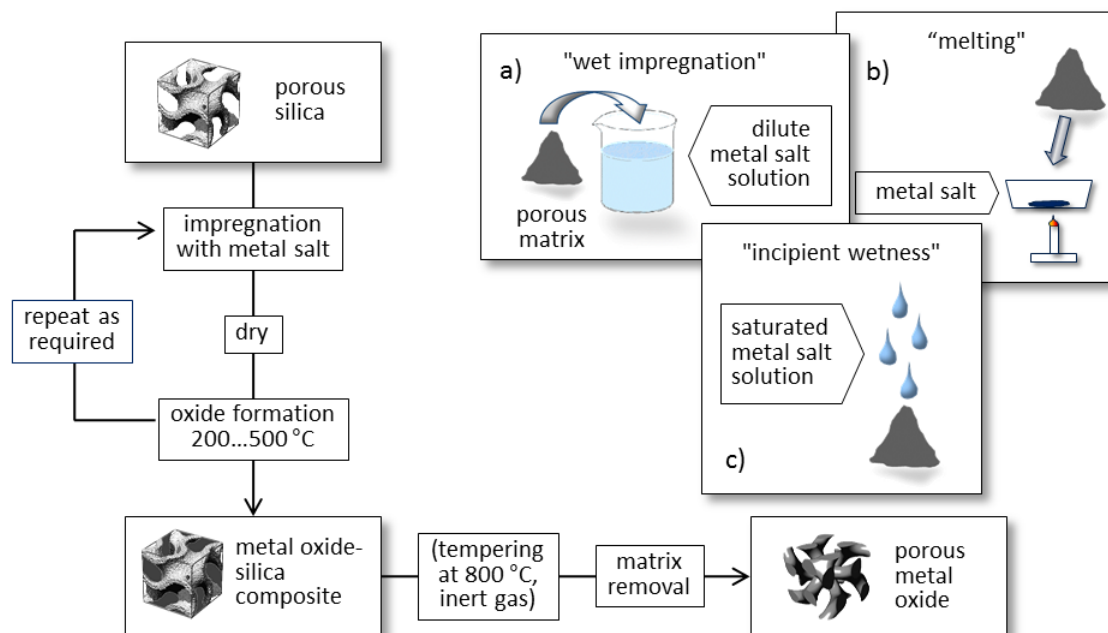


Abbildung 2.5 links: Abfolge der Syntheseschritte zur der Herstellung einer mesoporösen Metalloxydprobe im *'hard templating'* Verfahren. rechts: Verschiedene Methoden zur Imprägnierung des Metallsalz-*precursor*-Materials in die Strukturmatrix. (nach [10])

In Abbildung 2.5 sind die einzelnen Syntheseschritte für das *exotemplating*-Verfahren sowie die verschiedenen Möglichkeiten der Imprägnierung des *precursor*-Materials in die Silica-Matrix dargestellt.

Die Art und Weise der Beladung der Ausgangsmatrix mit dem *precursor*-Material und die Menge an gefülltem Porenvolumen haben einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität und die geordnet-mesoporösen Eigenschaften der erhaltenen Replika-Struktur. Zum einen muss gewährleistet sein, dass durch die entsprechende Imprägnierungsmethode genügend *precursor*-Material in allen Bereichen (Mikro- und Mesoporen) der Silica-Matrix deponiert wird. Das bedeutet, dass in manchen Fällen mehrere Imprägnierungszyklen mit jeweils sich anschließender thermischer Umsetzung notwendig sein können. Zum anderen soll vermieden werden, dass größere Mengen an *precursor*-Material außerhalb der Matrix deponiert werden, da so unstrukturiertes *bulk*-Material synthetisiert wird.

Detaillierte Untersuchungen bezüglich unterschiedlicher Imprägnierungsmethoden haben gezeigt, dass eine mehrmalige Imprägnierung mit einer geringeren Menge an *precursor*-Material und eine darauffolgende direkte Umsetzung positive Auswirkungen auf den *nanocasting* Prozess und die dadurch erhaltene Replika-Struktur haben. [33] Dennoch bleibt zu berücksichtigen, dass, aufgrund der unterschiedlichen Dichte von *precursor*-Material und resultierendem Metalloxid, das absolute Gesamtvolumen des hergestellten Oxids im Vergleich zur vorher imprägnierten Menge an *precursor*-Material um bis zu 90% geringer ausfallen kann. [34,35]

Grundsätzlich werden drei verschiedene Verfahren der Imprägnierung unterschieden. Die Imprägnierung ohne Lösemittel, mit in Lösung befindlichem *precursor*-Material oder mit der sogenannten ‘*two solvent*’ - Methode [36], auf die im Folgenden nicht näher eingegangen wird, weil sie in dieser Arbeit nicht zum Einsatz kommt.

Bei der lösemittelfreien Variante, die auch als *melt impregnation* (Abbildung 2.5 b) bezeichnet wird, findet eine Vermischung des vorab geschmolzenen

Metallsalz-*precursor*-Materials, zusammen mit der Silica-Matrix, statt. Es sollte allerdings berücksichtigt werden, dass auch diese Synthese nicht komplett wasserfrei abläuft. Der Grund hierfür ist Kristallwasser, welches einige Metallsalze, speziell diejenigen mit geringen Schmelztemperaturen, enthalten.

Weiterhin gibt es die Möglichkeit, mit einem in Wasser gelösten *precursor*-Material zu arbeiten. In einem Fall wird eine verdünnte *precursor*-Lösung zu der entsprechenden Silica-Matrix hinzugegeben. Dieses Vorgehen wird als sogenannte ‘*wet Impregnation*’ – Methode bezeichnet (Abbildung 2.5 a). Bei einer anderen Variante (‘*incipient wetness*’ – Methode) wird eine gesättigte Metallsalzlösung mit der Ausgangsstruktur vermischt (Abbildung 2.5 c).

Zwei Eigenschaften von mesoporösen Materialien, die einen grundlegenden Einfluss auf die späteren Sensoreigenschaften haben und durch das Imprägnierungs- respektive Umsetzungsverfahren entscheidend beeinflusst werden können, sind zum einen die Kristallinität und zum anderen die thermische Stabilität der porösen Struktur. [1] Durch die Strukturreplikation via *nanocasting* ist es möglich, die Umsetzung des *precursor*-Materials zum Oxid bei sehr viel höheren Temperaturen durchzuführen als es mit der ‘*soft templating*’ Methode realisierbar wäre. Dies führt dazu, dass die mesoporösen Oxide bei einer erneuten thermischen Belastung, beispielsweise während einer Sensormessung, weniger anfällig für temperaturinduzierte Veränderungen (Sinter- oder Reifungsprozesse) der geordnet-mesoporösen Struktur sind. [1] Eine gesteigerte thermische Stabilität bedeutet vielmehr ein höheres Anwendungspotential der porösen Metalloxidmatrix als sensitive Schicht in der Hochtemperatursensorik. [33,37,38]

Neben den intrapartikulären mesoporösen Eigenschaften spielt auch die Morphologie und Größe der porösen Metalloxidpartikel eine wichtige Rolle im Hinblick auf den Einsatz als sensitive Schicht im Halbleiter-Gassensor. Diese ist in engen Grenzen beeinflussbar. [12,39] Ein entscheidender Punkt hierbei

ist die Atmosphäre während der Umsetzung, die unter anderem Einfluss auf die Größe der erhaltenen Partikel hat. [35] (Siehe hierzu Kapitel 4.2 und 4.3.)

Sowohl für SnO_2 [40] als auch für In_2O_3 [41] konnte ein Zusammenhang zwischen der Morphologie und Größe der Partikel der Ausgangsmatrix und dem erhaltenen Replika-Material gefunden werden. So entstehen beispielsweise bei der Synthese von mesoporösem SnO_2 , für die Silica mit kugelförmigen Partikeln eingesetzt wurde, im Endprodukt Partikel mit vergleichbaren strukturellen Eigenschaften. Das gleiche Phänomen wurde auch bei monolithischen Strukturen beobachtet. [42]

2.2 Kristallisationsprozess bei Metalloxiden

Kristallisationsprozesse spielen eine wichtige Rolle bei der Synthese von Metalloxiden. Dies gilt auch für die Herstellung von geordnet-porösen Materialien, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden. Durch eine Variation verschiedener Parameter, wie zum Beispiel Temperatur, Konzentration des Ausgangsstoffs oder Umgebungsatmosphäre, können sowohl die Porenstruktur als auch die Morphologie der resultierenden Materialien stark beeinflusst werden. [8,35,43,44]

Generell wird ein Kristallisationsprozess in verschiedene Teilschritte untergliedert. Hierzu zählen die Keimbildung, das Wachstum, die Reifung und die Alterung.

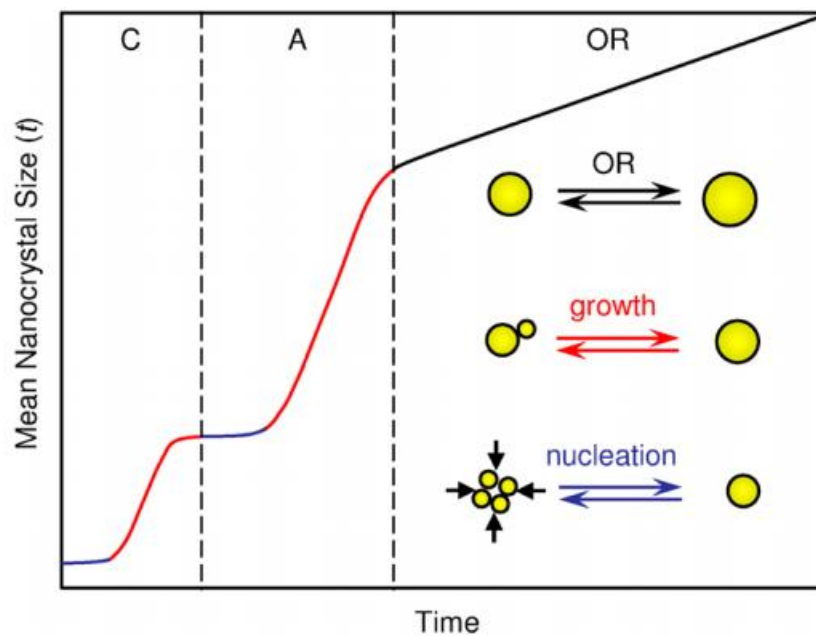


Abbildung 2.6 Schematische Darstellung der Vorgänge beim Kristallwachstum. Gezeigt ist der klassische Bereich (C) der Keimbildung und des Wachstums sowie Keimbildung und Wachstum durch Aggregation (A). Außerdem ist der Bereich, in dem die Ostwald-Reifung (OR) auftritt, zu erkennen. [43]

In Abbildung 2.6 sind die unterschiedlichen Phasen eines Kristallisationsprozesses dargestellt. Hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs werden die erste Phase der Keimbildung und das anschließende Wachstum als klassische Phasen der Kristallisation bezeichnet. Die hier entstandenen Nanopartikel haben einen Durchmesser im Bereich von 1-3 nm.

Im Anschluss an diese erste Phase findet eine erneute Keimbildung und ein Wachstum, beides durch Aggregationsprozesse, statt. [45] In diesen Bereich fällt auch die sogenannte Koaleszenz (engl. *oriented attachment*). Die letzte Phase des Kristallisationsprozesses bildet die Ostwald-Reifung. Auf beide Wachstumsmechanismen wird in Kapitel 2.2.2 näher eingegangen.

Es ist durchaus möglich, dass nicht alle Phasen während eines Kristallisationsprozesses durchlaufen werden oder dass sich einzelne Phasen überlappen. [43]

2.2.1 Keimbildung

Die Keimbildung in einem System ist ein thermodynamischer Prozess, bei dem sich die freie Enthalpie ändert. Grundsätzlich wird zwischen einer homogenen (spontanen) und einer heterogenen Keimbildung unterschieden. Bei der homogenen Keimbildung in Lösung verbinden sich gelöste Ionen oder Moleküle zu größeren Teilchen, ohne dass ein Fremdstoff an der Entstehung beteiligt ist. Bei der heterogenen Keimbildung findet eine Adsorption der Ionen oder Moleküle an Fremdkeimen statt. Diese sind aufgrund von Verunreinigungen im System vorhanden oder können gezielt in das System eingebracht werden. [44]

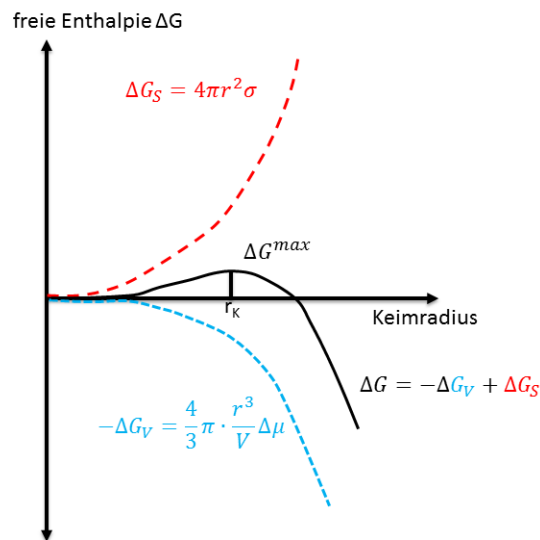


Abbildung 2.7 Enthalpiediagramm zur homogenen Keimbildung. Aufgetragen ist die freie Enthalpie des Systems in Abhängigkeit des Keimradius. ΔG_V ist die Änderung der Enthalpie im Volumen und ΔG_S die Enthalpie der zusätzlich entstandenen Oberfläche durch die Nanopartikel.

Für die spontane Keimbildung ist ein gewisser Energieaufwand notwendig. Dies ist ersichtlich durch die Änderung der freien Enthalpie (Abbildung 2.7). Ausgelöst wird dieser Prozess durch die sogenannte Übersättigung S . Diese Größe gibt Auskunft über die Konzentration der Ionen oder Moleküle in der Lösung und hat einen Einfluss auf die Anzahl der Keime [44]:

$$S = \frac{c - c_s}{c_s} \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet c die tatsächliche Konzentration und c_s die Sättigungskonzentration.

Die freie Enthalpie ΔG bei einem Phasenübergang aus der Ausgangsphase in die feste Phase setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen. Hier

spielt vor allem der Unterschied im chemischen Potential zwischen den Molekülen in Lösung (μ_s) und den Molekülen im *bulk*-Material der Kristallphase (μ_c) eine wichtige Rolle [45]:

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c \quad (2.2)$$

Die Differenz der chemischen Potentiale kann auf der Grundlage der Thermodynamik wie folgt ausgedrückt werden [44]:

$$\Delta\mu = k_B T \ln(S) \quad (2.3)$$

In Gleichung (2.3) steht k_B für die Boltzmann-Konstante, T für die absolute Temperatur und S ist die Übersättigung aus Gleichung (2.1). Ist die Potentialdifferenz positiv, liegt eine Übersättigung vor und eine Keimbildung, beziehungsweise ein Wachstum der entstandenen Keime ist möglich. In diesem Fall existiert ein metastabiles Gleichgewicht, das über einen langen Zeitraum existieren kann. [44] Die Keime können durch Wachstum ihre freie Enthalpie wieder verringern (Abbildung 2.7). Gilt dagegen $\Delta\mu < 0$ führt dies dazu, dass sich die gebildeten Keime wieder auflösen. [45]

Zusätzlich zur oben beschriebenen Änderung der Energie im Volumen ΔG_V muss für die Bestimmung der resultierenden freien Enthalpie ΔG auch die Oberflächenenergie der entstandenen Nanopartikel berücksichtigt werden. Dabei wird angenommen, dass es sich um sphärische Partikel handelt. [45]

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S = -n\Delta\mu + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.4)$$

Hier steht r für den Radius des Keims und σ für die Oberflächenenergie. Unter der Annahme, dass jedes Molekül im Keim ein Volumen V einnimmt, besteht jeder Keim aus $(4/3)\pi r^3/V$ Molekülen. Damit ergibt sich aus Gleichung (2.4) folgender Ausdruck für die freie Enthalpie [45]:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi \cdot \frac{r^3}{V} \Delta\mu + 4\pi \cdot r^2 \sigma \quad (2.5)$$

Sowohl die resultierende freie Enthalpie ΔG als auch die beiden Summanden für den Beitrag des Volumens und der Oberfläche sind in Abbildung 2.7 in Abhängigkeit des Keimradius dargestellt. Das im schwarzen Graph dargestellte Maximum ΔG^{\max} gibt die Schwellenenergie an, ab der ein Keimbildungsprozess im vorliegenden System zum Wachstum führt. [45]

Um den Wert für den kritischen Keimradius r_K zu bestimmen wird $d\Delta G/dr = 0$ berechnet. Auf diese Weise erhält man den Ausdruck:

$$r_K = \frac{2 \cdot V \cdot \sigma}{\Delta\mu} \quad (2.6)$$

Setzt man nun Gleichung (2.3) in Gleichung (2.6) ein so ergibt sich die Gibbs-Thomson-Gleichung:

$$r_K = \frac{2 \cdot V \cdot \sigma}{k_B T \ln(S)} \quad (2.7)$$

Diese Gleichung ist von grundlegender Bedeutung für die Beschreibung von Keimungsprozessen und stellt den Zusammenhang zwischen der Übersättigung, der Temperatur und dem kritischen Radius her. Um das

Maximum der freien Enthalpie zu berechnen, wird der kritische Radius aus Gleichung (2.7) in Gleichung (2.5) eingesetzt. Dies führt zu:

$$\Delta G^{max} = \frac{\beta \cdot V^2 \cdot \sigma^2}{[k_B T \ln(S)]^2} \quad (2.8)$$

Dabei ist β ein Vorfaktor mit dem Wert $16\pi/3$. Die Kinetik des Keimbildungsprozesses lässt sich mit einer Arrhenius-Gleichung beschreiben, die auch das in Gleichung (2.8) berechnete Maximum der freien Enthalpie beinhaltet [44,45]:

$$J = A \cdot e^{\frac{-\Delta G^{max}}{k_B T}} \quad (2.9)$$

Bei einer homogenen Keimbildung ist A eine Konstante und die Werte für J in Abhängigkeit der Übersättigung geben die Möglichkeit zur Berechnung der Oberflächenspannung σ . [44]

2.2.2 Wachstum aus der Lösung

Fundamentale Beiträge zum Verständnis der Vorgänge beim Wachstum eines Kristalls lieferten Kossel [46] und Stranski [47] Ende der 1920er Jahre. Aus ihren Arbeiten entstammte das erste theoretische Modell zur Beschreibung des Kristallwachstums auf atomarer Ebene. [48] Der Kristall besteht in diesem Modell aus einem Würfel (Abbildung 2.8).

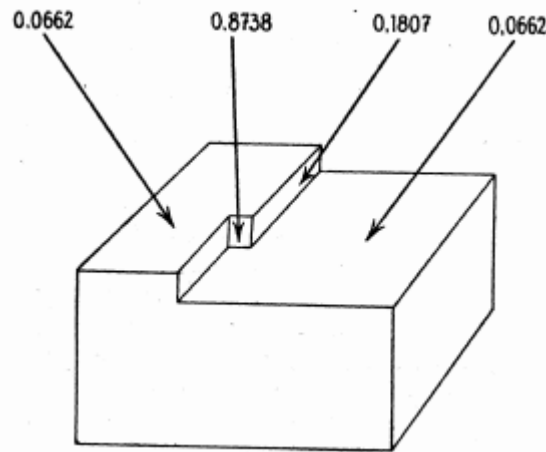


Abbildung 2.8 Veranschaulichung des Kristallwachstums durch ein Würfelmodell mit Angabe der Energie, die durch den Einbau eines Ions oder Moleküls an der entsprechenden Stelle gewonnen wird. [46]

Das Wachstum geschieht hierbei durch die Aufnahme einzelner Ionen oder Moleküle, im Modell kleinere Würfel, auf der Oberfläche eines Keims. Dabei ist zu beachten, dass die Würfeloberfläche aus energetischen Gesichtspunkten nicht äquivalente Plätze besitzt. Das bedeutet, es gibt Bereiche, in denen es für Ionen oder Moleküle energetisch günstiger ist, sich anzulagern. Dies sind vor allem die Plätze, von denen ein zweidimensionales Wachstum auf der Oberfläche ausgeht und die dazu führen, dass eine Ebene vervollständigt wird. Die Bildung eines sogenannten Flächenkeims ist im Vergleich dazu eine energetisch ungünstige Variante des Wachstums. Sie hängt von der Übersättigung der Lösung ab. Je geringer diese ist, desto unwahrscheinlicher ist die Abscheidung eines neuen Flächenkeims. Findet ein Kristallwachstum statt, bei dem eine Fläche nach der anderen wächst, wird dies als mononukleares Wachstum bezeichnet. Wachsen mehrere Schichten in verschiedenen Ebenen parallel, wird von einem polynuklearen Wachstum gesprochen. Ist in diesem Modell die Übersättigung zu gering, kann es sein, dass sich kein Flächenkeim mehr bildet und somit kein Kristallwachstum mehr stattfinden kann. [44]

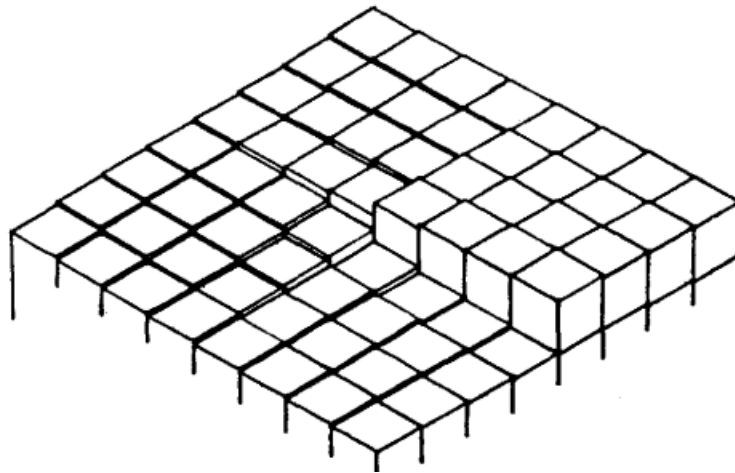


Abbildung 2.9 **Schematische Darstellung des Modells von Frank, bei dem ein spiralförmiges Kristallwachstum diskutiert wird. [49]**

Aus diesem Grund wurde von Frank 1949 [49] ein neues Modell entwickelt, das einen spiralförmigen Wachstumsprozess des Kristalls zulässt (Abbildung 2.9). Aufgrund der nicht perfekten Oberfläche durch das schraubenartige Anwachsen des Kristalls ist bei diesem Modell die Bildung von Flächenkeimen nicht mehr notwendig. Dies führt dazu, dass selbst bei einer geringen Übersättigung ein Kristallwachstum beobachtet werden kann. [44,49]

Generell spielen beim Wachstum von Kristallen verschiedene Faktoren eine wichtige Rolle. Dabei kommt es zunächst auf die Diffusion der Ionen, beziehungsweise Moleküle aus der Lösung an. Die Adsorption dieser Teilchen an der Oberfläche kommt dabei genauso zum Tragen, wie der Transport zu einem geeigneten Platz.

2.2.3 Reifung in Lösung

Kristalle, die durch Keimbildungsprozesse und anschließendes Wachstum in einer Lösung entstehen, weisen in der Regel noch eine Vielzahl von Fehlstellen auf. Sie befinden sich in diesem Stadium nicht in einem thermodynamisch stabilen Gleichgewichtszustand. Um sich einem solchen Zustand zu nähern, finden in einem System, das aus vielen Kristallen unterschiedlicher Größe besteht, Reifungsprozesse statt. Dabei gilt, je kleiner ein Kristall ist, umso stärker ist seine Struktur gestört und desto größer ist sein Bestreben, sich aufzulösen und größere Kristalle zu bilden, die sich in einem thermodynamisch stabileren Zustand befinden. [44]

In diesem Abschnitt wird auf zwei Methoden der Reifung genauer eingegangen. Dabei handelt es sich zum einen um die Ostwald-Reifung und zum anderen um die Koaleszenz (engl. *oriented attachment*) (Abbildung 2.10).

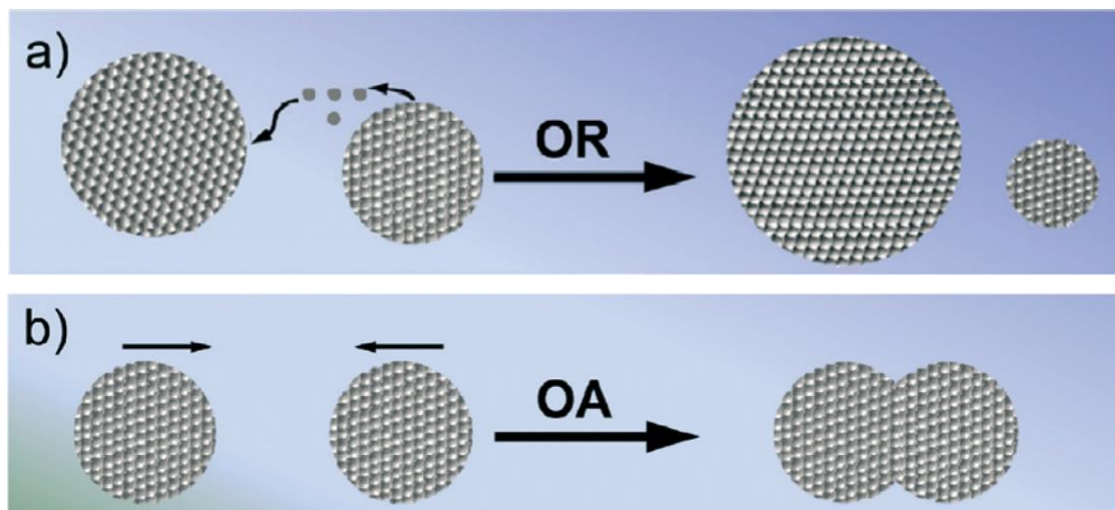


Abbildung 2.10 Wachstum der Nanopartikel während der a) Ostwald Reifung (OR) beziehungsweise bei der b) Koaleszens (OA). [8]

Ostwald-Reifung

Die Ostwald-Reifung beschreibt einen Wachstumsprozess, bei dem der Transport der Materie über die Gasphase oder Lösung stattfindet. Aufgrund unterschiedlicher geometrischer Eigenschaften, wie zum Beispiel dem Partikeldurchmesser, weisen die vorliegenden Partikel ein unterschiedliches chemisches Potential auf. [50]

Je kleiner der Partikeldurchmesser, desto größer ist die Krümmung der Oberfläche und desto höher ist der Dampfdruck, der über ihr herrscht. Um eine Minimierung der im System vorhandenen Oberflächenenergie zu erreichen, findet eine Reduzierung der Oberfläche statt. Dies geschieht durch ein Partikelwachstum der großen Partikel auf Kosten der kleinen (siehe Abbildung 2.10 a)). [44,50]

Theoretisch lässt sich dieses Wachstum durch Umformen der Gibbs-Thomson-Gleichung (Gleichung (2.7)) beschreiben.

$$\ln \frac{c_r}{c_s} = \frac{2V\sigma_s}{rk_BT} \quad (2.10)$$

Dabei steht c_r für die Löslichkeit des Partikels mit dem Radius r .

Koaleszenz (*oriented attachment*)

Die Koaleszenz beschreibt einen Reifungsprozess, der, im Vergleich zur Ostwald-Reifung, schon in einem früheren Stadium des Kristallwachstums einsetzt. Bei diesem Verfahren, welches zum ersten Mal im Jahr 1998 von Penn und Banfield [51] postuliert wurde, spielt die direkte Interaktion von einzelnen Nanopartikeln eine wichtige Rolle (siehe Abbildung 2.10 b)). Diese Methode der Reifung beinhaltet den spontanen Selbstorganisationsprozess

benachbarter Partikel, die untereinander in Kontakt stehen. Dadurch weisen diese Partikel die gleiche kristallographische Orientierung auf. Um die Oberfläche und damit die Energie des Systems zu minimieren, findet nach der Orientierung eine Verschmelzung der Partikel statt. [51]

$$D = \frac{\sqrt[3]{2}k't+1}{k't+1} \cdot D_0 \quad (2.11)$$

Theoretisch beschreiben lässt sich dieser Wachstumsprozess durch Gleichung (2.11). Dabei gibt D den mittleren Partikeldurchmesser an. D_0 steht für den durchschnittlichen Partikeldurchmesser zu Beginn des Reifungsprozesses und der Wert von k' gibt die Geschwindigkeitskonstante der Reifung an. [52]

$$\ln k' = -\frac{E_A}{RT} + A_0 \quad (2.12)$$

Unter der Annahme, dass sich die Geschwindigkeitskonstante k' in Abhängigkeit der Temperatur verändert, kann durch einen Arrhenius-Plot die Aktivierungsenergie E_A für die Ausrichtung der Partikel experimentell bestimmt werden (siehe Gleichung (2.12)).

2.2.4 Wachstum und Reifung im Feststoff

In den Arbeiten von Burke und Turnbull werden grundlegende Gesetzmäßigkeiten zu den ablaufenden Prozessen während einer thermischen Behandlung von plastisch verformten Metallen diskutiert. Hierbei wird zwischen

dem Auftreten von Kristallerholung (engl. *recovery*), Rekristallisierung (engl. *recrystallization*) und Kristallwachstum (engl. *grain growth*) unterschieden. [53]

Die Kristallerholung (Polygonisation) beschreibt den Regenerationsprozess der Auswirkungen einer plastischen Verformung im Metall, ohne dass Rekristallisation auftritt. (Abbildung 2.11). Dieser Prozess sorgt für die Minimierung von Spannungen im Kristallgitter und hat keine Inkubationszeit, aber sehr wohl Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Materials, und wird mit zunehmender Zeit schwächer. Er vollzieht sich durch Ausheilung beziehungsweise Umordnung 0- und 1- dimensionaler Fehlstellen im Kristallgitter. [53]

Bei der Rekristallisation laufen Vorgänge ab, die an eine Phasenumwandlung des vorliegenden Materials erinnern. Für die Minimierung der Gitterfehlstellen spielt sowohl die Keimbildung als auch die Wachstumsrate eine wichtige Rolle. Nach einer gewissen Inkubationszeit kann ein Wachstum der Kristallite bis zu einem bestimmten Grenzwert beobachtet werden. [53]

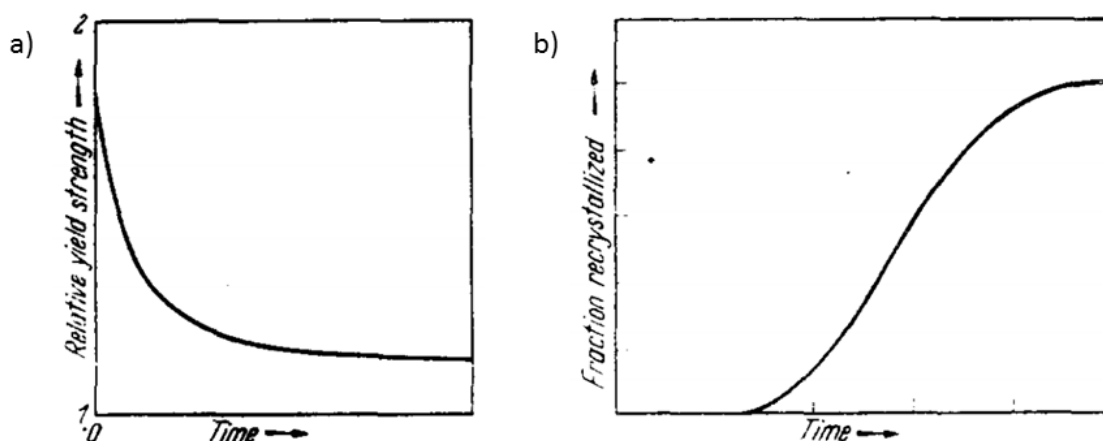


Abbildung 2.11 Darstellung des zeitlichen Verlaufs von a) Kristallerholung und b) Rekristallisation. (mit Abwandlungen aus [53])

Das Kristallwachstum beschreibt den Prozess, bei dem eine thermisch bedingte Veränderung der Korngrenzen auftritt. Bedingung für das Kristallwachstum ist eine abgeschlossene Rekristallisation. Dieser Vorgang wird hervorgerufen durch benachbarte kristalline Bereiche, die in unterschiedlichen Winkeln zueinander stehen, oder durch eine unterschiedliche Krümmung der Oberfläche des Materials. [53,54]

Ein solcher Wachstumsmechanismus wird als klassisches parabolisches Kristallwachstum bezeichnet. Die Wachstumsrate dG/dt der einzelnen Körner ist abhängig von deren Krümmung, die in direktem Zusammenhang mit dem Partikeldurchmesser G steht, und kann formal wie folgt beschrieben werden [53–55]:

$$\frac{dG}{dt} = \frac{M\gamma}{G} \quad (2.13)$$

Die Proportionalitätskonstante in Gleichung (2.13) setzt sich zusammen aus der Energie (γ) und der Beweglichkeit (M) an der Kristallgrenzfläche. Diese Gleichung kann durch folgenden Ansatz gelöst werden:

$$G^2 - G_0^2 = k_2 t \quad (2.14)$$

mit $k_2 = 2M\gamma$ als einer charakteristischen Materialkonstante. Für den Fall, dass kein parabolisches Kristallwachstum beobachtet werden kann, lautet der allgemeine Lösungsansatz

$$G^n - G_0^n = k_n t \quad (2.15)$$

wobei gilt: $k_n = nM\gamma G^{n-2}$. [55]

In Arbeiten von Rupp et al. und Lai et al. konnte gezeigt werden, dass dieses Modell nicht ausreicht, um das Kristallwachstum für kleine Kristallite (< 140 nm) [54] oder lange Behandlungsdauern (ca. 1000 Stunden) [56] zu beschreiben. Hier wurde ein Wachstumsverhalten beobachtet, bei dem die Kristallitgröße einem Grenzwert entgegenstrebt. Dieses Verhalten wird als *self-limited grain growth* Mechanismus bezeichnet und durch folgende Gleichung beschrieben [54]:

$$G - G_0 = (G_L - G_0) \left(1 - e^{-t/\tau_1}\right) \quad (2.16)$$

Hierbei steht G für die durchschnittliche Kristallitgröße, G_0 für die Größe zu Beginn und G_L für die maximale Größe der kristallinen Bereiche. τ_1 gibt die Relaxationszeit an und t steht für die Zeit.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Versuche [54] wird davon ausgegangen, dass sich das Wachstum der Kristallite beim *self-limited grain growth* Mechanismus vornehmlich über eine Diffusion an den Korngrenzen abspielt und dass eine Diffusion über das Volumen in diesem Fall keinen wesentlichen Beitrag liefert.

Ein solches Verhalten konnte beispielsweise auch für Cer-basierte Materialien mit einem geordnet-mesoporösen Porensystem beobachtet werden. [57] Bei diesen Versuchen wird eine Verminderung der Gitterkonstanten der mesoporösen Struktur nach Erhöhung der Temperatur beobachtet und durch eine Schrumpfung des gesamten Systems begründet. Diese wird verursacht durch thermisch ausgelöste Sinterprozesse. Hierbei wird als Messgröße die BET-Oberfläche angenommen. Es wird postuliert, dass die Abnahme der Oberfläche durch eine Verminderung der Oberflächenrauigkeit verursacht wird. Dies geschieht vermutlich durch eine gesteigerte Diffusion der Ionen in oberflächennahen Strukturbereichen. Um die Ursache für die gesteigerte

thermische Stabilität dieser Proben zu verstehen und eine Vorhersage treffen zu können, wie lange das enthaltene Porensystem stabil sein wird, hat man sich die Entwicklung der Größe der einkristallinen Domänen in Abhängigkeit der Zeit angeschaut. Durch eine Anpassung der so erhaltenen Messdaten unter Zuhilfenahme von Gleichung (2.15) ist es nun möglich die Relaxationszeit τ_1 zu bestimmen. Mit steigender Temperatur kann eine Abnahme der Relaxationszeit für den *self-limited grain growth* Prozess beobachtet werden. [54] Die zugehörige Diffusionskonstante lässt sich durch folgende Gleichung bestimmen [58]:

$$D = \frac{(G_L - G_0)^2}{4\tau_1} \quad (2.17)$$

Die so erhaltene Diffusionskonstante zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von der Temperatur. Mit Hilfe der Gesetzmäßigkeiten von Arrhenius (Gleichung (2.18)) kann eine Aktivierungsenergie für den Wachstumsmechanismus durch *self-limited grain growth* berechnet werden [58].

$$D(T) = D_0 e^{-E/k_B T} \quad (2.18)$$

Die erfolgreiche theoretische Anpassung der Messdaten durch Gleichung (2.16) bekräftigt die Annahme eines plötzlich auftretenden Wachstums nach einer gewissen Relaxationszeit. Dieses Wachstum entsteht aus einem Zusammenspiel unterschiedlicher Prozesse (Keimbildung, Rekristallisation und Kristallwachstum) und dauert so lange, bis sich erneut ein metastabiles chemisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Dieses Modell berücksichtigt nicht die Ostwald-Reifung, weil davon ausgegangen wird, dass hierfür wesentlich größere Zeitkonstanten notwendig wären.

2.3 Eigenschaften der verwendeten Metalloxide

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Metalloxide diskutiert. Neben den grundlegenden chemischen und physikalischen Eigenschaften werden außerdem weitere Einsatzgebiete dieser Materialien, zusätzlich zur Gassensorik, aufgezeigt.

Die Kristallstruktur der verwendeten Materialien (In_2O_3 und SnO_2) wird mit der Software Mercury CSD 3.3.1 (2013) konstruiert. Hierzu werden gemessene Röntgenpulverdiffraktogramme der synthetisierten Metalloxide mit theoretisch berechneten Diffraktogrammen verglichen, um die notwendigen Daten, wie beispielsweise Raumgruppe, Raumgruppennummer, Gitterkonstante, Bindungswinkel und Atompositionen zu bestimmen.

Für die Berechnung der Diffraktogramme wird die Datenbank FindIt (Inorganic Crystal Structure Database; Version 1.9.3; 2013) verwendet. Auf der Basis der so erhaltenen Strukturdaten wird mit dem Programm Lazy Pulverix jeweils ein Röntgenpulverdiffraktogramm berechnet und mit dem des synthetisierten Metalloxids verglichen.

2.3.1 Indiumoxid (In_2O_3)

Transparente leitfähige Oxide (engl. *transparent conductive oxides* (TCO)), wie beispielsweise Indiumoxid, sind aufgrund ihrer besonderen Kombination von Eigenschaften und den damit verbundenen vielfältigen Einsatzmöglichkeiten Gegenstand aktueller wissenschaftlicher Forschung.

Hierzu zählen unter anderem die Verknüpfung hoher elektrischer Leitfähigkeit mit geringer Absorption von Licht im sichtbaren Bereich (Wellenlängen zwischen 400 nm und 700 nm). Außerhalb der Halbleitergassensorik, in der

diese Materialien als sensitive Schichten eingesetzt werden, finden sie Anwendung als optoelektronische Bauteile in Solarzellen. Ebenfalls weit verbreitet ist mit Zinn dotiertes Indiumoxid (ITO), welches als eine wichtige lichtdurchlässige transparente Elektrode in LCD-Flachbildschirmen (LCD = Liquid Crystal Display) verbaut wird. [59,60]

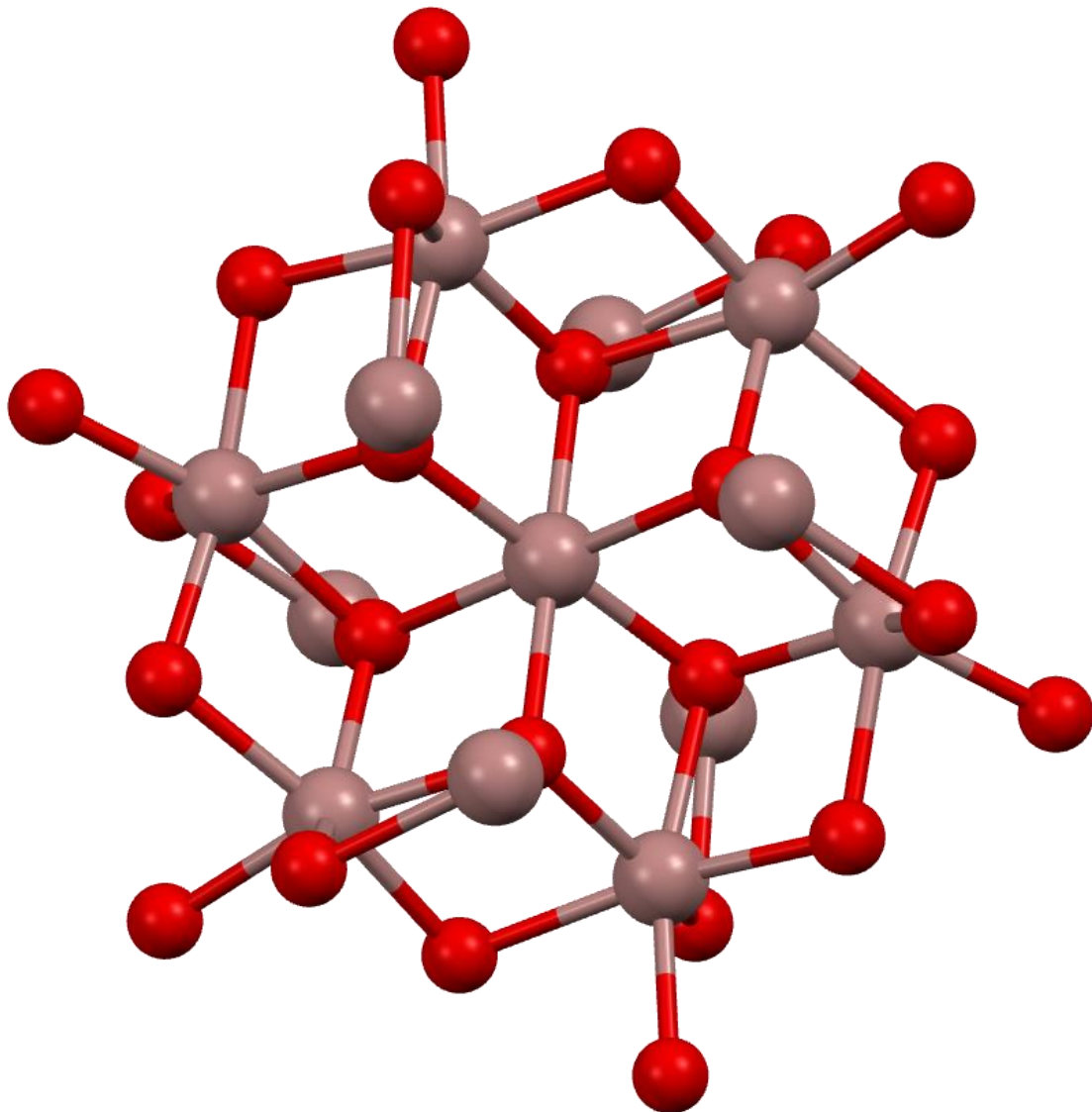


Abbildung 2.12 **Ausschnitt aus der Elementarzelle der Bixbyit-Modifikation von Indiumoxid mit 32 Indiumatomen (braun) und 48 Sauerstoffatomen (rot) pro Elementarzelle. (Beschreibung der Struktur siehe Text)**

Kristallstruktur

Indiumoxid kann in drei verschiedenen Raumgruppen kristallisieren. Diese sind $I2_13$, $Ia\bar{3}$ und $R\bar{3}$. Durch den Vergleich eines experimentell bestimmten Diffraktogramms mit jeweils einem theoretisch berechneten Diffraktogramm der zuvor beschriebenen Raumgruppen konnte festgestellt werden, dass es sich bei dem in dieser Arbeit verwendeten Material um In_2O_3 mit kubischer Kristallstruktur (Bixbyit-Typ) handelt. Dieses Material kristallisiert in der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ mit der Raumgruppennummer 206. Daher wird im Folgenden auf eine nähere Betrachtung der beiden anderen Kristallstrukturen verzichtet.

Tabelle 2.1 **Materialspezifische Daten des synthetisierten Indiumoxids. [Quellen siehe Text] Im unteren Teil befinden sich die Daten zur Berechnung der Molekülstruktur.**

Indiumoxid (In ₂ O ₃)						
Kristallstruktur				Kubisch (Bixbyit-Typ)		
Raumgruppe				Ia $\bar{3}$		
Raumgruppennummer				206		
Gitterkonstanten [nm]				a = b = c = 10.117		
Bindungswinkel [°]				$\alpha = \beta = \gamma = 90$		
direkte Bandlücke [eV]				3,7		
Daten zur Berechnung der Molekülstruktur						
Element	Lfd. Nr	Oxidations- zahl	Wyckoff -Pos.	X	Y	Z
In	1	3	8b	0	0	0
In	2	3	24d	0,283	0	0,25
O	1	-2	48e	0,097	0,359	0,133

Die Einheitszelle dieses Oxids ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die Daten, die für die Berechnung der Molekülstruktur verwendet wurden, finden sich in Tabelle 2.1.

Indiumoxid ist ein n-Halbleiter mit einer für Halbleitermaterialien verhältnismäßig großen direkten Bandlücke ($E_g = 3,7$ eV), einer indirekten Bandlücke von $E_g = 2,6$ eV [61] und typischerweise einer sehr hohen Ladungsträgerdichte von etwa 10^{20} cm^{-3} . [62]

Eine theoretische Berechnung der Bandstruktur findet sich in Abbildung 2.13. Die offensichtlichen Unterschiede im Verlauf der Energieniveaus zwischen Valenz- und Leitungsband sind auf die höhere effektive Masse der Löcher im Vergleich zur effektiven Masse der Leitungselektronen zurückzuführen. Daher ist es so schwierig, aus diesen Materialien p-Leiter mit einer hohen Leitfähigkeit herzustellen. [63]

Die für TCO typischen Charakteristika in der Bandstruktur, nämlich ein flaches oberstes Valenzband und eine Verbreiterung der Bandstruktur im untersten Leitungsband mit dem Minimum am G-Punkt, sind auch beim In_2O_3 vorzufinden. Das Valenzband teilt sich, wie in Abbildung 2.13 gut zu erkennen, in zwei Bereiche auf. Die Breite des unteren Bereichs beträgt etwa 2,33 eV und die des oberen Valenzbands 5,24 eV. Das Maximum des Valenzbands ist, wie das Minimum des Leitungsbands, ebenfalls am G-Punkt zu finden, was darauf hindeutet, dass es sich hierbei um eine direkte Bandlücke handelt. [60,62–64]

Auf der Grundlage von Berechnungen der Bandstruktur durch die LMTO-Methode (*Linear Muffin-Tin Orbital*) für In_2O_3 konnte herausgefunden werden, dass die Position, der Verlauf und der Charakter des niedrigsten Leitungsbands verantwortlich für die optoelektronischen Eigenschaften dieses Halbleitermaterials ist. [64]

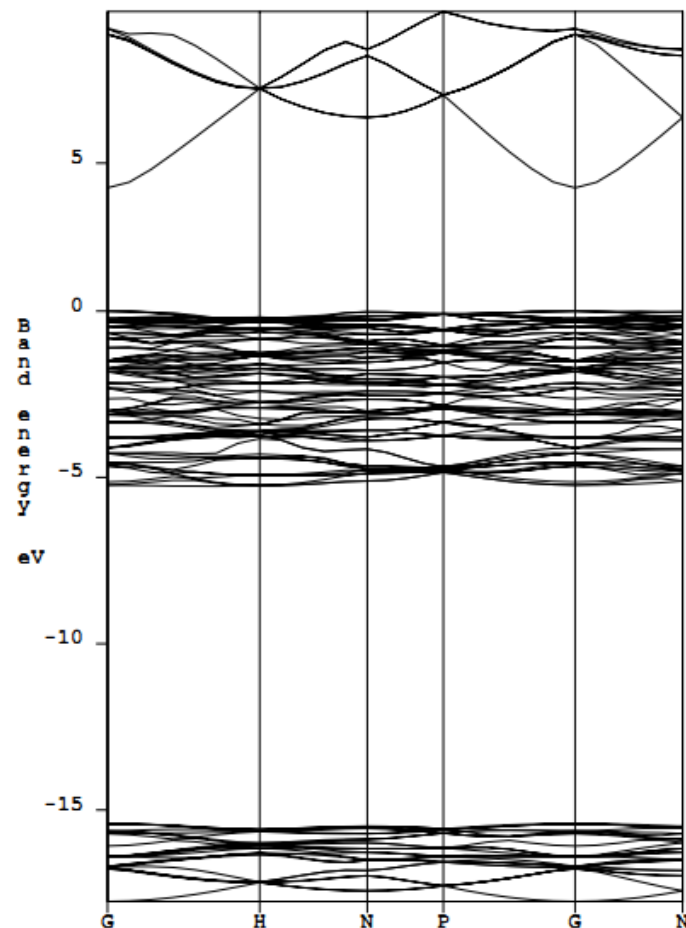


Abbildung 2.13 Theoretische Berechnung der Bandstruktur von Indiumoxid mit kubischer Kristallstruktur (Bixbyit-Typ). Als Energieursprung wurde die Oberkante des Valenzbands gewählt. [63]

Ladungsträger

Die Herkunft der freien Ladungsträger im Falle von undotiertem Indiumoxid kann mit Hilfe einer Näherungsrechnung der Molekülorbitale bestimmt werden.

Für die Indiumatome im Kristallgitter der Bixbyit-Struktur gibt es zwei mögliche, nicht äquivalente Positionen. Die Benennung dieser Positionen erfolgt nach der Wyckhoff-Notation. Hierbei werden alle Punkte einer Elementarzelle in Gruppen unterteilt, bei denen jedes Symmetrieelement der Raumgruppe einen Fixpunkt besitzt. Ausgehend von einer In_2O_3 -Einheitszelle befinden sich acht Atome auf den b-Plätzen der Elementarzelle. Die anderen 24 Indiumatome

befinden sich auf d-Plätzen. Die Positionen der 48 Sauerstoffatome werden als e-Plätze bezeichnet.

In Abbildung 2.14 sind mögliche Energieniveaus in der Bandlücke des verwendeten Halbleiters dargestellt, die aufgrund von unterschiedlichen Defekten in der Kristallstruktur auftreten können. Ein tiefes Donatorniveau wird durch die vorhandenen Sauerstofffehlstellen V_O gebildet und ist mit zwei Elektronen besetzt. Die Anregung dieser Elektronen ins Leitungsband benötigt jedoch sehr viel Energie, weshalb diese stark lokalisiert sind.

Das Fehlen eines Indiumatoms auf der b-Position $V_{In,b}$ beziehungsweise auf der d-Position $V_{In,d}$ verursacht Akzeptorniveaus, die nahe oberhalb der Leitungsbandkante liegen. Die Lage der sowohl teilweise als auch vollständig unbesetzten Niveaus, könnte den Schluss zulassen, dass hier eine p-Leitfähigkeit vorliegt. Dies trifft aber aufgrund der geringen Beweglichkeit der Löcher im Leitungsband nicht zu.

Indiumatome auf Zwischengitterplätzen (a-Position $In_{i,a}$ oder c-Position $In_{i,c}$) führen zu Donatorniveaus mit einem Elektron knapp unterhalb des Leitungsbands und außerdem zu zusätzlichen Donatorniveaus in der Mitte der Bandlücke, die mit zwei Elektronen besetzt sind. Die Wahrscheinlichkeit, zusätzliche Ladungsträger im Halbleiter zu generieren, ist also höher, wenn in einem Kristall Zwischengitterplätze mit Indiumatomen besetzt sind, als wenn Sauerstofffehlstellen vorliegen.

Werden die Zwischengitterplätze der Bixbyit-Kristallstruktur (a-Position $O_{i,a}$ oder c-Position $O_{i,c}$) mit Sauerstoffatomen besetzt, führt dies zu Energieniveaus mit Löchern, die sich etwas unterhalb der Mitte der Energielücke befinden. Diese Akzeptorniveaus binden zusätzliche Ladungsträger, welche zum Beispiel durch eine Dotierung mit Zinn eingebracht werden und sind möglicherweise auch eine Erklärung für das Phänomen der sinkenden Konzentration an freien Ladungsträgern in ITO bei gleichzeitiger Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks. [62]

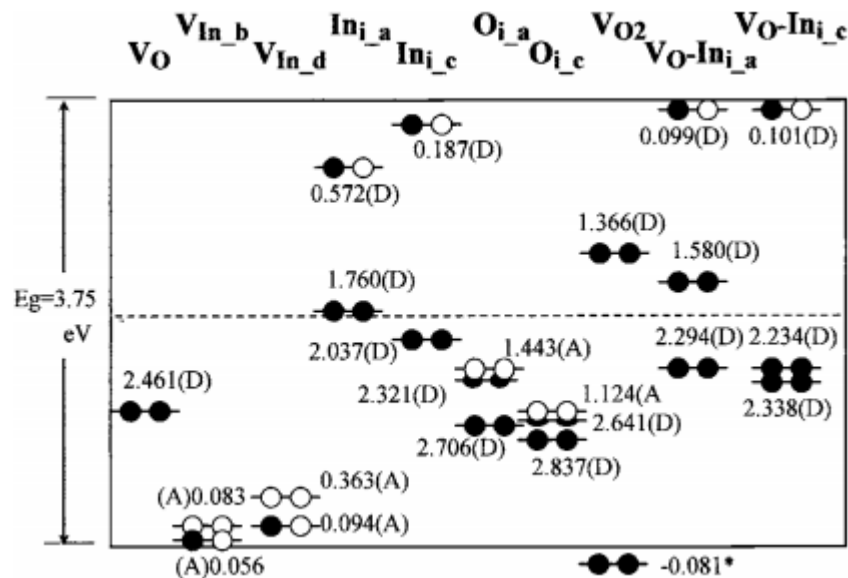


Abbildung 2.14 Energieniveaus und Ionisierungsenergie unterschiedlicher Defektvarianten des Kristallgitters bezogen auf die Bandlücke von In_2O_3 (Bixbyit-Struktur). Für Donatorniveaus (D) ist die Aktivierungsenergie in eV bis zur Unterkante des Leitungsbands angegeben. Bei den Akzeptorniveaus (A) wurde die Aktivierungsenergie von der Oberkante des Valenzbands gemessen. Die schwarzen Kreise stehen für besetzte und die weißen Kreise für unbesetzte Ladungszustände. [62]

Unter Berücksichtigung der punktuellen Defekte, die in einem Kristallgitter auftreten können, ist anzunehmen, dass die freien Ladungsträger durch den Einbau von Indiumatomen auf Zwischengitterplätzen der Kristallstruktur generiert werden.

Im Folgenden sollen nun komplexe Defekte besprochen werden, welche ebenfalls in Abbildung 2.14 eingezeichnet sind. Hierbei handelt es sich zum einen um zwei benachbarte Sauerstofffehlstellen (VO_2) sowie einer Kombination aus Sauerstofffehlstelle und einem mit Indium besetzten Zwischengitterplatz ($\text{VO} - \text{In}_i$). Der Abstand zwischen einer Sauerstofffehlstelle und einem Zwischengitterplatz, der mit Indium besetzt ist beträgt 8 \AA .

Zwei benachbarte Sauerstofffehlstellen verursachen zwei mit Elektronen besetzte Energieniveaus. Eines dieser Donatorniveaus befindet sich in der Mitte der Bandlücke, das andere etwas unterhalb des Valenzbandes. Daher kann man davon ausgehen, dass durch einen solchen Komplex keine zusätzlichen Ladungsträger generiert werden.

Komplexe Defekte aus Sauerstofffehlstelle und Zwischengitteratom $V_O - In_{i_a}$ oder $V_O - In_{i_c}$ ziehen drei zusätzliche Energieniveaus nach sich. Eines dieser Niveaus liegt nur etwa 0,1 eV unterhalb der Leitungsbandkante von In_2O_3 . Dieser Wert stimmt mit dem experimentell ermittelten Wert (0,093 eV) der Aktivierungsenergie von In_2O_3 von Weiher [65] aus dem Jahr 1962 überein. Zwei weitere Niveaus befinden sich 1,6 eV, beziehungsweise 2,2-2,3 eV unterhalb der Kante des Leitungsbands.

Ausgehend von dem oben beschriebenen Modell ist anzunehmen, dass für die Generierung von Ladungsträgern in undotiertem Indiumoxid die mit Indiumatomen besetzten Zwischengitterplätze verantwortlich sind. Sauerstofffehlstellen alleine tragen in diesem Fall aufgrund der großen Bandlücke unter normalen Umständen nicht zur Erzeugung von Ladungsträgern bei. Dennoch sorgen Kombinationen dieser beiden Strukturdefekte für ein zusätzliches Energieniveau in der Bandlücke, welches knapp unterhalb des Leitungsbands angesiedelt ist. [62]

Die Bildung der im vorherigen Absatz beschriebenen Strukturen, bei denen sich Indiumatome auf Zwischengitterplätzen befinden (In_i), benötigt sehr viel Energie (vgl. Abbildung 2.15). Da die theoretisch berechnete Dichte an Ladungsträgern bei Raumtemperatur für diesen Zustand mit etwa 10^7 cm^{-3} (vgl. Abbildung 2.15) um einige Größenordnungen kleiner ist als die experimentell bestimmte, kann davon ausgegangen werden, dass diese strukturelle Modifikation nicht der Hauptgrund für die guten optoelektronischen Eigenschaften von In_2O_3 ist. [66,67]

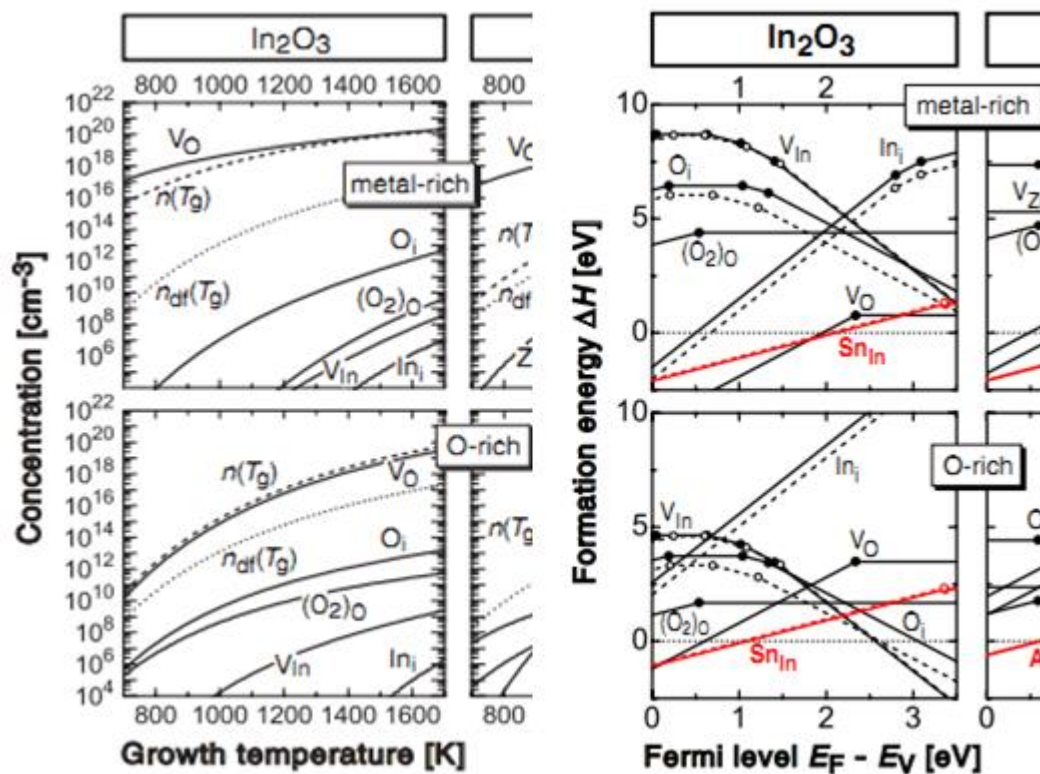


Abbildung 2.15 Theoretische Berechnung der Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit der Synthesetemperaturen von In_2O_3 für verschiedene Defektvarianten des Kristallgitters (links). Berechnung der benötigten Energie der verschiedenen Defektvarianten in Abhängigkeit der Fermi-Energie E_F (rechts). (mit Abwandlungen aus [67])

Anhand von Abbildung 2.15 ist zu erkennen, dass die Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter der Grund für die hohe Konzentration an Ladungsträgern sind. Wie zuvor beschrieben und in Abbildung 2.14 visualisiert, hat diese Defektstruktur ein Energieniveau, welches sich in einem beträchtlichen Abstand zum Minimum des Leitungsbands befindet. Versuche haben gezeigt, dass dieser Abstand durch eine Erhöhung der Temperatur verringert werden kann (*deep-shallow transition*). Dieser temperaturinduzierte Übergang führt zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeit und einer Erhöhung der Konzentration der Elektronen im Vergleich zur Ausgangskonzentration im Zustand V_O . [66,67]

Diffusion

In der einschlägigen wissenschaftlichen Literatur ist bisher wenig zu Diffusionsvorgängen in der Indiumoxid-Kristallstruktur zu finden. Ausgehend von der vorhandenen Bixbyit-Struktur können fünf Arten von Strukturdefekten unterschieden werden (siehe Abbildung 2.16 und Abbildung 2.17). Dies sind zum einen Fehlstellen in der Kristallstruktur, verursacht durch fehlende Sauerstoff- (V_O), respektive Indiummoleküle (V_{In}) oder zum anderen mit diesen Molekülen besetzte Zwischengitterplätze (engl. *interstitials*) O_i , beziehungsweise In_i . Die fünfte Möglichkeit sind hantelförmig angeordnete Sauerstoffmoleküle (engl. *oxygen dumbbell interstitials*), die sich ebenfalls auf Zwischengitterplätzen befinden.

Für alle diese Möglichkeiten haben Ågoston et al. [68] theoretische Berechnungen durchgeführt und dabei sowohl alle möglichen Positionen der entsprechenden Defekte im In_2O_3 Kristallgitter als auch die zugehörigen effektiven Diffusions-Aktivierungs-Energien (engl. *migration energy*) sowie die effektiven Diffusionslängen berücksichtigt (Tabelle 2.2).

Die veröffentlichten, experimentellen Untersuchungen, die sich mit diesem Thema befassen, haben Defekte in der Kristallstruktur (Sauerstofffehlstellen oder Zwischengittersauerstoff) als Begründung für Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit verschiedener Sauerstoff-partialdrücke verwendet. [66,69]

De Wit et al. [66] untersuchten in ihren Arbeiten die temperaturabhängige Sauerstoffdiffusion an polykristallinen, granularen In_2O_3 -Sinterschichten mit dem Ergebnis, dass bis zu einer Temperatur von 500 °C die chemischen Wechselwirkungen zwischen dem Umgebungssauerstoff und dem Halbleitermaterial auf oberflächennahe Bereiche beschränkt sind. Für Temperaturen von mehr als 500 °C ist die Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff und dem *bulk*-Material dominierend und führt zu einer starken Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration ab 700 °C. Dies wird verursacht

durch eine Veränderung in der strukturellen Eigenschaft des In_2O_3 Bixbyit-Gitters.

Tabelle 2.2 Effektive Diffusionsenergie ΔE_{eff}^M und effektive Diffusionslänge λ_{eff} der unterschiedlichen Defektvarianten in zwei verschiedenen Temperaturbereichen. Außerdem enthalten ist der energetisch günstigste Diffusionspfad mit der zugehörigen Sprungweite. In der letzten Spalte findet sich die Temperatur, ab der eine Diffusion der entsprechenden Defektvariante durch den Kristall einsetzt. [68]

Defect	q	ΔE_{eff}^M (eV)	λ_{eff} (Å)	ΔE_{eff}^M (eV)	λ_{eff} (Å)	ΔE_{min}^M (eV)	λ_{min} (Å)	T_{an} (°K)
		1700–1500 K		700–900 K				
V_{O}	0	1.83	3.49	1.77	2.44	1.53	2.94	640
	+1	1.20	3.58	1.13	2.39	0.77	2.94	410
	+2	1.10	3.32	1.02	2.26	0.71	2.94	370
V_{In}	-3	2.26	4.09	2.27	4.24	2.21	3.83	820
	-2	2.21	4.13	2.17	3.35	2.11	3.83	800
O_i	-2	1.41	6.36	1.40	5.96	1.22	3.62	480
	-1	0.74	3.94	0.77	4.62	0.52	3.62	270
$\text{O}_{i,\text{db}}$	0	1.19	2.52	1.20	2.65	1.00	2.52	430
In_i	+3	1.67	7.27	1.66	7.08	0.42	2.14	580
	+2	1.44	5.99	1.39	4.41	0.29	2.14	500

Die Diffusion im Volumen eines durch physikalische Gasphasenabscheidung hergestellten, dichten Indiumoxid-Films wurde von Wirtz et al. untersucht. Diese Untersuchungen beziehen sich allerdings mehr auf das Innere der Halbleiterschicht als auf die chemischen Vorgänge an der Oberfläche. Für die Versuche, die zwischen 1000 K und 1300 K durchgeführt werden, ergeben sich abhängig vom Sauerstoffpartialdruck zwei unterschiedliche Diffusionsmechanismen. Für Drücke unterhalb von 10^{-8} bar findet eine Diffusion über die Sauerstofffehlstellen mit einer zugehörigen Aktivierungsenergie von 1,97 eV statt. Je geringer der Partialdruck, desto größer der Diffusionskoeffizient. Im Partialdruckbereich oberhalb von 10^{-5} bar

dominiert die Diffusion über die Zwischengitterplätze mit einer gemessenen Aktivierungsenergie von umgerechnet 1,72 eV. [69]

Zum Abschluss dieses Kapitels sollen die theoretischen Berechnungen von Ågoston et al. [68] genauer erläutert werden. In Abbildung 2.16 und Abbildung 2.17 sind alle fünf Defektvarianten der Bixbyit-Struktur für die verschiedenen Gitterplätze von In_2O_3 dargestellt.

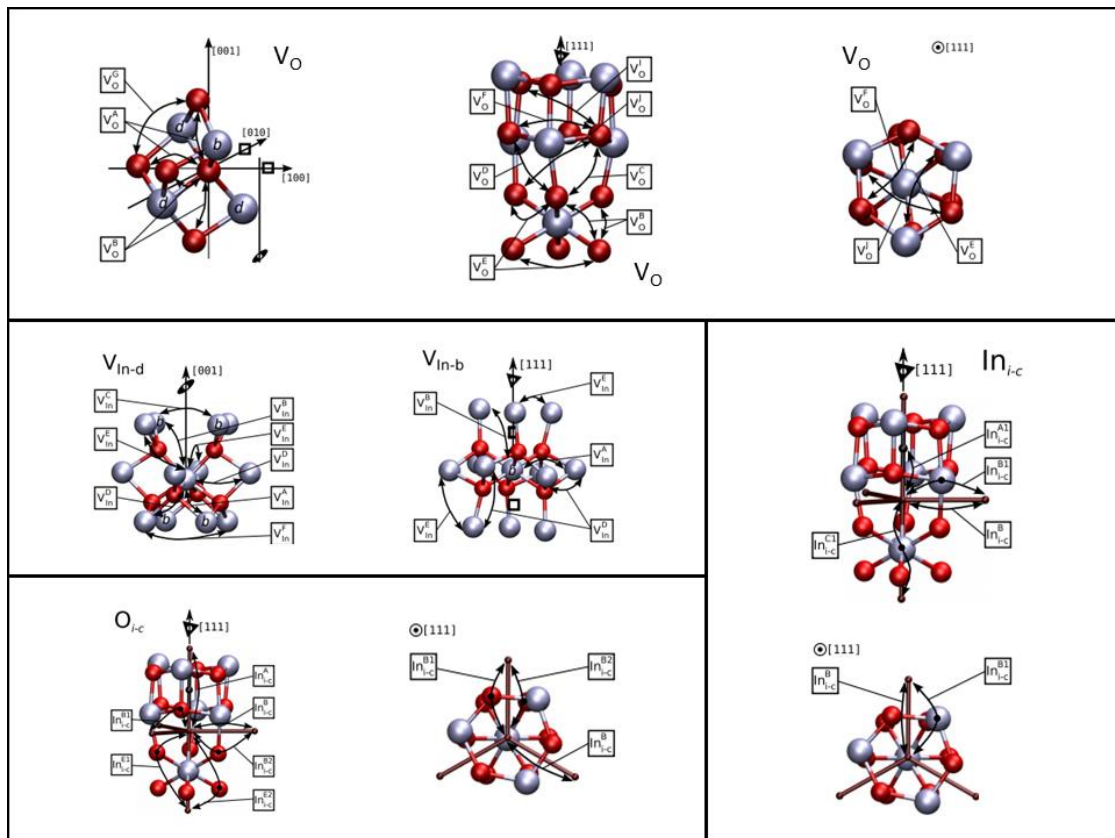


Abbildung 2.16 Mögliche Diffusionsvorgänge der Indiumoxid Bixbyit-Struktur für die unterschiedlichen Strukturdefekte des Kristallgitters (mit Veränderungen aus [68])

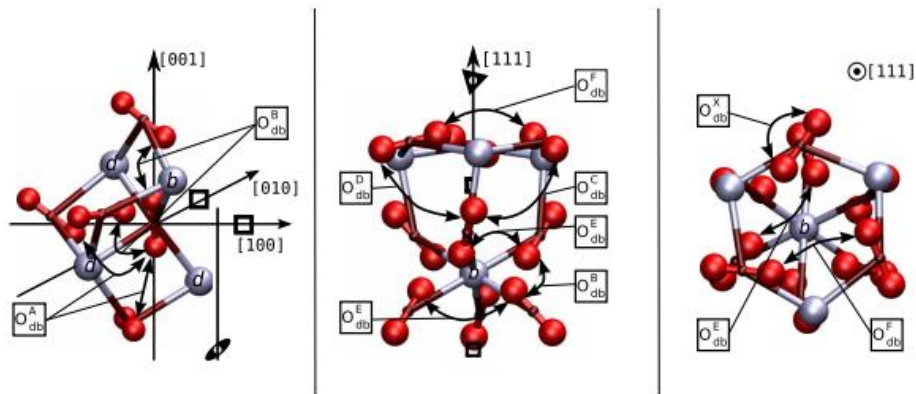


Abbildung 2.17 Schematische Darstellung der nächsten Nachbarmoleküle der Sauerstoffplätze in der Bixbyit-Struktur die mit hantelförmig angeordneten Sauerstoffmolekülen (engl. *dumbbell defect*) besetzt sind. In der Abbildung sind die wichtigsten Sprünge für unterschiedliche Kristallebenen dargestellt. [68]

Die in Tabelle 2.2 aufgeführten effektiven Werte von Diffusionsenergie (Migrationsenergie) und Diffusionslänge werden nach folgender Systematik theoretisch berechnet: Für jede der fünf bekannten Defektvarianten werden alle möglichen Positionen im Kristallgitter ermittelt. Ausgehend von diesen verschiedenen Positionen werden anschließend die jeweiligen Diffusionsenergien mit den zugehörigen Diffusionslängen (engl. *jump distance*) bestimmt. Hierbei wird auch berücksichtigt, dass die verschiedenen Defekte unterschiedliche Ladungszustände aufweisen können.

Um aus diesen verschiedenen Werten einen effektiven Gesamtwert zu bestimmen, werden die einzelnen Diffusionspfade mit den entsprechenden Migrationsenergien und den zugehörigen Diffusionslängen mit Hilfe von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturen theoretisch berechnet. Abschließend können aufgrund dieser theoretischen Berechnungen der effektiven Migrationsenergien und der zugehörigen Diffusionslängen in der In_2O_3 Kristallstruktur (Bixbyit-Typ) folgende Schlüsse gezogen werden.

Sowohl Sauerstofffehlstellen als auch der Einbau von Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen haben einen Verlust der Symmetrie und den Wegfall von Anionen zur Folge. Dies führt zur Ausbildung einer vergleichsweise geringen Energiebarriere, deren Einfluss erst ab einer bestimmten Temperatur zum tragen kommt.

Die Diffusionsvorgänge der Defekte, welche durch Indium hervorgerufen werden, spielen sich vorrangig in den Kristallebenen mit geringerer Symmetrie ab. Monte-Carlo-Simulationen haben gezeigt, dass die geringste Migrationsbarriere eine Diffusion durch das gesamte Kristallgitter nach sich ziehen kann.

Die Diffusion der hantelförmigen Sauerstoffmoleküle beschränkt sich auf das Sauerstoffgitter, wobei die Zwischengitterplätze vermieden werden. Auch dieser Effekt hat einen starken Einfluss auf die Symmetrieeigenschaften und führt zu einer großen Anzahl an möglichen Übergangsenergien. Die Simulationen haben gezeigt, dass Zwischengitterplätze, die mit Sauerstoffmolekülen gefüllt sind, eine höhere Migrationsenergie aufweisen als Zwischengitterplätze, die mit Indiumatomen gefüllt sind. Für die Defekte, verursacht durch Fehlstellen in den entsprechenden Sub-Kristallgittern, konnte nur beim Indium eine im Vergleich zu den besetzten Zwischengitterplätzen geringere Beweglichkeit bei ausreichend hoher Temperatur berechnet werden, die auch experimentell beobachtbar sein sollte. Laut Simulationen würde eine Diffusion vorhandener Sauerstofffehlstellen zu irreversiblen Veränderungen der messbaren elektrischen Leitfähigkeit führen. [68]

2.3.2 Zinn(IV)-oxid (SnO_2)

Zinn(IV)-oxid ist ein n-halbleitendes Metalloxid, welches in einem tetragonalen Kristallsystem (Rutil-Struktur) mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$ kristallisiert (Abbildung 2.18). [59,70]

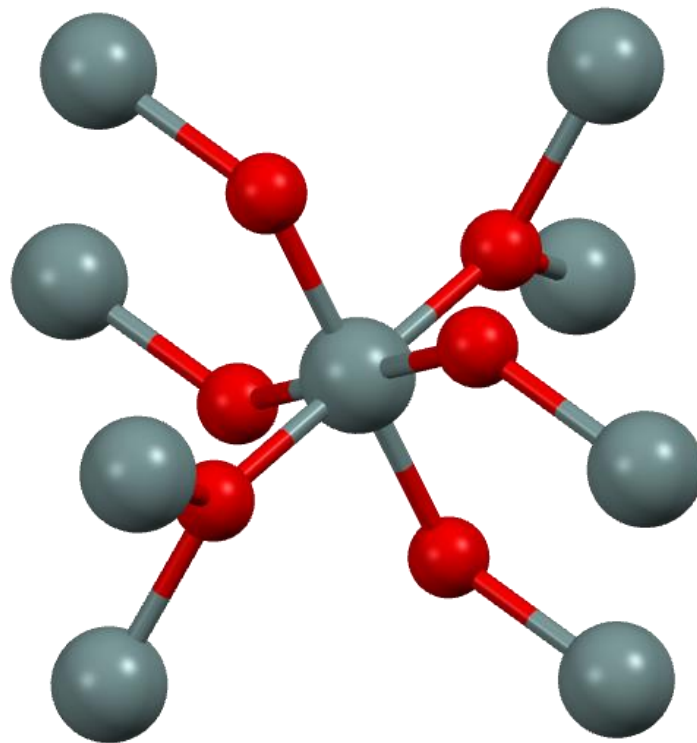


Abbildung 2.18 Tetragonales Kristallsystem von Zinn(IV)-oxid mit 2 Zinnatomen (grau) und 4 Sauerstoffatomen (rot) pro Elementarzelle.

Als transparenter Halbleiter bietet dieses Material, wie das im vorangegangenen Kapitel beschriebene In_2O_3 , eine Kombination aus einem geringen elektrischen Widerstand, gepaart mit einer hohen optischen Durchlässigkeit für Licht im sichtbaren Bereich. Aufgrund dieser Eigenschaften wird beispielsweise Fluor-dotiertes SnO_2 (FTO) als transparentes

Elektrodenmaterial in Solarzellen oder der Photovoltaikindustrie eingesetzt. Eine weitere Besonderheit dieses Materials ist die Reflektion von Licht im Infrarotbereich (IR). Diese Eigenschaft findet vor allem in der Gebäudetechnik und im Speziellen zur Energieeffizienzsteigerung Anwendung. Fensterglas, welches mit SnO_2 beschichtet ist, sorgt aufgrund der Reflektion von IR-Strahlung dafür, dass in klimatisierten Gebäuden die Wärme nicht von außen nach innen dringen kann oder umgekehrt. [59]

Tabelle 2.3 Materialspezifische Daten des synthetisierten Zinn(IV)-oxids. [Quellen siehe Text] Im unteren Teil befinden sich die Daten zur Berechnung der Molekülstruktur.

Zinn(IV)-oxid (SnO ₂)						
Kristallstruktur				Tetragonal (Rutil-Typ)		
Raumgruppe				P 4 ₂ /mnm		
Raumgruppennummer				136		
Gitterkonstanten [nm]				a = b = 4,738 c = 3.186		
Bindungswinkel [°]				α = β = γ = 90		
Bandlücke [eV]				3,6		
Daten zur Berechnung der Molekülstruktur						
Element	Lfd. Nr	Oxidations- zahl	Wyckoff -Pos.	X	Y	Z
Sn	1	4	2a	0	0	0
O	1	-2	4f	0,307	0,307	0

Da herkömmlich synthetisiertes Zinn(IV)-oxid in großem Maße Verunreinigungen aufweisen kann, werden für wissenschaftliche Untersuchungen meist aufwendig synthetisierte SnO_2 -Einkristalle verwendet. [71] Für den jeweiligen Einsatz in elektronischen Bauteilen wird jedoch häufig polykristallines Material genutzt.

Die im Fall von streng stöchiometrischem, undotiertem Zinn(IV)-oxid, für einen Halbleiter verhältnismäßig große direkte Bandlücke von etwa 3,6 eV (siehe Abbildung 2.19) sorgt dafür, dass keine Bandübergänge zwischen Valenz- und Leitungsband, weder durch optische Anregung mit sichtbarem Licht noch durch thermische Anregung, stattfinden können. Streng genommen würde also ein Isolator vorliegen. Entsprechende experimentelle Untersuchungen an nicht-stöchiometrischem SnO_2 zeigen, dass zusätzliche Energieniveaus, verursacht durch Sauerstofffehlstellen, existieren, die etwa 30 meV (einfach ionisiert) beziehungsweise etwa 150 meV (doppelt ionisiert) unterhalb des Leitungsbandminimums liegen. [72]

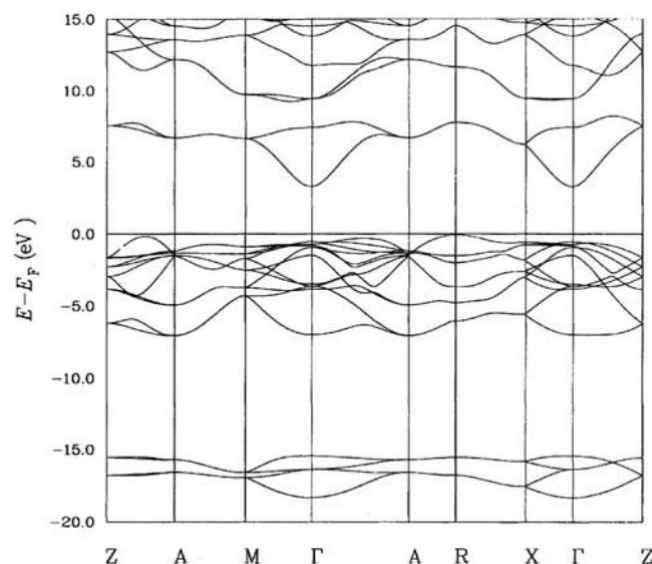


Abbildung 2.19 Berechnete Bandstruktur von SnO_2 . Die Nulllinie in der Energieskala entspricht der Fermi-Energie des Zinn(IV)-oxids. [73]

In der gleichen Publikation konnte für Zwischengitterplätze, die mit Zinnatomen besetzt sind, ein zusätzliches Energieniveau bei ungefähr 203 meV oberhalb des Leitungsbandminimums nachgewiesen werden. Eine solche Situation führt zu einer spontanen Anreicherung an Ladungsträgern im Leitungsband. [59,74]

Die elektronischen Eigenschaften eines Metalloids, beispielsweise die Leitfähigkeit der im Halbleiter-Gassensor eingesetzten sensitiven Metalloidschicht, sind unter anderem von der molekularen Oberflächenstruktur des jeweiligen Halbleiters abhängig. Je nach Konzentration der Sauerstoffmoleküle an der Oberfläche können die dort existenten Sn-Atome zwei unterschiedliche Oxidationsstufen annehmen. Diese beiden Möglichkeiten sind in Abbildung 2.20 dargestellt. Als Beispiel dient hier die (110)-Oberfläche der SnO_2 -Kristallstruktur. Vergleichbare Mechanismen gelten auch für die (100)- beziehungsweise die (101)-Oberfläche. Im Inneren des Halbleiters wird jedes Sn-Atom sechsfach von Sauerstoff koordiniert und jedes Sauerstoffatom entsprechend von drei Zinnatomen.

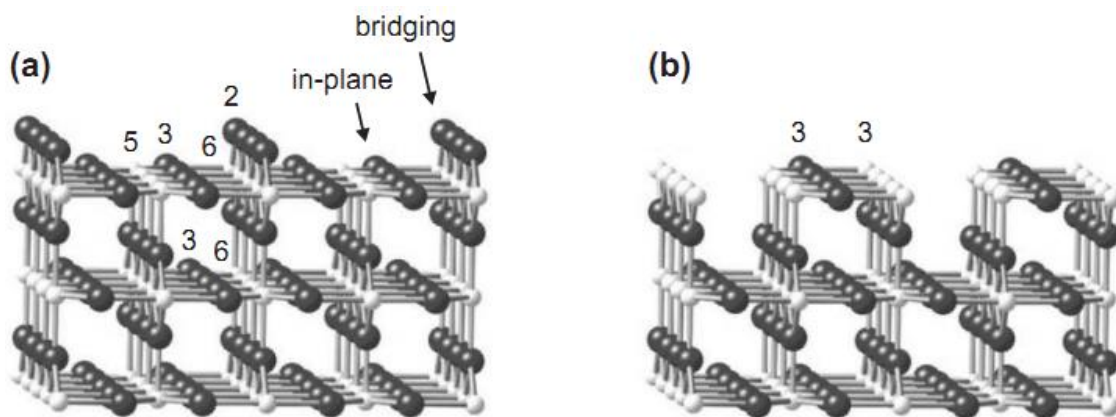


Abbildung 2.20

Ball-and-Stick Modell der (110) Oberfläche von (a) vollständig oxidiertem beziehungsweise (b) reduziertem SnO_2 . Ebenfalls angegeben ist die Koordinationszahlen von Zinn (helle Kugeln) und Sauerstoff (dunkle Kugeln) der unterschiedlichen Zustände. (Mit Ergänzungen aus [75])

Für den Fall einer vollständig oxidierten Oberfläche (Abbildung 2.20 (a)) liegt eine fünffache Koordination des Zinns vor. Beim Sauerstoff wird unterschieden zwischen dem sogenannten Brückensauerstoff (zweifach koordiniert) und dem Sauerstoff in der Oberflächenebene (*in-plane* Sauerstoff; dreifach koordiniert). Aus chemischer Sicht hat Zinn in dieser stöchiometrischen Zusammensetzung die Wertigkeit +IV. Im reduzierten Zustand (Abbildung 2.20 (b)), Sn hat hier die Oxidationsstufe +II, fehlen sowohl die Brückensauerstoffe als auch jede zweite Reihe der „*in-plane*“ Sauerstoffmoleküle an der Materialoberfläche. [59,75]

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die strukturelle Beschaffenheit des verwendeten Halbleitermaterials. Für die thermische Stabilität und den generellen Einsatz als sensitive Schicht in Halbleiter-Gassensoren sind die Größe der Partikel und das Verhältnis von Materialoberfläche zu Materialvolumen entscheidende Einflussfaktoren.

Für eine Steigerung der Selektivität und auch der Sensitivität wurden poröse Zinn(IV)-oxid Materialien mit verschiedenartigen Partikelformen sowie variablen Porendurchmessern auf den unterschiedlichsten Synthesewegen (Sol-Gel Synthese, Nanocasting-Verfahren) realisiert. [12,40,76]

In einem nächsten Schritt wurden geordnet-mesoporöse, sensitive SnO₂ Halbleitermaterialien synthetisiert. Dies brachte vor allem ein höheres Oberfläche/Volumen-Verhältnis und damit eine Steigerung der Sensitivität. [1,13,77]

Es zeigt sich, dass Zinn(IV)-oxid eines der bedeutendsten Materialien in der Halbleitergassensorik der letzten 50 Jahre darstellt. Grund dafür ist vor allem die hohe Sensitivität und chemische Stabilität sowie die Möglichkeit kostengünstige, (geordnet)-poröse, thermisch stabile Filme mit verschiedenen Beschichtungsverfahren herzustellen.

2.4 Halbleiter-Gassensoren

2.4.1 Grundlegende Informationen und Einsatzgebiete von Halbleiter-Gassensoren

Seit der ersten Veröffentlichung einer japanischen Arbeitsgruppe (Seiyama et al.) im Jahre 1962 [78], die sich mit der Thematik eines Halbleiter-Gassensors befasst, werden große Anstrengungen hinsichtlich der Erforschung und Weiterentwicklung dieser Bauteile betrieben.

Die Hauptaufgabe eines solchen Chemo-Sensors besteht darin, kleinste Konzentrationen bestimmter gasförmiger Substanzen bis in den ppb-Bereich (*ppb = parts per billion*) selektiv zu detektieren. [7,79]

Eingesetzt werden solche Sensoren in der Sicherheitstechnik (Brandfrüherkennung, Detektion giftiger Gase, Explosionsschutz). Hier werden sie vor allem zur Erkennung reduzierender (H_2 , CH_4 und CO) beziehungsweise oxidierender (O_3 und NO_x) Gase in der Umgebungsluft verwendet. [80]

Ein weiteres Anwendungsgebiet findet sich in der Erkennung von Leckagen an Gasleitungen sowie bei Biogasanlagen. Bei letzterem kommt neben dem Thema Sicherheit auch ein klimapolitischer Aspekt der Minimierung des Treibhausgasausstoßes, sowie ein wirtschaftliches Interesse der Anlagenbetreiber zum Tragen. Als Halbleitermaterial wird hier beispielsweise Siliciumcarbid (SiC) eingesetzt. [81]

Außerdem finden sich Anwendungsfelder in der Automobilindustrie, wo unter anderem die Luftqualität im Fahrzeuginnenraum kontrolliert wird. Das Thema Luftqualität spielt auch in Gebäuden eine Rolle. Auch Umwelteinflüsse, wie zum Beispiel meteorologische Veränderungen und Pollenflug, können durch solche Sensoren protokolliert und ausgewertet werden. Sogar in der Lebensmittelindustrie und anderen Industrieprozessen sowie bei

medizinischen Untersuchungen werden Halbleiter-Gassensoren verwendet. [9,12,80,82]

Aufgrund der oben beschriebenen variablen Einsatzfelder ergeben sich diverse Anforderungen an einen Halbleiter-Gassensor. So sind beispielsweise sowohl eine hohe Selektivität, also geringe Querempfindlichkeiten für andere Gase, als auch eine hohe Sensitivität, bis in sehr geringe Konzentrationsbereiche von wenigen ppm, erstrebenswerte Eigenschaften. Allerdings bedingt eine Verbesserung der Selektivität häufig eine Verminderung der Sensitivität und umgekehrt. Eine hohe chemische, elektrische und mechanische Stabilität sowie eine lange Lebensdauer und geringe Produktionskosten sind weitere wichtige Ansprüche, denen solche Bauteile gerecht werden müssen, wenn sie als Sensoren im dauerhaften Einsatz den täglichen Belastungen standhalten wollen. [9]

Neben den oben aufgeführten technisch relevanten Einsatzgebieten ist es möglich, durch die Forschung mit solchen Systemen auch fundamentale Erkenntnisse über grundlegende chemische Vorgänge in den oberflächennahen Bereichen, genauer an der Grenzflächen zwischen Luft und Halbleiter, welcher in diesen Sensoren als sensitive Schicht eingesetzt wird, zu erlangen. [1]

2.4.2 Messverfahren

In diesem Abschnitt werden spezielle Messverfahren beschrieben, bei denen geordnet-mesoporöse Materialien als sensitive Komponente zum Einsatz kommen. Die große Vielfalt potentieller Anwendungsfelder wird durch unterschiedliche Messmethoden in den Gassensoren ermöglicht. [83] Dazu zählen unter anderem resistive und kapazitive Messungen. Vermehrt sind in der aktuellen Forschung auch optische Gassensoren mit geordnet-mesoporösen gasempfindlichen Schichten zu finden. Die genauen Messgrößen der verschiedenen Typen werden im Folgenden erläutert. Abschließend werden seltener verwendete Methoden zur gassensorischen Messung, bei denen auch poröse Materialien eingesetzt werden, vorgestellt. Hier wird unter anderem auf das gravimetrische Verfahren eingegangen. Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, dass bei technologisch relevanten Messungen auf eine Vielzahl weiterer Messverfahren (Austrittsarbeit, Pellistoreffekt, Feldeffekt, etc.) zurückgegriffen wird.

Resistive Gassensoren

In einem resistiven Gassensor wird die Widerstandsänderung einer chemisch sensitiven Schicht in Abhängigkeit der Konzentration eines angebotenen Testgases gemessen (Abbildung 2.21 a). Als sensitive Schicht wird häufig ein halbleitendes Metalloxid verwendet. Aufgrund der einfachen Bauweise, der Vielzahl an Einsatzgebieten, teilweise unter extremen Umgebungsbedingungen, sowie der Möglichkeit einer kostengünstigen Herstellung handelt es sich bei diesem Typ um die am häufigsten verwendete Art von Halbleiter-Gassensoren. [9]

Die Veränderung des Widerstands wird meist durch Chemisorption entsprechender Gasmoleküle auf der Oberfläche der sensitiven Schicht verursacht. Ein solcher Sensor wird auch als Chemo-Resistor bezeichnet. [84]

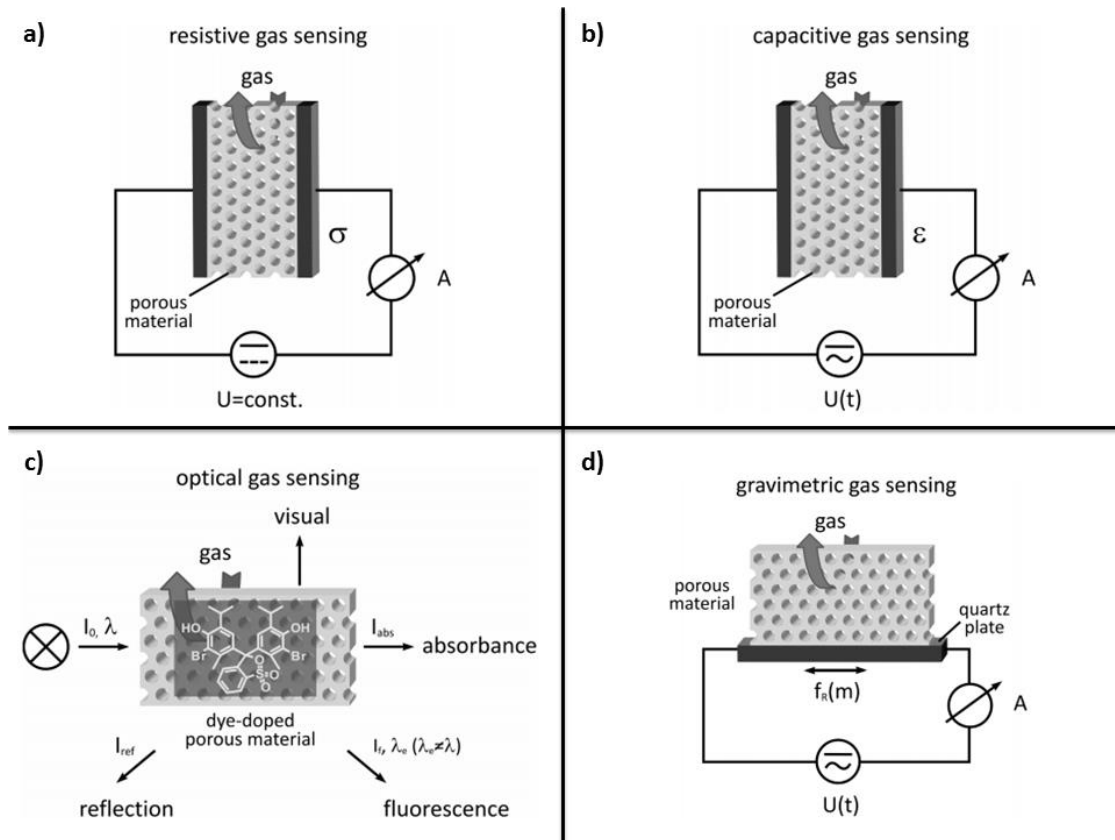


Abbildung 2.21 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Messmethoden von Gassensoren. Dargestellt ist die (a) resistive, (b) kapazitive, (c) optische und (d) gravimetrische Methode. (abgewandelt nach [9])

Diesem zuvor beschriebenen Funktionsprinzip der konzentrationsabhängigen Widerstandsänderung des verwendeten Metalloxides liegen komplexe chemische Oberflächenprozesse zugrunde. Modellvorstellungen dieser Vorgänge werden in der am Ende dieses Absatzes aufgeführten Literatur beschrieben und diskutiert. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die chemische Reaktion der Gasmoleküle an der Oberfläche der sensitiven

Schicht einen Einfluss auf die Ausprägung der oberflächennahen Verarmungsrandschicht (n-Halbleiter) hat. Die Größe dieser Verarmungsrandschicht ist korreliert mit der Anzahl an adsorbierten Sauerstoffspezies auf der Halbleiteroberfläche. Diese wiederum hat Einfluss auf die Höhe der Potentialbarriere und beeinträchtigt somit direkt den Widerstand des halbleitenden Metalloxids. [83,85,86] Nähere Informationen hierzu finden sich in Kapitel 2.4.3.

Einen großen Einfluss auf das Verhalten eines resistiven Gassensors hat die strukturelle Beschaffenheit der sensitiven Halbleiterschicht (Abbildung 2.22). Besteht diese aus unporösem, grobkörnigem Material (*bulk*-Material) mit einem mittleren Partikeldurchmesser, der größer als die doppelte Dicke der Verarmungsrandschicht ist, so existieren stets Bereiche, die von dem angebotenen Testgas unbeeinflusst bleiben.

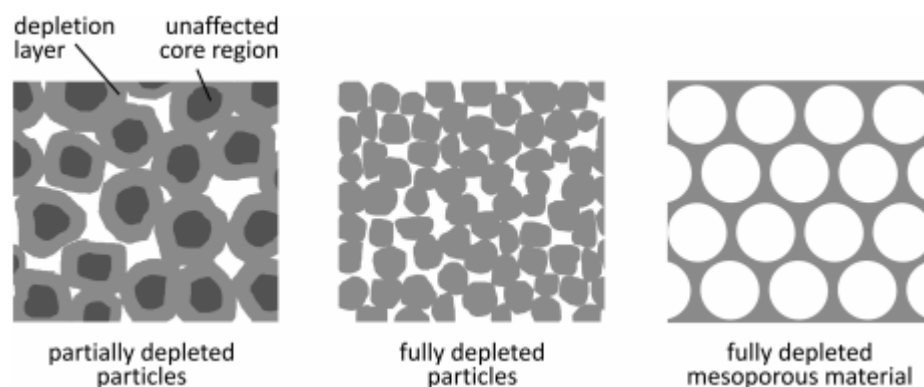


Abbildung 2.22 Schematische Darstellung der Verarmungsrandschicht in einer sensitiven Schicht eines Halbleiter-Gassensors in Abhängigkeit der Partikelgröße (links, mitte) beziehungsweise für eine geordnet-mesoporöse Schicht mit definierter Porenwandstärke (rechts). [9]

Wie schon zu Beginn der 90er Jahre experimentell bestätigt wurde, nimmt die Sensitivität einer granularen Halbleiterschicht mit abnehmender Partikelgröße zu. [7] Liegt der mittlere Durchmesser der Metalloxidpartikel im Bereich der

Größe der Verarmungsrandschichtdicke, findet eine komplette Verarmung der Partikel statt und der messbare Effekt wird am Größten. Um diesen Effekt der Verarmung der sensitiven Schicht weiter zu intensivieren, ist es von Vorteil geordnet-(meso)poröse Materialien mit Porenwandstärken im Bereich weniger Nanometer als halbleitenden Metalloxidschicht einzusetzen. Diese Materialien zeichnen sich durch ein hohes Oberfläche/Volumen-Verhältnis aus und eignen sich daher hervorragend für den Einsatz in Halbleiter-Gassensoren.

Dennoch handelt es sich bei diesem Modell, das unter anderem das Verhalten von Zinn(IV)-oxid beschreibt, um eine vereinfachte Darstellung der chemischen Vorgänge im oberflächennahen Bereich der sensitiven Halbleiterschicht. Aus diesem Grund ist dieses Thema immer noch Gegenstand aktueller Diskussionen in der Literatur. [87,88]

Für das ebenfalls in dieser Arbeit verwendete Indiumoxid wurde ein anderes Modell für den Mechanismus publiziert, der die Konzentration der freien Ladungsträger bestimmt. [87] Dabei findet der Ladungsausgleich durch die Diffusion von Sauerstoffmolekülen im Kristallgitter statt. Eine ausführliche Beschreibung dieses Modells findet sich am Ende von Kapitel 2.4.3.

Neben der Sensitivität spielt auch die Selektivität der Halbleiter-Gassensoren eine wichtige Rolle. Beispielsweise kann die Selektivität durch eine Variation der Messtemperatur, in Form von Temperaturzyklen während einer Messung [89] sowie durch den Einsatz von Katalysatoren [90] oder selektiver Messspannungen [91] gesteigert werden. Eine Möglichkeit der Selektion bieten außerdem die porösen Halbleiterschichten, die aufgrund ihrer variablen, aber durch die Synthesemethode definierbaren Porengröße, als Molekularsiebe fungieren können. [17]

Kapazitive Gassensoren

Das Messprinzip der kapazitiven Sensoren beruht auf adsorptiven Veränderungen eines Dielektrikums, welches bei diesem Sensortyp als sensitive Schicht eingesetzt wird (Abbildung 2.21 b).

Die Forschung im Bereich kapazitiver Gassensoren hat eine weitreichende Historie. Die erste Veröffentlichung, die sich mit dieser Art von Sensorik beschäftigte („*A thin-film capacitance humidity sensor*“), entstammt dem Jahr 1981. [92] Die wohl bekannteste Anwendung ist der sogenannte „Humicap“-Sensor aus dem Jahr 1975 [93], der seit den 1980er Jahren in Radiosonden eingesetzt wird und dank der weiterentwickelten Dünnschichttechnologie auch als „On Board“-Sensor in gewöhnlichen Verkehrsflugzeugen Verwendung findet.

Das Verhalten eines solchen Sensors wird von den hygroskopischen Eigenschaften des Dielektrikums und der damit verbundenen Variation der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit der Konzentration des angebotenen Testgases beeinflusst. [94]

Wie bereits zuvor erwähnt, spielt die Physisorption des Testgases an der Oberfläche der sensitiven Schicht eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund führt auch bei den kapazitiven Gassensoren ein hohes Oberfläche/Volumen-Verhältnis zu einer Steigerung der Sensitivität dieser Sensoren, was wiederum für den Einsatz von geordnet-porösen Materialien als Dielektrikum in diesem Sensorsystem spricht. Hier kommt es vor allem auf die Größe und die Zugänglichkeit der im Material vorhandenen Poren an. Zusätzlich zur Schichtdicke der sensitiven Schicht hat auch die Funktionalisierung der Oberfläche einen großen Einfluss auf die Eigenschaften kapazitiver Gassensoren. [95]

Wird zum Beispiel Silica als sensibles Material verwendet, welches eine hohe Temperaturstabilität von mehr als 200 °C aufweist, so ist der Einsatz solcher Sensoren selbst unter schwierigen Bedingungen, wie beispielsweise bei Trocknungsprozessen in der Textilindustrie, möglich. [38]

Optische Gassensoren

Neben den zuvor beschriebenen herkömmlichen Methoden der Gassensorik, bei denen Konzentrationsveränderungen definierter Testgase durch sensitive Schichten aus halbleitenden Metalloxiden oder leitfähigen Polymeren elektrisch ausgelesen werden, gibt es auch optische Analyseverfahren (Abbildung 2.21 c), mit denen entsprechende Messungen durchgeführt werden können. Aufgrund vielversprechender Eigenschaften, wie zum Beispiel einer Steigerung der Sensitivität sowie einfacherer und preisgünstigerer Herstellungsprozesse, wurde in den letzten Jahren die Forschung in diesem Bereich intensiviert. [96]

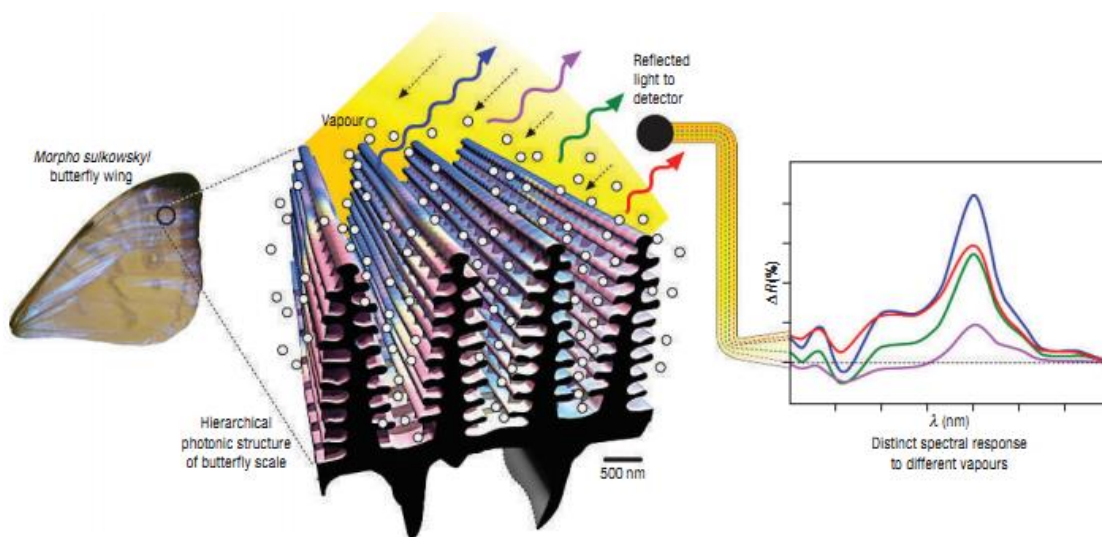


Abbildung 2.23 Veranschaulichung der Sensoreigenschaften (Response und Selektivität) von hierarchisch geordneten, photonischen Nanostrukturen für die selektive Detektion verschiedener Zielgase am Beispiel des *Morpho sulkowskyi*. [99]

Unterschiedliche nanostrukturierte Materialien wie beispielsweise Nanopartikel, Nanodrähte und im Speziellen photonische Kristalle, wurden bereits als gassensitive Komponenten in derartigen optisch auslesbaren Systemen verwendet (Abbildung 2.23). Wie schon bei den vorherigen Methoden finden

auch hier poröse Materialien ein großes Anwendungspotential. Zum einen können poröse Silica-Matrices als optisch transparente Träger für lichtensitive Farbstoffmoleküle dienen und zum anderen als Struktur-Matrix für geordnet-poröse, photonische Kristalle mit großem Oberfläche/Volumen-Verhältnis.

Interessante Ansätze für die Forschung im Bereich optischer Gassensoren zeigen die Arbeiten von Yablonovitch [97] und John [98] aus dem Jahr 1987, die sich mit den photonischen Effekten in dreidimensionalen, periodischen, dielektrischen Strukturen und dem daraus resultierenden Einfluss auf die photonische Bandlücke befassen. Die wichtigste Erkenntnis dieser Experimente ist, dass diese Materialien die Bewegung der Photonen im gleichen Maße beeinflussen können, wie es bei sensitiven Halbleiterschichten mit Elektronen geschieht. [96]

Die regelmäßige Anordnung zweier Materialien mit unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante führt zur Ausbildung einer photonischen Bandlücke. Durch die Möglichkeit der Beeinflussung dieser photonischen Bandlücke aufgrund adsorbierter Gasmoleküle an der Materialoberfläche variiert auch die konstruktive beziehungsweise destruktive Interferenz des einfallenden Lichts. Diese Veränderung kann optisch ausgelesen werden und liefert so ein Signal, welches Informationen über Art und Menge des vorhandenen Gases zur Verfügung stellt. [96,100]

Weitere Typen von Gassensoren

Ein weiteres Messprinzip zur Bestimmung geringer Gasmengen in der Umgebungsluft ist das gravimetrische Verfahren. Hierbei wird die Massenänderung durch Adsorption von Gasmolekülen auf der Oberfläche eines sensitiven Materials bestimmt, welches sich auf einem piezoelektrischen Material befindet (Abbildung 2.21 d).

Die Massenzunahme der sensitiven Schicht ist typischerweise sehr gering, kann aber aufgrund der piezoelektrischen Eigenschaft von Quarzen und der daraus resultierenden Frequenzänderungen mit Hilfe einer Quarzkristall-Mikrowaage gemessen werden. [101] Da die Frequenzverschiebung proportional zur Massenänderung auf der Oberfläche ist, bieten auch für dieses Messprinzip poröse Materialien, aufgrund der größeren Oberfläche, Vorteile hinsichtlich der Sensitivität. [102]

Die erste Publikation, die sich mit diesem Thema befasst, stammt aus dem Jahre 1962. [103] Hier beschäftigen sich die amerikanischen Wissenschaftler Slutzky und Wade mit dem Einfluss der Adsorption von Hexan und Argon auf einen in kristallographischer Y-Richtung geschnittenen Quarzkristall mit einer Resonanzfrequenz von 10 MHz.

Die Anwendung eines solchen gravimetrischen Sensors als analytisches Bauteil zur selektiven Analyse der Bestandteile von Gasen wurde erstmals von King im Jahr 1964 beschrieben. [104]

Für gassensorische Messungen werden in der Literatur zwei Arten von gravimetrischen Messverfahren unterschieden. Dabei handelt es sich zum einen um SAW-Sensoren (engl. *surface acoustic wave*) und zum anderen um BAW-Resonatoren (engl. *bulk acoustic wave*). Die bei diesen Sensoren verwendeten sensitiven Komponenten können so modifiziert werden, dass eine chemische Analyse sowohl für Gase als auch für Flüssigkeiten möglich ist. [105,106]

Durch die Auswahl der sensitiven Schicht werden derartige Sensoren einem definierten Zielgas zugewiesen. Dennoch besteht immer ein gewisses Maß an Querempfindlichkeit für andere Gase. Dieser Tatsache wird entgegengewirkt, indem eine Multi-Komponenten-Analyse, durch ein Array verschiedener Sensoren, durchgeführt wird. Ein solches Bauteil wird auch als „Smart Sensor System“ oder „Chemoassay“ bezeichnet. [105,107]

2.4.3 Funktionsprinzip eines Halbleiter-Gassensors

Für ein besseres Verständnis der Halbleiter-Gassensoren ist es vonnöten, sowohl die verschiedenen chemischen Prozesse als auch die Einflüsse von Betriebsparametern und strukturellen Parametern zu berücksichtigen. Hierzu zählen beispielsweise Adsorptions- und Desorptionsprozesse von Gasmolekülen an der Halbleiteroberfläche. Weitere Einflussfaktoren sind Material, Schichtdicke, oder Partikelgröße der sensitiven Schicht, Temperatur während der Messung, verwendetes Testgas, Luftfeuchtigkeit und ähnliche Dinge.

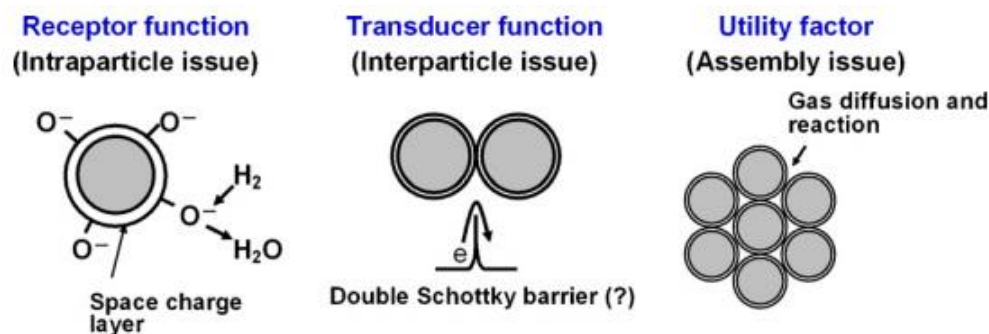


Abbildung 2.24 Drei grundlegende Einflussfaktoren, die bei Halbleiter-Gassensoren eine wichtige Rolle spielen. [108]

Im Folgenden soll nun näher auf die sensitive Schicht eingegangen werden. In Abbildung 2.24 sind drei grundlegende Faktoren aufgeführt, die einen entscheidenden Einfluss auf die Vorgänge und Eigenschaften einer gassensitiven, partikulären Halbleiterschicht im Sensor haben. [108]

Hierbei handelt es sich zum einen um intrapartikuläre Effekte. Damit ist das Verhalten eines bestimmten Partikels auf veränderte Umgebungsbedingungen (Gasangebot, Feuchte) gemeint. Außerdem spielen auch interpartikuläre Effekte eine wichtige Rolle. Dabei geht es um die Umwandlung des Messsignals und die Übertragung über mehrere Partikel der sensitiven Schicht

hin zu den Kontakten. Der dritte Faktor berücksichtigt unter anderem die Abschwächung des Messsignals durch den Verbrauch des Testgases während der Diffusion durch die poröse Schicht. [108,109]

Die meist einkristallinen Metalloxidpartikel dienen dem Sensorsystem als Rezeptoren. Chemische Vorgänge an den Oberflächen verursachen eine Veränderung bestimmter Materialeigenschaften. Die verschiedenen Prozesse, die während einer Messung an der Partikeloberfläche ablaufen, können vereinfacht wie folgt beschrieben werden und gelten für n-Halbleiter, wie beispielsweise SnO_2 .

Wird der Sensor auf Betriebstemperatur aufgeheizt und dadurch das sensitive Halbleitermaterial hohen Temperaturen ausgesetzt, so werden freie Ladungsträger generiert. Diese werden entweder aus dem Valenzband oder von Donatorniveaus (O_2 -Fehlstellen) in das Leitungsband angehoben und sorgen so für eine Erhöhung des Leitwertes in der Halbleiterschicht. Dies entspricht auch einer Veränderung der Potentialbarriere zwischen der Oberfläche und dem Inneren des Halbleitermaterials. Diese temperaturabhängige Widerstandsveränderung wird durch die folgende Gleichung beschrieben [110]:

$$R(T) = R_0 \cdot e^{(eV_s(T)/k_B T)} \quad (2.19)$$

Hier steht R_0 für den Grundwiderstand des Sensors bei Raumtemperatur, $eV_s(t)$ ist die Potentialbarriere (Schottky-Barriere) [111] an der Oberfläche des Halbleiters (siehe Abbildung 2.25), k_B gibt die Boltzmann-Konstante ($1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) an und T bezeichnet die Sensortemperatur während der Messung.

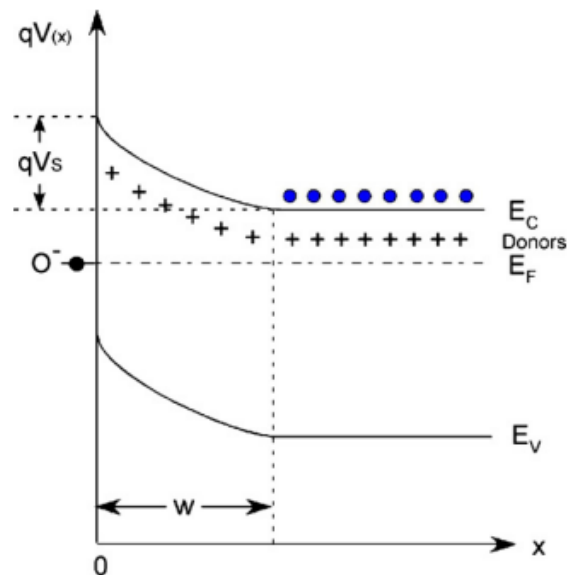


Abbildung 2.25 Darstellung der Bandverbiegung bei der Adsorption von Sauerstoff auf der Halbleiteroberfläche großer Partikel. $qV(x)$ ist hierbei die potentielle Energie der Elektronen, $qV(s)$ die Energie an der Oberfläche, x der Abstand von der Partikeloberfläche, w die Tiefe der Verarmungszone, E_C die Energie des Leitungsbands und E_V die des Valenzbandes. E_F bezeichnet die Fermi-Energie. [108]

Zuallererst muss berücksichtigt werden, dass Sauerstoff aus der Umgebungsluft an der Halbleiteroberfläche chemisorbiert wird. Durch diese Reaktion werden freie Ladungsträger gebunden und es entsteht eine Verarmungszone (engl. *space charge layer* [108,112] oder *depletion layer* [87]). Dies führt dazu, dass sich der Sensorwiderstand erhöht. Bezogen auf das Bändermodell (Abbildung 2.25) bedeutet dies, dass eine Bandverbiegung, genauer eine Erhöhung der Potentialbarriere für die noch im Leitungsband enthaltenen Elektronen, stattfindet. Die dadurch hervorgerufene Verarmungsrandschicht reicht bis zu einer bestimmten Tiefe w in das Halbleitermaterial hinein. [108,110,112]

Nun sollen die zuvor erläuterten chemischen Vorgänge formal beschrieben werden. Für die Adsorption von Umgebungssauerstoff an der Halbleiteroberfläche ergibt sich [108]:



$$(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} [e]_s = [O^-] \quad (2.21)$$

Dabei stehen K_{O_2} und P_{O_2} für die Gleichgewichtskonstante des Adsorptionsvorgangs beziehungsweise den Partialdruck von Sauerstoff. Die Variable $[e]_s$ beschreibt die Konzentration an freien Ladungsträgern und $[O^-]$ die Konzentration von adsorbierten Sauerstoffmolekülen an der Halbleiteroberfläche. Wird nun ein reduzierendes Gas angeboten, hier exemplarisch Kohlenmonoxid (CO), hat dies Einfluss auf die Konzentration der adsorbierten Sauerstoffmoleküle an der Halbleiteroberfläche. [108]



Beim Auftreten eines Reaktionsgleichgewichts zwischen der Adsorption an Sauerstoffmolekülen aus der Umgebungsluft (Gleichung (2.20)) und der gleichzeitig stattfindenden Desorption durch das angebotene CO (Gleichung (2.22)) ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz die folgende Gleichung [85,113]:

$$K_{O_2} P_{O_2} (air) [e]_s^2 = [O^-]^2 + c P_{CO} [O^-] \quad (2.23)$$

P_{CO} gibt hierbei den Partialdruck des angebotenen Testgases an und c ist eine Konstante, für die gilt: $c = k_2/k_{-1}$, wobei k_2 und k_{-1} die Geschwindigkeitskonstanten von Gleichung (2.22) und der Rückreaktion von

Gleichung (2.20) darstellen. Mit Hilfe der beiden Gleichungen (2.21) und (2.23) und unter der Voraussetzung, dass sowohl P_{O_2} als auch P_{CO} bekannt sind, lässt sich das Verhältnis von $[e]_s$ und $[O^-]$ für den Fall eines Gasangebotes von CO sowie für die normale Umgebungsatmosphäre bestimmen. [85,108,113]

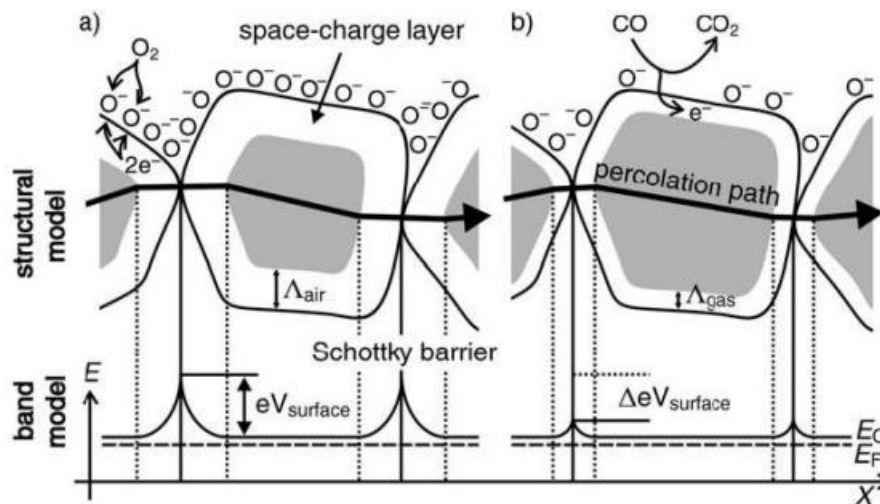


Abbildung 2.26 Modell der Struktur einer sensitiven Partikel-Halbleiterschicht und Darstellung des Bändermodells an den Partikelgrenzflächen. a) für Umgebungsbedingungen und b) für ein Gasangebot von CO. Ebenfalls enthalten die Größe der jeweiligen Verarmungszone (Λ_{air} bzw. Λ_{gas}). [112]

Die Umwandlung der chemischen Reaktionen (Oxidation oder Reduktion) an der Partikeloberfläche in ein elektrisch messbares Signal und die Weitergabe dieses Signals über mehrere Partikelgrenzflächen des Halbleitermaterials hin zu den elektrischen Kontakten ist ein weiterer wichtiger Faktor, den es zu untersuchen gilt (Abbildung 2.24). An den Korngrenzen der einzelnen Partikel entsteht eine Potentialbarriere, die in der Literatur als „Doppel-Schottky-Barriere“ (engl. *double-schottky barrier*) bezeichnet wird (Abbildung 2.26 a) und deren Höhe abhängig von der Menge der adsorbierten Sauerstoffmoleküle (n-Halbleiter) an der Halbleiteroberfläche ist. Diese Barriere beeinflusst die Beweglichkeit der Ladungsträger im Halbleitermaterial und hat so direkten

Einfluss auf den messbaren Widerstand der sensitiven Schicht. Mathematisch kann der Zusammenhang zwischen dem Widerstand R und dem Partialdruck P des jeweiligen Zielgases durch das in Gleichung (2.24) aufgeführte Potenzgesetz beschrieben werden [85]:

$$R = a \cdot P^n \quad (2.24)$$

Die Konstanten a und n sind materialspezifische Parameter, die in der entsprechenden Literaturstelle [85] vermerkt sind.

Befindet sich das sensitive Material (n-Halbleiter) im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre und wird ein reduzierendes Gas (beispielsweise CO) angeboten (Abbildung 2.26 b), führt dies zu einer Verkleinerung der Potentialbarriere. Die Erhöhung des Partialdrucks eines reduzierenden Gases führt damit zu einer Verringerung des Widerstands in der sensitiven Schicht. Wird ein oxidierendes Gas (zum Beispiel NO₂) als Testgas verwendet, werden zusätzliche Sauerstoffspezies sorbiert. Ab einer bestimmten Testgaskonzentration kommt es zu einer Erhöhung der Potentialbarriere und somit zu einer Erhöhung des Widerstandes. [85]

Berühren sich die Partikel der sensitiven Schicht nicht und sind deshalb keine Korngrenzen vorhanden, so ist es dennoch unter bestimmten Voraussetzungen möglich (maximaler Abstand zweier benachbarter Partikel), dass sich die Ladungsträger durch Tunneln im Halbleitermaterial fortbewegen können. Auch unter diesen Gegebenheiten verhält sich der Widerstand der Halbleiterschicht in Abhängigkeit des angebotenen Testgases so, wie es für das Vorhandensein einer Potentialbarriere oben erläutert wurde. [114]

Einfluss der Partikelgröße

Einen weiteren entscheidenden Einfluss auf das Verhalten von Halbleiter-Gassensoren hat die Größe der Partikel in der sensitiven Halbleiterschicht. Ist der Partikeldurchmesser größer als die Dicke der Verarmungsrandschicht in Luft (Λ_{air}) oder bei einem Gasangebot (Λ_{gas}), so gilt das oben beschriebene Modell. Da sich die Verarmungsrandschicht nur auf einen oberflächennahen Bereich ausbreitet und auch nur dort ein elektrostatisches Gleichgewicht erreicht wird, kann dieser Fall mit Hilfe des Bändermodells aus Abbildung 2.25 beschrieben werden.

Die resultierende Verarmungsrandschicht des Halbleitermaterials ist abhängig von der potentiellen Energie der Ladungsträger $qV(x)$, der Größe der vorhandenen Potentialbarriere qV_s sowie der Eindringtiefe w . Für einen n-Halbleiter gibt q die Elementarladung eines Elektrons an. $V(x)$ und V_s stehen für das elektrische Potential in einer bestimmten Tiefe x der Verarmungsrandschicht beziehungsweise an der Halbleiteroberfläche. Die potentielle Energie der Ladungsträger $V(x)$ kann mit Hilfe der Poisson-Gleichung (2.25), bei bekannter Ladungsträgerdichte $\rho(x)$ und Dielektrizitätskonstante ε des Halbleitermaterials bestimmt werden.

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (2.25)$$

Durch die Annahmen einer vollständigen Ionisierung aller vorhandenen Donatorniveaus, der Abwesenheit negativer Ladungsträger in der Verarmungszone des n-Halbleiters und der Tatsache, dass idealerweise ausschließlich Sauerstoffionen an der Halbleiteroberfläche adsorbiert werden können, vereinfacht sich die Lösung der Poisson-Gleichung (2.25). Somit ergibt sich für die Konzentration der Ladungsträger an der Halbleiteroberfläche folgender Ausdruck [85,108]:

$$[e] = N_d e^{-\frac{qV_s}{k_B T}} = N_d e^{-\frac{(w/L_D)^2}{2}} = N_d e^{-\frac{m^2}{2}} \quad (2.26)$$

In Gleichung (2.26) steht N_d für die Anzahl der Donatorniveaus. qV_s gibt wieder die Höhe der Potentialbarriere an der Halbleiteroberfläche an. L_D entspricht der Debye-Länge und m der reduzierten Verarmungszone. Eine Herleitung dieser Gleichung findet sich im Anhang.

Dort findet sich außerdem eine Formel für die potentielle Energie $qV(x)$, die sich mit Gleichung (A. 7) folgendermaßen beschreiben lässt:

$$\frac{qV(x)}{k_B T} = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{x-w}{L_D}\right)^2 \quad (2.27)$$

Unter Berücksichtigung des oben erläuterten Modells der Doppel-Schottky Barriere und in Anbetracht der Tatsache, dass die Leitfähigkeit der sensitiven Schicht, die maßgeblich durch die Korn-Korn-Grenzen der Partikel beeinflusst wird, proportional zur Anzahl der Ladungsträger und somit antiproportional zum Widerstand ist, lässt sich Gleichung (2.26) wie folgt umschreiben:

$$\frac{R}{R_0} \sim e^{-\frac{m^2}{2}} \quad (2.28)$$

Das Ergebnis aus Gleichung (2.28) beweist die zu Beginn des Kapitels postulierte Annahme (Gleichung (2.19)) bezüglich einer temperaturabhängigen Leitwerterhöhung im sensitiven Halbleitermaterial. (siehe auch: Herleitung im Anhang) Sie berücksichtigt ebenfalls die Verarmungsrandschicht der sensitiven Partikel, die durch die Adsorption von Sauerstoffmolekülen

hervorgerufen und durch reduzierende oder oxidierende Testgase beeinflusst werden kann. An dieser Stelle sei nochmal darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse aus Gleichung (2.26) nur für Partikel mit einem entsprechend großen Partikeldurchmesser gültig sind.

Für gassensitive Halbleiterschichten mit kleinem Partikeldurchmesser spielt die Ausbreitung der Verarmungsrandschicht im Halbleitermaterial eine wichtige Rolle. Abhängig von der Konzentration des Sauerstoffpartialdrucks und damit auch von der Anzahl der adsorbierten Sauerstoffmoleküle an der Halbleiteroberfläche gibt es drei verschiedenen Zustände (Abbildung 2.27).

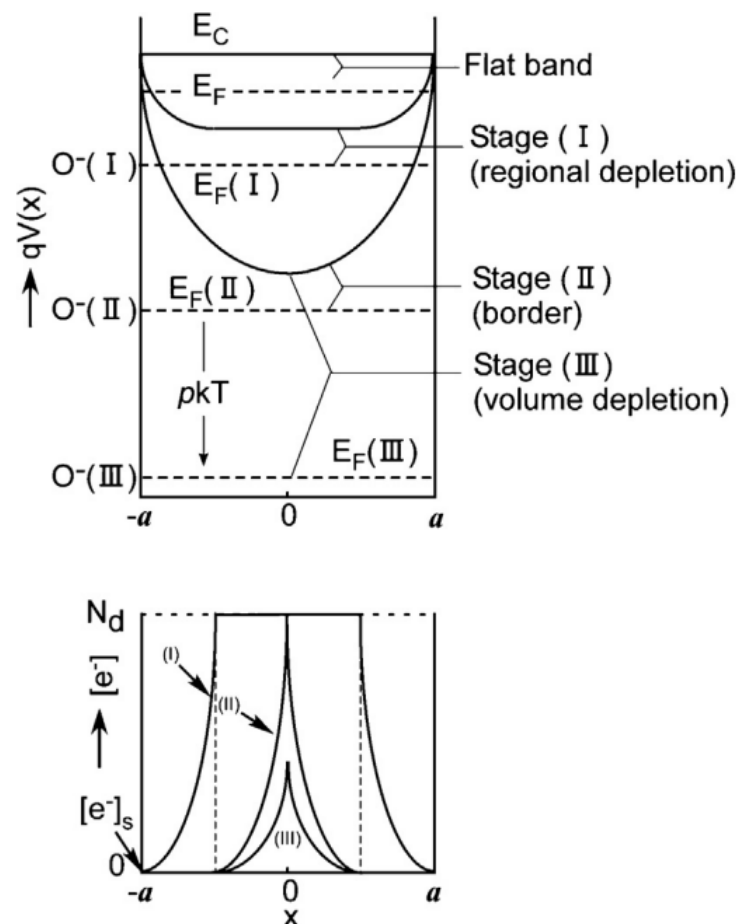


Abbildung 2.27

Entwicklung der Potentialbarriere (oben) sowie der Konzentration der Ladungsträger (unten) für unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke $P_{O_2(I)} - P_{O_2(III)}$ bei einer sensitiven Halbleiterschicht mit einem Durchmesser von $d = 2a$. [115]

Bei geringem Sauerstoffpartialdruck $P_{O_2(I)}$ findet eine lokale Verarmung (engl. *regional depletion*) der Halbleiterschicht statt. In diesem Zustand stellt sich weiterhin ein elektronisches Gleichgewicht zwischen der Oberfläche und dem Inneren des Halbleitermaterials ein. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks in der Umgebungsluft $P_{O_2(II)}$ führt zu einer größeren Anzahl an chemisorbierten Sauerstoffatomen auf der Halbleiteroberfläche, die eine Veränderung der potentiellen Energie (Erhöhung der Potentialbarriere) bewirken. (siehe hierzu Abbildung 2.25 und Abbildung 2.27, oben).

Hierdurch findet eine Ausdehnung der Verarmungsschicht hin zur Mitte des Halbleiterpartikels statt (Abbildung 2.27 unten), bis diese ihren Maximalwert an der Stelle $w = a$ erreicht (engl. *boundary depletion*). Übersteigt der Sauerstoffpartialdruck eine gewisse Grenze $P_{O_2(III)}$ und hat die Verarmungsschicht bereits ihre maximale Ausdehnung erreicht, findet eine Verschiebung des Fermi-Niveaus um den Betrag $|qV(x)| = pk_B T$ statt (Abbildung 2.27). In diesem Zustand, der in der Literatur als Volumen-Verarmung (engl. *volume depletion*) bezeichnet wird, werden Elektronen aus dem Inneren des Halbleiters für die chemischen Bindungen an der Halbleiteroberfläche verwendet. [108]

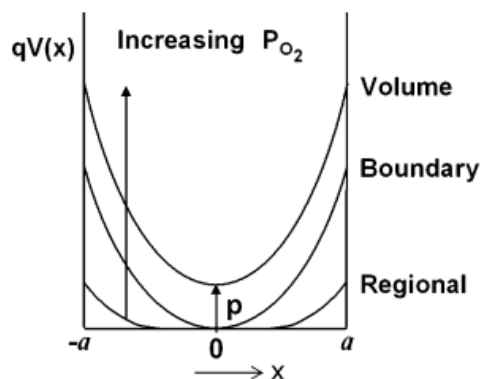


Abbildung 2.28

Darstellung der möglichen Zustände der Bandverbiegung des Leitungsbandes eines Halbleiters in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks P_{O_2} . [108]

Die potentielle Energie der Leitungselektronen für die drei zuvor beschriebenen Zustände einer sensitiven Halbleiterschicht kann mathematisch wie folgt beschrieben werden:

$$\begin{aligned}\frac{qV_r(x)}{k_B T} &= \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{x-(a-w)}{L_D}\right)^2 \\ \frac{qV_b(x)}{k_B T} &= \left(\frac{1}{2L_D^2}\right) x^2 \\ \frac{qV_v(x)}{k_B T} &= \left(\frac{1}{2L_D^2}\right) x^2 + p\end{aligned}\tag{2.29}$$

Für die genaue Herleitung der Gleichungen (2.29) wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [113].

Mit Hilfe der potentiellen Energien für die unterschiedlichen Zustände in der Halbleiterschicht kann zudem die zugehörige Anzahl an Leitungselektronen durch Gleichung (2.26) ermittelt werden.

Um die Anzahl der adsorbierten Sauerstoffmoleküle für die verschiedenen Zustände zu bestimmen, wird in Gleichung (A. 3) ein zusätzlicher Faktor $A(a,w)$ eingeführt. Dieser ermöglicht eine Bestimmung auch im Falle einer Volumen-Verarmung:

$$[O]^- = N_D w (1 - A(a, w))\tag{2.30}$$

Die Verschiebung des Fermi-Niveaus aufgrund einer Volumen-Verarmung ist in Abbildung 2.28 graphisch veranschaulicht. Durch diese Verschiebung erhöht sich die Potentialbarriere, woraus ein Konzentrationsabfall der Leitungselektronen resultiert. Das bedeutet, dass das System auch weniger sensitiv auf Veränderungen des Sauerstoffpartialdrucks reagiert, da die Adsorption der

Sauerstoffmoleküle durch die geringere Menge an Elektronen ebenfalls begrenzt ist.

Diese Beobachtung lässt den Rückschluss zu, dass die Veränderung der Leitfähigkeit einer sensitiven Halbleiterschicht durch eine Variation des Sauerstoffpartialdrucks vornehmlich durch die Anzahl an freien Leitungselektronen aus oberflächennahen Bereichen verursacht wird. Außerdem wird ab einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck eine Verschiebung des Fermi-Niveaus hervorgerufen, ohne dass sich die Potentialbarriere zusätzlich verändert. Diese wiederum führt dazu, dass sich der Ladungsausgleich auf das gesamte Volumen des Halbleiters ausdehnt. [85,113]

Neben dem Durchmesser der Halbleiterpartikel hat auch deren Form einen großen Einfluss auf die Veränderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Da dieses Phänomen in der vorliegenden Arbeit keine Einflussgröße darstellt, wird auf eine genauere Erläuterung des Sachverhaltes verzichtet. [85,113]

Für das in dieser Arbeit verwendeten In_2O_3 spielen die zuvor beschriebenen Prozesse eine eher untergeordnete Rolle. Daher wird als Ergänzung im folgenden Abschnitt kurz die Modellvorstellung erläutert, welche die dominierenden Abläufe in der halbleitenden Indiumoxidschicht während eines Gasangebots beschreibt.

Gassensormodell In_2O_3

Wie schon in Kapitel 2.2.4 kurz erwähnt, wurde 2012 von Wagner et al. [87] ein neues Modell zum Ladungsausgleich bei Indiumoxid publiziert. Dieses besagt, dass eine Veränderung der Donator-Konzentration im Material selbst, beispielweise von Sauerstofffehlstellen für In_2O_3 , eine Verschiebung des Fermi-Levels nach sich zieht (Abbildung 2.29). Das bedeutet, dass das Verhalten der Sensoren, bei denen Indiumoxid als sensitive Schicht eingesetzt

wird, durch die Diffusion von Sauerstoffmolekülen in das Halbleitermaterial oder in entgegengesetzte Richtung beeinflusst wird.

Wie hinlänglich bekannt ist, zeigt In_2O_3 ein sensitives Verhalten gegenüber oxidierenden Gasen [116] und nahezu keine Reaktion, bei tiefer Temperatur, beim Angebot von reduzierenden Gasen [117].

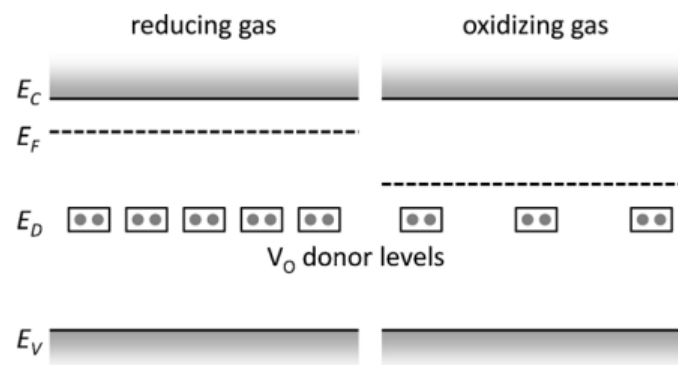


Abbildung 2.29 Schematische Darstellung des Banddiagramms für In_2O_3 beim Angebot eines reduzierenden (links) beziehungsweise oxidierenden (rechts) Gases. Auch zu erkennen die unterschiedliche Anzahl an Sauerstofffehlstellen (graue Punkte) und die daraus resultierende Verschiebung des Fermi-Niveaus [87]

Widerstandsmessungen von porösem In_2O_3 bei Raumtemperatur, welches durch UV-Licht angeregt wird, zeigen abhängig von der Umgebungsatmosphäre unterschiedliche Verhaltensweisen. In synthetischer Luft nimmt der Widerstand nach dem Einschalten des UV-Lichts sehr schnell ab und steigt wieder an, sobald das UV-Licht ausgeschaltet wird. Dieses Verhalten kann reproduzierbar für mehrere Schaltzyklen beobachtet werden. Bei N_2 -Atmosphäre nimmt die Zeit, bis eine Zunahme des Widerstands nach dem Abschalten der UV-Lampe messbar ist, mit steigender Anzahl der Zyklen zu. Dahingegen ist ein solches Verhalten bei Messungen mit unporösem *bulk*-Material unter vergleichbaren Bedingungen nicht zu beobachten. Hier konnte

keine Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der Umgebungsatmosphäre festgestellt werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde folgendes Schema für photoinduzierte Anregung von In_2O_3 erstellt (Abbildung 2.30). Liegt *bulk*-Material vor, so findet die Anregung durch UV-Licht nur bis zu einer gewissen Eindringtiefe von etwa 10 nm statt. Der Kern der In_2O_3 -Partikel dient in diesem Fall als Sauerstoffreservoir und Ausgangspunkt der Diffusion der Sauerstoffmoleküle in die reduzierten Randbereiche der Partikel. Bei geordnet-mesoporösem Indiumoxid mit Wandstärken im Bereich von weniger als 10 nm findet eine annähernd komplette Reduktion des Halbleitermaterials statt.

Mit Hilfe dieses Modells lässt sich das Sensorverhalten für oxidierende und reduzierende Gase sowie die Ergebnisse der Messungen des *bulk*-Materials bei unterschiedlichen Umgebungsatmosphären erklären. [87]

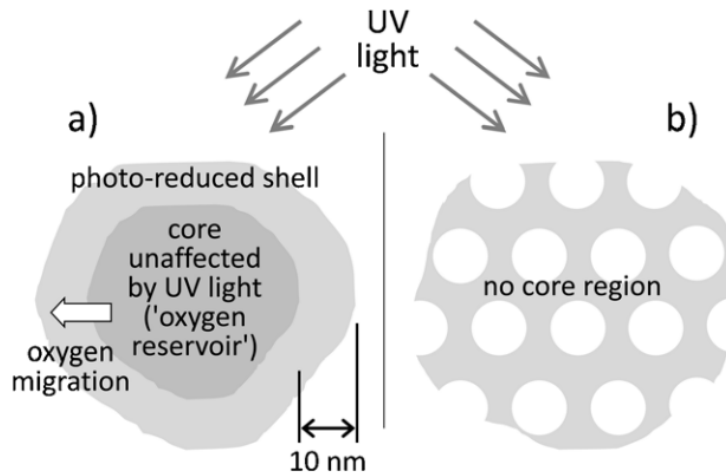


Abbildung 2.30 Modell für den Effekt der Photoreduktion durch UV-Licht in a) unporösem *bulk*-Material und b) porösem Indiumoxid. Auch dargestellt die Eindringtiefe des UV-Lichts ins *bulk*-Material. [87]

3 Experimentelles

Dieses Kapitel befasst sich mit den experimentellen Grundlagen, die in dieser Dissertation eingesetzt wurden. Zuerst werden die verschiedenen Synthesemethoden sowohl der Silica-Matrices als auch der hergestellten porösen Metalloxide beschrieben. Danach werden die verwendeten Analysemethoden beschrieben sowie gerätespezifische Einstellungen und Parameter angegeben. Zum Ende dieses Kapitels werden verschiedene Messaufbauten vorgestellt, die verwendet wurden, um die im folgenden Kapitel diskutierten Messdaten aufzunehmen.

3.1 Synthesen

3.1.1 Geordnet-poröse Silica-Matrices (KIT-6 und SBA-15)

Für die Herstellung von geordnet-mesoporösem KIT-6 Silica [31], beziehungsweise SBA-15 Silica [30] wurden literaturbekannte Synthesen modifiziert. Zuerst wurden 8 g ($1,38 \cdot 10^{-3}$ mol) Pluronic® P-123 (Sigma Aldrich) zusammen mit 240 g (13,3 mol) entmineralisiertem Wasser (H₂O dest.) und 28,6 g (0,78 mol) konzentrierter Salzsäure (HCl konz. 32%) für 24 Stunden unter Rühren bei einer Temperatur von 35 °C gelöst. Bei der Synthese von KIT-6 wurden nach 60 Minuten noch 8 g (0,11 mol) n-Butanol zu der zuvor angesetzten Lösung hinzugegeben. Nach der Zugabe von 16 g (0,08 mol) Tetraethylorthosilicat (TEOS $\geq 99,0\%$; Sigma Aldrich oder abcr) wurde die Lösung für weitere 24 Stunden bei 35 °C gerührt. Das entstandene Gel wurde in ein geschlossenes Glasgefäß (80 °C) beziehungsweise einen Autoklaven (140 °C) überführt und erneut für 24 Stunden geheizt. Abhängig von der

verwendeten Temperatur variiert die Porendurchmesser der resultierenden Silica-Matrix zwischen 6 nm (80 °C) und 9 nm (140 °C).

Im Anschluss an diese hydrothermale Behandlung wurde das erhaltene Produkt filtriert und der entstandene Feststoff mehrmals mit H₂O dest. gewaschen, ehe er getrocknet wurde. Um das in den Poren vorhandene Tensid aus dem Silica zu entfernen, wurde der zuvor gewaschene Feststoff in einem letzten Syntheseschritt bei einer Temperatur von 550 °C (Heizrate 2,5 °C min⁻¹) für sechs Stunden in einem Röhrenofen calciniert.

Das so synthetisierte geordnet-mesoporöse Silica wurde anschließend durch eine N₂-Physisorptionsmessung charakterisiert und bis zur Weiterverarbeitung trocken gelagert.

3.1.2 Silica-Monolithe

Monomodales Porensystem

Die Herstellung von Silica-Monolithen mit monomodalem Porensystem orientierte sich an einer literaturbekannten Synthesevorschrift. [42] Hierzu wurden 4,07 g ($0,12 \cdot 10^{-3}$ mol) Polyethylenglycol 35000 (Sigma-Aldrich) in einer zuvor hergestellten Lösung aus 39,63 g (2,20 mol) H₂O dest. und 1,08 g (0,02 mol) Salpetersäure (65%) (Stockmeier) vollständig gelöst. Als letztes wurden 33,02 g (0,16 mol) TEOS hinzugegeben. Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, wurden etwa 0,9 ml dieser Lösung in eine Vertiefung einer Mikrotiterplatte (Eppendorf, Deepwell Plate 96/500 µl) gegeben. Die Platte wurde dann luftdicht verschlossen und bei 40 °C für 72 Stunden getempert.

Um die Stabilität der entstandenen Monolithe zu erhöhen, wurden diese im Anschluss an die erste thermische Behandlung für weitere 24 Stunden in einer Lösung aus 28,05 mL Ammoniaklösung (25%) (Stockmeier) und 375 mL

destilliertem Wasser bei 90 °C behandelt. Dieser Syntheseschritt fand ebenfalls in einem Gefäß statt, welches luftdicht verschlossen war.

Anschließend wurden die Monolithe mit 200 mL destilliertem Wasser gewaschen, ehe sie für weitere 24 Stunden in 300 mL H₂O dest. behandelt wurden. Nach dem Dekantieren des Wassers wurden die Monolithe bei einer Temperatur zwischen 40 °C und 80 °C für etwa 48 Stunden getrocknet.

Das abschließende Kalzinieren erfolgte dann in einem Röhrenofen im Luftstrom bei einer Temperatur von 550 °C mit einer Heizrate von 0,5 °C min⁻¹ für eine Dauer von sechs Stunden.

Bimodales Porensystem

Die Syntheseroute zur Herstellung bimodaler Silica-Monolithe erfolgte weitgehend analog zur oben beschriebenen Synthese von monomodalen Monolithen. Einzig die Mengen von Polyethylenglycol (2,25 g; 0,06·10⁻³ mol), destilliertem Wasser (26,52 g; 1,47 mol) und Salpetersäure (0,72 g; 0,01 mol) zur Herstellung der Ausgangslösung wichen im Vergleich zum oben beschriebenen Verfahren ab.

Außerdem wurde nach der Zugabe von TEOS zusätzlich 7,64 g (0,02 mol) Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in die klare Lösung gegeben und so lange gerührt, bis wieder eine klare Lösung entstand.

Die Stabilisierung, der Waschvorgang und das Entfernen der Strukturmatrix durch Calcinieren liefen analog zur oben beschriebenen Synthese ab.

3.1.3 Mesoporöses Indiumoxid (In_2O_3)

Die Herstellung von geordnet-mesoporösem Indiumoxid wurde mit Indium(III)-Nitrat Hydrat $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich; 99,99%) als precursor-Material durchgeführt. Die verwendete Silica-Matrix (KIT-6-80, KIT-6-140 oder SBA-15) wurde vor der Imprägnierung eingewogen und auf eine Temperatur von 100 °C getempert.

Die im Folgenden durchgeführten Syntheseschritte wurden so variiert, dass das resultierende poröse Indiumoxid gewisse, durch die einzelnen Syntheseschritte beeinflussbare, strukturelle Eigenschaften (Porendurchmesserverteilung, Partikelgröße) aufwies.

Als Erstes wurde festgelegt, wieviel Prozent des Porenvolumens der verwendeten Silica-Matrix mit dem precursor-Material gefüllt wurde. Ausgehend davon wurde eine entsprechende Menge an precursor-Material vorbereitet, wobei auch die Imprägnierungsmethode (Schmelzimprägnierung oder *incipient wetness*) eine wichtige Rolle im Syntheseverfahren spielte, wie weiter unten gezeigt wird. Das so erhaltene Kompositmaterial aus precursor und Silica-Matrix wurde für 24 Stunden bei 85 °C in einem offenen Gefäß im Umluftofen geheizt.

Für die Umsetzung vom Nitrat in das Oxid wurde das Kompositmaterial in einem Röhrenofen unter Luftstrom (Umgebungsluft) bei einer Temperatur von 300 °C und einer Heizrate von 2 °C min⁻¹ für zwei Stunden thermisch umgesetzt. Je nachdem, welche Eigenschaften das Porensystem der Zielmatrix aufweisen sollte, fand die Umsetzung entweder in einem geschlossenen Reaktor aus Edelstahl oder einem offenen Reaktor aus Porzellan statt.

Im Anschluss an die Umsetzung wurde die Silica-Matrix durch dispergieren in Natronlauge (NaOH) 5 mol L⁻¹ unter Rühren im offenen Gefäß entfernt. Nach einer Stunde bei 60 °C wurde die Lösung zentrifugiert (4000 rpm; 15 min) und

abdekantiert. Dieser Syntheseschritt wurde dreimal wiederholt. Pro 100 mg Probe wurde hierbei 1 ml NaOH verwendet.

In einem letzten Schritt wurde das erhaltene In_2O_3 mit destilliertem Wasser solange gewaschen, bis die überstehende Flüssigkeit nach dem Zentrifugieren (4000 rpm; etwa 60 min) einen pH-Wert von 7 hatte (Kontrolle mit pH-Papier).

Das Produkt wurde bei 60 °C für mindestens 24 Stunden getrocknet und anschließend mit N_2 -Physisorption, Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und als sensitive Schicht auf einem Sensorsubstrat charakterisiert.

3.1.4 Mesoporöses Zinn(IV)-oxid (SnO_2)

Mesoporöses Zinn(IV)-oxid wurde synthetisiert, indem Zinn(II)-Chlorid Dihydrat $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Merck) als *precursor* eingesetzt wurde. Für die Imprägnierung der Silica-Matrix (KIT-6-80, KIT-6-140 oder SBA-15) wurde die Menge an *precursor*-Material so berechnet, dass ein zuvor festgelegter prozentualer Anteil des Porenvolumens der Matrix befüllt wurde (siehe unten). Das Kompositmaterial wurde anschließend bei 50 °C für 24 Stunden im Ofen getempert.

Im nächsten Schritt wurde das Zinn(II)-Chlorid Dihydrat durch thermische Umsetzung bei 450 °C mit einer Heizrate von $2,5 \text{ °C min}^{-1}$ für zwei Stunden im Luftstrom (Umgebungsluft) in das Oxidmaterial überführt.

Analog zur Entfernung der Silica-Matrix beim Indiumoxid wurde auch hier die Strukturmatrix mit NaOH entfernt. Eine genauere Beschreibung dieses Syntheseschritts findet sich im vorangegangenen Kapitel 3.1.3.

Nach dem Entfernen der Strukturmatrix und abschließendem Neutralwaschen wurde die Probe bei 50 °C getrocknet.

Wie schon für das In_2O_3 , wurden auch hier Charakterisierungen mittels N_2 -Physisorption, PXRD, REM und auch als sensitive Schicht auf einem Sensorsubstrat durchgeführt.

3.1.5 Mesoporöse Indiumoxid-Monolithe

Die zuvor synthetisierten Silica-Monolithe wurden einzeln durch die *incipient wetness* Methode mit einer gesättigten Lösung aus Indium(III)-Nitrat Hydrat imprägniert. Die hier beschriebene Synthese orientiert sich an einem literaturbekannten Verfahren. [42]

Nachdem das Porenvolumen der Monolithe durch N_2 -Physisorption experimentell bestimmt wurde, wurde die entsprechende Menge an *precursor*-Lösung auf den in einer Mikrotiterplatte befindlichen Monolith gegeben. Die Mikrotiterplatte mit den imprägnierten Monolithen wurde anschließend für eineinhalb bis zwei Stunden luftdicht verschlossen. Nach dieser Einwirkzeit wurden die Komposit-Monolithe in ein Becherglas überführt und in einem zweistufigen Prozess zuerst für vier Stunden bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ und dann für weitere vier Stunden bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ im Umluftofen getrocknet. Diese Prozedur wurde insgesamt viermal wiederholt.

Die thermische Umsetzung der Komposit-Monolithe erfolgte im Röhrenofen unter Luftstrom bei einer Temperatur von $300\text{ }^\circ\text{C}$, einer Heizrate von $0,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ für eine Behandlungsdauer von zwei Stunden.

Um die Silica-Matrix zu entfernen, wurden zwischen zwei und vier Monolithe mit 70 mL einer 2-molaren Natronlauge für eine Stunde bei einer Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ geätzt. Dieser Vorgang wurde insgesamt zweimal durchgeführt.

Danach wurden die Monolithe ausgiebig mit destilliertem Wasser gespült, ehe sie für 24 Stunden in 300 mL H_2O dest. gelagert wurden. Die abschließende

Trocknung der reinen Indiumoxid Monolithe erfolgte bei einer Temperatur von 60 °C für eine Dauer von zwei bis drei Tagen im Umluftofen.

3.1.6 Mesoporöse Zinn(IV)-oxid-Monolithe

Die grundlegenden Prozessschritte der Synthese von mesoporösen Zinn(IV)-oxid-Monolithen gleichen der zuvor beschriebenen Synthese der Indiumoxid-Monolithe. Als *precursor* wurde in diesem Fall eine gesättigte Lösung aus Zinn(II)-Chlorid Dihydrat verwendet, welche mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt wurde. Ein Unterschied zur vorherigen Synthese lag in der thermischen Umsetzung. Die Komposit-Monolithe aus Zinnchlorid und Silica wurden bei einer Temperatur von 550 °C und einer Heizrate von 0,5 °C min⁻¹ für die Dauer von sechs Stunden ebenfalls unter Luftstrom im Röhrenofen umgesetzt.

Für die Entfernung der Silica-Matrix wurde hier 4-molare NaOH verwendet.

3.1.7 Sensorpräparation

Für die Charakterisierung der pulverförmigen, mesoporösen Metalloxide hinsichtlich ihrer Einsatzmöglichkeiten als sensitive Schichten in Halbleiter-Gassensoren wurden Messungen auf einem kommerziell erhältlichen Sensorsubstrat (UST, Sensorsubstrat 3x3 (Leersubstrat) mit IDS, 10 Ohm Platin-Heizelement, montiert in T039 Sockel) durchgeführt. Das Sensorelement ist auf einem Aluminiumsubstrat aufgebaut. Auf diesem Substrat befindet sich eine Interdigitalstruktur aus Platin mit einem Fingerabstand von 20 µm sowie eine PT-10 Heizstruktur.

Eine etwa 10 µm dicke Schicht des sensitiven Halbleitermaterials wurde durch *drop-coating* auf die Substratoberfläche aufgebracht (Abbildung 3.1). Zuvor wurde die Substratoberfläche mit destilliertem Wasser und Ethanol gereinigt. Um eine möglichst gleichmäßige Halbleiterschicht zu erhalten wurden 25 mg des porösen Metalloxids in 1 ml H₂O dest. dispergiert. Von dieser Dispersion wurde ein 2 µl großer Tropfen auf die Oberfläche des Sensorsubstrates aufgebracht (Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1 **Präparation der sensitiven Halbleiterschicht auf den kommerziell erhältlichen Sensorsubstraten durch *drop-coating*.**

Nach einer Trocknung über Nacht wurde die Schicht abhängig vom verwendeten Metalloxid einer thermischen Vorbehandlung unterzogen. Für SnO₂-Schichten waren dies etwa 350 °C (Heizspannung 4V) für 24 Stunden. Bei den Halbleiterschichten aus Indiumoxid lag die Vorbehandlungstemperatur bei ungefähr 175 °C (Heizspannung 2V).

Zur Bestimmung der Schichtdicke und des Einflusses eines Gasangebotes auf die strukturellen Eigenschaften der Halbleiterschicht, wurden REM-Aufnahmen von Sensoren direkt nach der Präparation mit den Sensoren verglichen, die bereits verschiedenen Konzentrationen an Testgas ausgesetzt wurden (siehe Kapitel 4.8).

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Stickstoff-Physisorption

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen der in dieser Arbeit synthetisierten Proben wurden an Geräten der Firma Quantachrome (NOVA 4000e oder Autosorb-6B) bei einer Temperatur von 77 K durchgeführt. Vor jeder Messung wurden die Proben für 12 Stunden unter Vakuum bei 120 °C ausgeheizt.

Die jeweilige Physisorptionsisotherme wurde bei Relativdrücken (p/p_0) zwischen 0,05 und 0,995 gemessen. Für den Adsorptionsbereich wurden 33 Datenpunkte und für den Desorptionsast 40 Datenpunkte aufgenommen.

Die spezifische Oberfläche wurde anhand von fünf Datenpunkten für Relativdrücke zwischen 0,01 und 0,03 mit Hilfe der BET-Methode [118] bestimmt.

Das absolute Porenvolumen wurde anhand der adsorbierten Menge an Stickstoff bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,99$ bestimmt. Die Porendurchmesserverteilung wurde mittels BJH-Methode [119] erhalten. Die Auswertung auf Basis von NLDFT-Daten (engl. *non-local density functional theory*) war für die untersuchten Proben nicht möglich. Diese Methode vergleicht die experimentell erhaltenen Daten mit Daten von theoretisch berechneten Isothermen. Anhand dieser simulierten Daten (Kernels) wird den experimentellen Daten eine Porendurchmesserverteilung zugewiesen. Um zu zeigen, dass diese Methode nicht auf die in dieser Arbeit synthetisierten Metalloxide anwendbar ist, wurde exemplarisch ein Vergleich von zwei Porendurchmesserverteilungen für ein poröses, trimodales Indiumoxid durchgeführt (Abbildung 3.2), von denen eine mit dem Kernel „*N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch model)*“ und die andere mit dem Kernel „*N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT equilibrium model)*“ berechnet wurde. Eine Bedingung für die Anwendung der NLDFT-Methode ist, dass beide Porendurchmesserverteilungen identische Graphen zeigen. Da

dies nicht der Fall ist und Daten verschiedener Metalloxide hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität in dieser Arbeit miteinander verglichen werden sollen, wird für die Auswertung aller Proben das BJH-Modell verwendet.

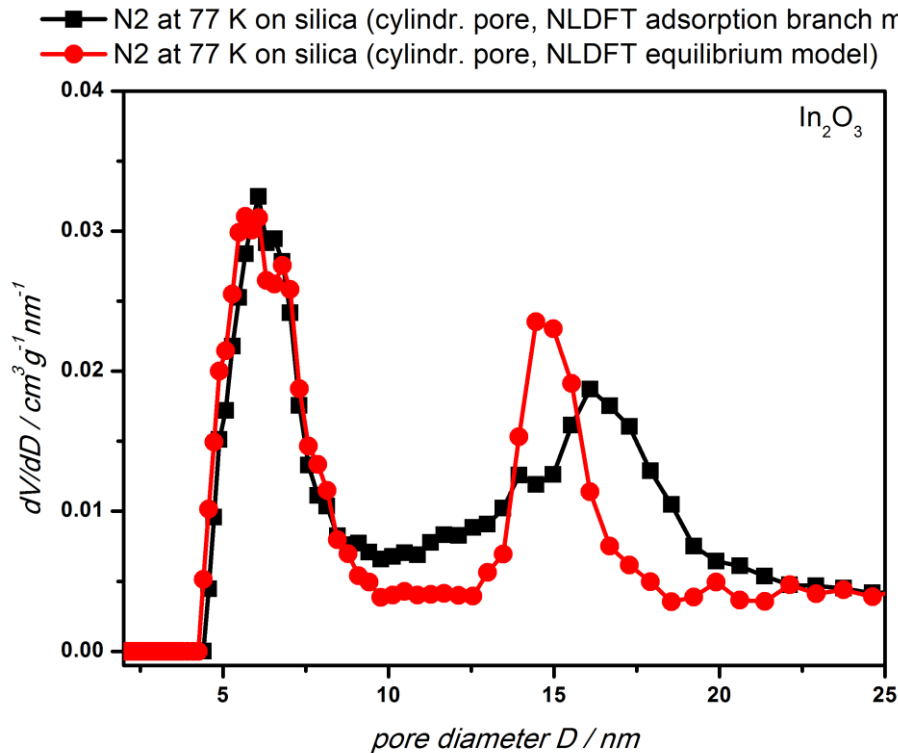


Abbildung 3.2 Vergleich zweier unterschiedlicher Kernels für die Berechnung der Porendurchmesserverteilung mittels NLDFT-Methode.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass das BJH-Modell die ermittelten Porendurchmesser, im speziellen bei oxidischen Materialien, um bis zu 25% unterschätzt [120]. Da dieser Fehler systematisch bei der Auswertung aller Proben begangen wird, lässt ein Vergleich der verschiedenen Metalloxide trotzdem aussagekräftige Beurteilungen hinsichtlich struktureller Eigenschaften sowie thermischer Stabilitäten zu.

Für die Beurteilung der thermischen Stabilität wurde das spezifische Porenvolumen $PV^{0-16\text{nm}}$ der mesoporösen Metalloxide herangezogen. Hierbei

handelt es sich um das Porenvolumen der Poren mit einem Durchmesser von 0 nm bis zu 16 nm. Der Wert wurde durch eine Integration der Porendurchmesserverteilung im Bereich von 0 nm bis 16 nm bestimmt.

3.2.2 Röntgenbeugung

Die in dieser Arbeit gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Pulver-Röntgendiffraktometer (engl. *powder X-ray diffraction*) AXS D8 Advance (Bruker) mit Sekundärmonochromator aufgenommen. Als Röntgenquelle diente eine Cu-K α Röhre, die bei 40 kV und einem Strom von 40 mA betrieben wurde. Sowohl die Quelle als auch der Detektor waren an einem Goniometer angebracht, welches die im Folgenden beschriebenen Winkelpositionen angefahren ist.

Die Kleinwinkel-Messungen wurden im Winkelbereich von $2\Theta = 0^\circ$ - 5° mit einer Schrittweite von $0,0075^\circ$ durchgeführt.

Der Winkelbereich für die Weitwinkelmessungen lag bei $2\Theta = 20^\circ$ - 80° und die Schrittweite betrug hier $0,02^\circ$. In beiden Fällen wurden die Proben während der Messung auf einer Scheibe ($\vartheta/2$ ϑ) rotiert und es wurde eine Scan-Zeit von drei Sekunden pro Winkelschritt verwendet.

Zur Bestimmung der Größe der einkristallinen Domänen d_{cryst} wurde die Scherrer-Gleichung verwendet.

$$d_{\text{cryst}} = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

Dabei gilt: k = Scherrer-Formfaktor (hier: 0,94), λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (0,154 nm), FWHM (Halbhöhenbreite) und Θ = Beugungswinkel (im Bogenmaß).

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenanalyse

Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (engl. *scanning electron microscope*) der synthetisierten Proben wurden an einem Zeiss Neon 40 aufgenommen. An diesem Gerät wurden auch sämtliche Messungen zur energiedispersiven Röntgenanalyse (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDX)) durchgeführt.

Für die Aufnahmen zur Kontrolle der Existenz einer geordnet-porösen Struktur wurden etwa 2 mg des Halbleitermaterials in 1,5 μL destilliertem Wasser gelöst. Ein Tropfen dieser Suspension wurde auf einen gereinigten Siliziumwafer gegeben und es wurde abgewartet, bis das Wasser verdampft war.

Die REM-Bilder der Sensorschichten wurden direkt auf dem Sensorsubstrat aufgenommen. Hierzu wurde, wie in Kapitel 3.1.7 beschrieben, eine Schicht aus porösen Halbleiterpartikeln auf das Sensorsubstrat aufgebracht. Das beschichtete Substrat wurde danach auf einem speziellen Klemmhalter in das REM überführt und konnte dort charakterisiert werden.

3.3 Messaufbauten

3.3.1 Gasmischer und Messblock

Die sensorischen Eigenschaften der synthetisierten Halbleiteroxide wurden mit Hilfe einer Gasmischapparatur (Abbildung 3.3) getestet. Hierzu wurde eine Schicht des Halbleiters durch *drop-coating* auf ein Sensorelement aufgebracht (vgl. Kapitel 3.1.7). Dieses Substrat wurde anschließend in einen Sensormessblock (Abbildung 3.4) eingespannt, elektrisch kontaktiert und einem definierten Gasprogramm ausgesetzt.

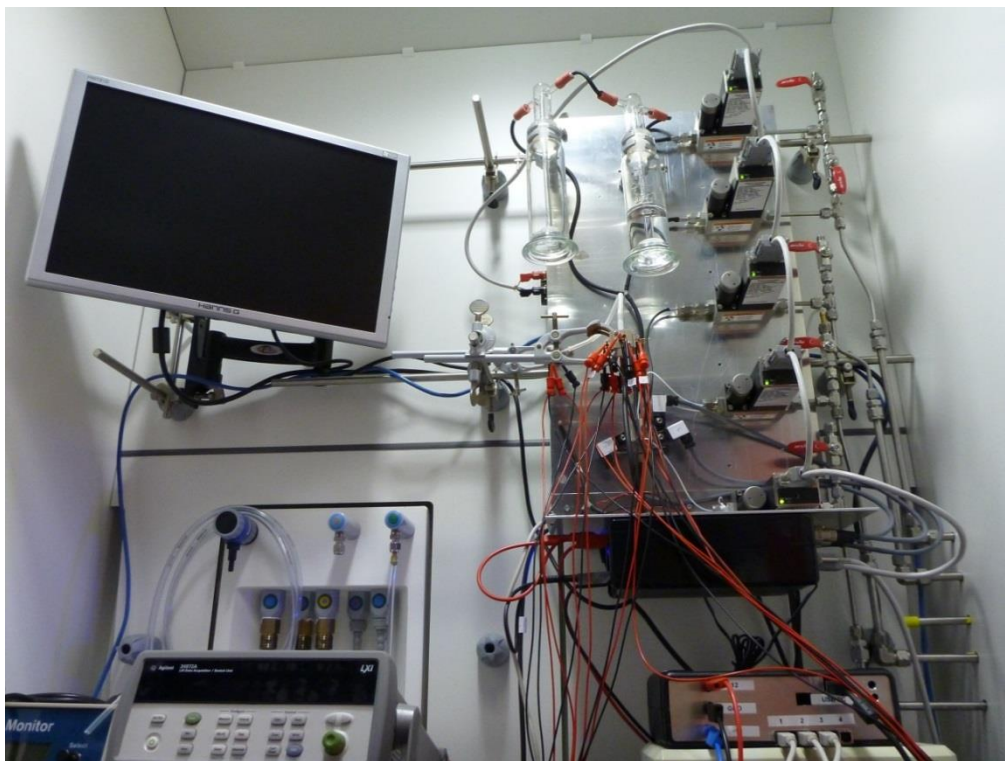


Abbildung 3.3 Gasmischer (rechts, oben) mit regelbarer Luftfeuchtigkeit des Trägergases und der Möglichkeit, drei verschiedene Prüfgase in das Trägergas zu mischen.

Mit Hilfe von Massenflussreglern wurde ein konstanter Gasfluss mit definierten Testgaskonzentrationen eingestellt. Die jeweiligen Konzentrationsprofile wurden mit Hilfe eines Gasmischprogramms (LabVIEW) programmiert. Für Messungen mit Ozon wurde der Messaufbau leicht abgeändert. Nähere Erläuterungen hierzu finden sich in Kapitel 3.3.2.

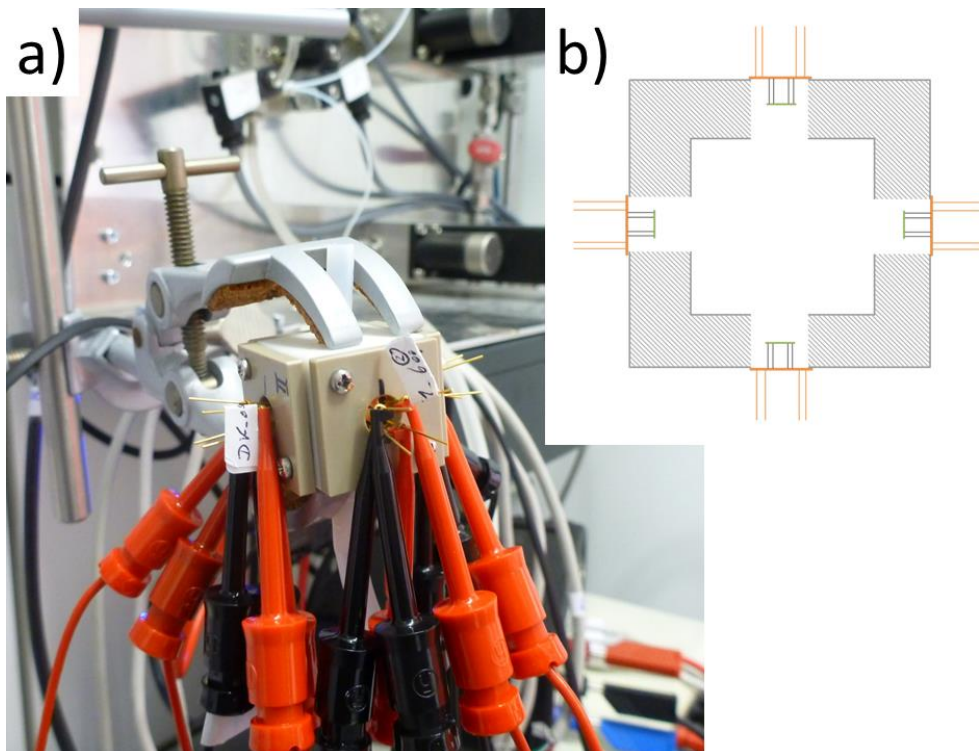


Abbildung 3.4 Sensorblock für bis zu vier Sensoren. Jedes Sensorelement hat zwei Kontakte für den PT-10 Heizer sowie zwei weitere Kontakte für die Elektrodenstruktur. Um thermische Beeinflussungen zu verhindern, wurde der Block so konstruiert, dass die sensitive Halbleiterschicht nicht direkt vom Gas angeströmt wird. a) Foto des Sensorblocks während des Betriebs. b) Querschnitt des Blocks aus der Draufsicht. Das Gas strömt senkrecht zur Papierebene durch den Block.

Die Änderung des elektrischen Leitwerts der Sensorschicht wurde mit einem Digitalmultimeter (Agilent, 34972A) mit integrierter Multiplexer-Karte (Agilent, 34902A 16-Channel Reed Multiplexer) aufgenommen. Wenn nicht anderes

vermerkt, wurde eine automatische Anpassung des Referenzwiderstands im Digitalmultimeter vorgenommen.

Abhängig vom verwendeten Metalloxid wurde entweder Methan (CH_4), Kohlenstoffmonoxid (CO) oder Ozon (O_3) in verschiedenen Konzentrationen als Testgas angeboten. Die Bedingungen für die verschiedenen Sensormessungen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1 Betriebsparameter für die Sensormessungen

Betriebsparameter für die Sensormessungen			
	O_3	CO	CH_4
Betriebstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	RT	350	400
Heizspannung [V]	%	4	4,5
Feuchte [%]	10	50	50
Fluss [ml/min]	1200	250	250

Es wurden jeweils mehrere Sensoren gleichzeitig und unter vergleichbaren Bedingungen gemessen (Abbildung 3.4).

Die Aktivierung der sensitiven Halbleiterschicht erfolgte abhängig vom verwendeten Metalloxid durch thermische oder photonische Anregung. Bei der thermischen Anregung wurde eine definierte Heizspannung mittels eines Netzteils an die dafür vorgesehenen Kontakte des Sensorsubstrats angelegt und der zugehörige Strom gemessen. Für die photonische Anregung der Halbleiterschicht wurden im Sensorblock, den Sensorsubstraten gegenüberliegend, blaue LEDs mit einer Wellenlänge von 460 nm eingebaut. Diese konnten ebenfalls über das Messprogramm gesteuert werden.

3.3.2 Ozongenerator

Für die Messungen, bei denen Ozon (O_3) als Testgas zum Einsatz kam, wurde synthetische Luft mit einer definierten Feuchte (10%) durch einen Ozongenerator (UVP Modell SOG-1) geführt und anschließend über eine Y-Verbindung zum Sensormessblock, beziehungsweise zu einem Ozonmonitor (2B Technologies Modell 202) weitergeleitet. Die Ozonkonzentration wurde über eine Blende eingestellt, welche die Wegstrecke festlegt, in der der Luftstrom ionisierendem UV-Licht ausgesetzt wird.

3.3.3 Messvorrichtung Metalloxidmonolithe

Um die synthetisierten porösen Metalloxid-Monolithe hinsichtlich ihrer gassensorischen Eigenschaften zu testen, wurde ein speziell auf diese Art von starren Materialien abgestimmter Probenhalter konstruiert (Abbildung 3.5). Bei der Konstruktion dieses Probenhalters musste im Wesentlichen darauf geachtet werden, dass Materialien verwendet wurden, die einer hohen thermischen Belastung von etwa 500 °C standhalten.

Der komplette Probenhalter inklusive Kabelführung und Gaszufluss wurde während einer Messung in einem Röhrenofen positioniert und auf die für das verwendete Metalloxid notwendige Temperatur geheizt.

Der große Halter, an dem die Kabelführung der Platindrähte und die Halterung zum Kontaktieren der Monolithe befestigt sind, besteht komplett aus Aluminium.

Die Kabelführung besteht aus Keramikröhrchen und die verwendeten Kontaktdrähte sind aus Platin. Die Halterung zum Kontaktieren des Monolithen wurde ebenfalls aus Keramik ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Korund) angefertigt.

Das Gas wurde über ein dünnes Glasrohr aus Quarzglas direkt zum Monolithen geführt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass das Röhrchen keinen direkten Kontakt mit dem Monolithen hat, um ein „Durchpressen“ des Testgases durch den Monolithen zu verhindern.

Ziel dieser Versuche war eine Untersuchung des Diffusionsverhaltens der verwendeten Testgase im porösen Halbleitermonolithen. Hierzu wurde der Monolith von beiden Seiten an drei unterschiedlichen, äquidistanten Stellen kontaktiert. Zur Aufzeichnung der Leitwerte wurde, wie schon zuvor ein Digitalmultimeter verwendet. Es galt hierbei zu beachten, dass die Leitwerte der verschiedenen Positionen nacheinander gemessen wurden, um so eine Beeinflussung der gemessenen Leitfähigkeit durch eine eventuell vorhandene Messspannung an einer benachbarten Kontaktstelle auszuschließen.

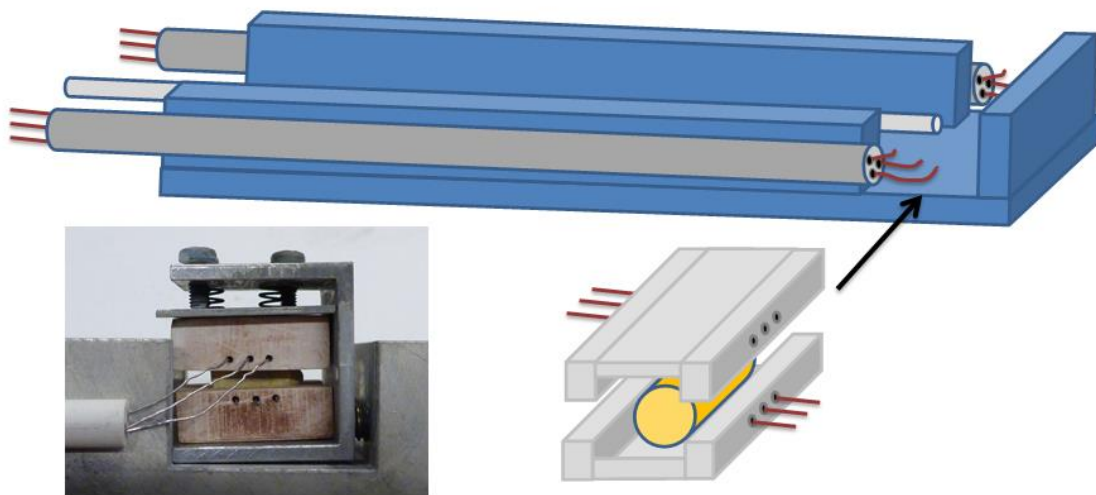


Abbildung 3.5 Schematische Darstellung (oben und rechts) und Bild (unten links) des für die gassensorischen Vermessung der synthetisierten Monolithe konstruierten Probenhalters.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die sensitiven Schichten von Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren (MOX) sind während des Betriebs meistens dauerhaft hohen Temperaturen von mehr als 350 °C ausgesetzt. Daher ist die thermische Stabilität des Porensystems der geordnet-mesoporösen Metalloxidschicht ein wichtiges Kriterium für die Langlebigkeit und Signalstabilität von MOX.

Um verschiedene Einflussfaktoren auf die thermische Stabilität zu untersuchen, wurden Proben synthetisiert, die sich in bestimmten Parametern (Porensystem, Partikelgröße, Partikelmorphologie, Größe der einkristallinen Domänen) unterscheiden.

Bei der Herstellung dieser Materialien wurde darauf geachtet, dass die Synthese in möglichst wenigen Einzelschritten durchgeführt werden kann. Eine Optimierung in diese Richtung führt zu einer Zeitersparnis während der Synthese in der Größenordnung mehrerer Tage. Für eine etwaige industrielle Herstellung bedeutet dies neben finanziellen Vorteilen auch eine Minimierung möglicher Fehlerquellen im Syntheseprozess. In dieser Arbeit wurden primär etablierte Syntheseverfahren angewendet. Zur gezielten Manipulation einzelner Probenparameter wurden systematisch Veränderungen an bestimmten Prozessschritten vorgenommen.

Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung geordnet-mesoporöser Materialien aus Indiumoxid, beziehungsweise Zinn(IV)-oxid. Aufgrund der erzielten Ergebnisse konnten Vorschriften ausgearbeitet werden, die es erlauben, geordnet-mesoporöse Proben mit vorhersagbaren Eigenschaften entsprechender Parameter zu synthetisieren. (Siehe hierzu Kapitel 4.5.)

An diesen Materialien wurden im Folgenden Untersuchungen zur thermischen Stabilität durchgeführt. Die präsentierten Messergebnisse zeigen unterschiedliche thermische Stabilität in Abhängigkeit der intrapartikulären Porenstruktur des jeweiligen Metalloxides.

Abschließend wurden resistive Gassensormessungen mit sensitiven Schichten aus den zuvor synthetisierten und teilweise getemperten, geordnet-porösen Metalloxiden durchgeführt.

Die Nomenklatur zur Benennung der einzelnen porösen Metalloxidproben ist folgendermaßen aufgebaut:

Strukturmatrix	Metalloxid	Umsetzung	Imprägnierungsmethode	_Temperatur
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

Dabei gibt die Strukturmatrix (1) Auskunft über die Silica-Matrix, die verwendet wurde, um das jeweilige Metalloxid (2) abzuformen. Des Weiteren ist in der Probenbezeichnung die Art der Umsetzung (3), offener Reaktor (O) oder geschlossener Reaktor (C), sowie die Imprägnierungsmethode, *incipient wetness* (IW) oder *melt impregnation* (M), vermerkt. Wurde die mesoporöse Metalloxidprobe bei einer bestimmten Temperatur getempert, so ist diese Temperatur nach einem Unterstrich hinter der Probenbezeichnung aufgeführt.

4.1 Charakterisierung der verwendeten Templat-Strukturen

Für die Herstellung geordnet-poröser Metalloxide durch das in Abschnitt 2.1 beschriebene Nanocasting-Verfahren sind starre Template notwendig.

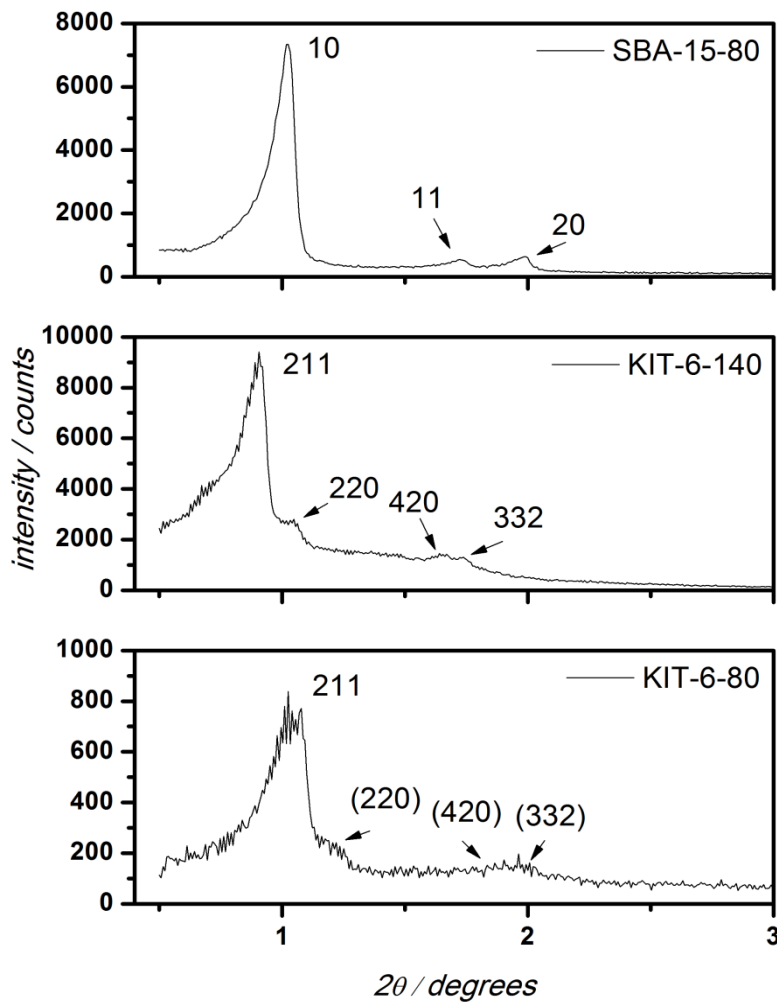


Abbildung 4.1

Kleinwinkel-Diffraktogramme der verwendeten Silica-Matrices. Die deutlich ausgeprägten Peaks weisen auf geordnete Porensysteme der intrapartikulären Struktur hin. Aufgrund der verschiedenen Position der Peaks ist ebenfalls der Unterschied der Porengeometrie zwischen KIT-6 ($Ia\bar{3}d$) und SBA-15 ($p6mm$) zu erkennen.

Aus diesem Grund wurden Silica-Matrices mit verschiedenen Porendurchmessern und unterschiedlicher Partikelmorphologie synthetisiert. Dabei handelte es sich zum einen um ein Material mit hexagonalem Porensystem (SBA-15) und zum anderen um eine Templat-Struktur mit kubischem Porensystem (KIT-6) (Abbildung 4.1).

Die Möglichkeit der gezielten Modifikation des Porendurchmessers der intrapartikulären Mesoporen (siehe Kapitel 3.1.1) wurde ausgenutzt, um zwei unterschiedliche Templat-Strukturen mit kubischem Porensystem (KIT-6-80 und KIT-6-140) zu synthetisieren. Die Porendurchmesser dieser Materialien betragen 6 nm, respektive 9 nm (siehe Abbildung 4.2, rechte Seite).

Wie anhand der Peaks im Kleinwinkel-Diffraktogramm (SAXS) erkennbar ist (Abbildung 4.1), handelt es sich bei allen Matrices um Materialien mit einem hochgeordneten Porensystem. Auch der Unterschied zwischen dem KIT-6-Silica mit einer kubischen Ordnung und dem SBA-15 mit einem hexagonalen Porensystem wird aufgrund der unterschiedlichen Lage der Peaks deutlich.

Die Isothermen der N₂-Physiorptionsmessung und die jeweils zugehörigen Porendurchmesserverteilungen sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Für alle in Abbildung 4.2 gezeigten Isothermen wurde eine Typ IV-Isotherme mit einer H1-Hysterese gemessen. Das kubische KIT-6-80 hat eine Oberfläche (a_{BET}) von $763 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $1,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Der Porendurchmesser der in der Silica-Struktur vorhandenen Mesoporen beträgt 6 nm. Den gleichen Porendurchmesser weist das hexagonal geordnete SBA-15-80 auf. Auch hier zeigt die Porendurchmesserverteilung nur einen definierten Peak, was auf ein homogenes Porensystem in der Silica-Matrix schließen lässt. Die BET-Oberfläche mit $768 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und das Porenvolumen von $0,92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ sind ebenfalls typische Werte für dieses Material. [41]

Das KIT-6-140 hat aufgrund der höheren Temperatur während der Synthese einen Porendurchmesser von 9 nm. Das Porenvolumen für diese Probe beträgt $1,62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und die gemessene BET-Oberfläche hat einen Wert von $531 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

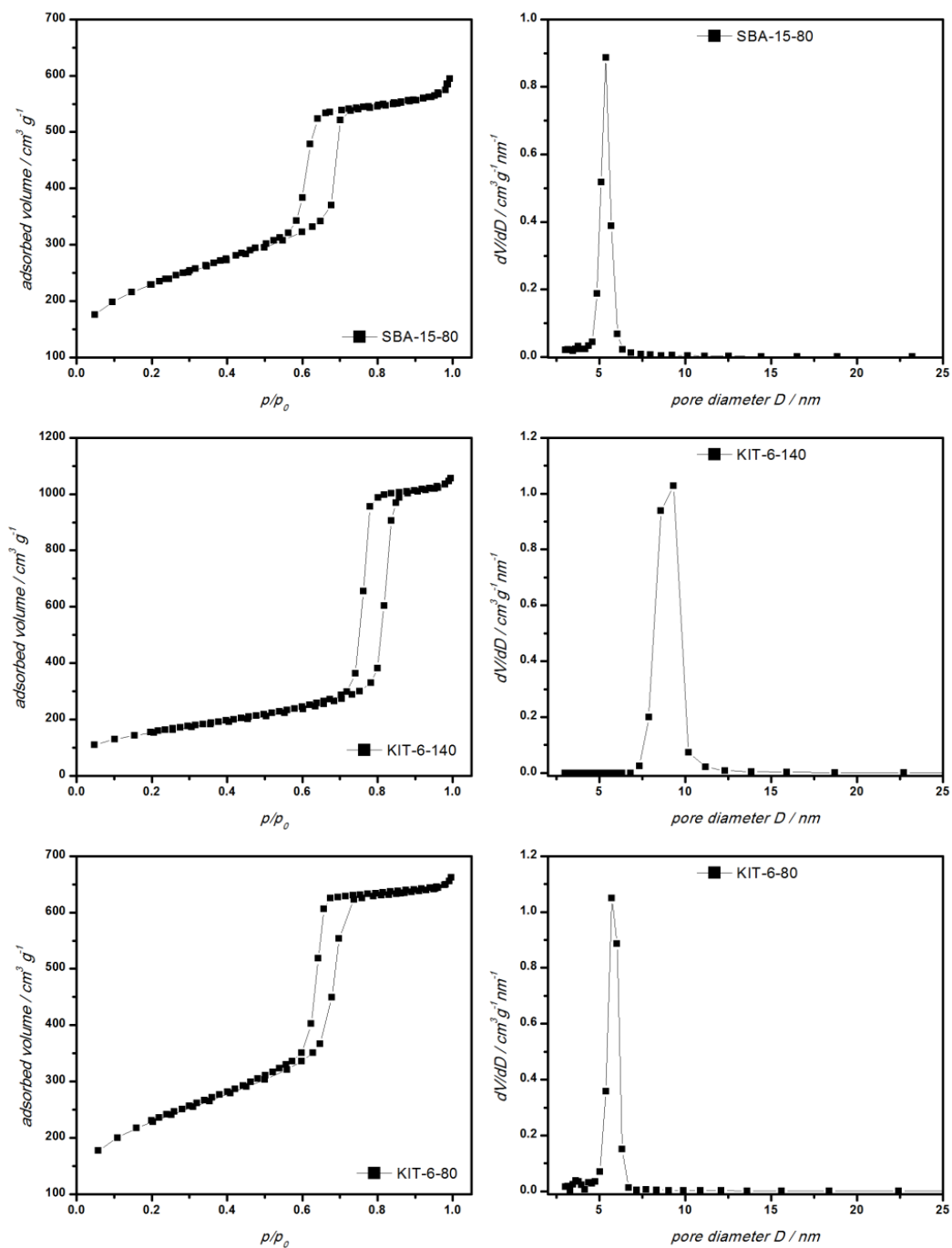


Abbildung 4.2

N_2 -Physisortionsisothermen und Porendurchmesserverteilungen der verwendeten Silica-Matrices. Erkennbar ist die Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Synthesetemperatur

Die Wandstärke der Silica-Matrices wird nach dem im Anhang vorgestellten Verfahren berechnet und liegt im Bereich von 4,5 nm für KIT-6-80 und SBA-15-80. Bei der großporigen Templat-Struktur (KIT-6-140) wird eine Wandstärke von ungefähr 2,5 nm bestimmt. Bei der Berechnung der Wandstärke (siehe Anhang) ist zu beachten, dass die Porendurchmesserverteilung nach BJH mit einem erheblichen Fehler behaftet sein kann.

Alle Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 noch einmal im Überblick dargestellt.

Tabelle 4.1 Strukturdaten der verwendeten Silica-Matrices

Strukturdaten der verwendeten Silica-Matrices				
	Porendurchmesser	Oberfläche (a_{BET})	Porenvolumen	Porenwandstärke
	nm	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	nm
KIT-6-80	6	763	1,01	4,5
KIT-6-140	9	531	1,62	2,5
SBA-15-80	6	768	0,92	4,5

4.2 Synthese von geordnet-mesoporösem Indiumoxid mittels Schmelzimprägnierung

In vorherigen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Silica-Matrices mit verschiedenen Porengeometrien geordnet-poröse Metalloxidpartikel mit unterschiedlicher Morphologie synthetisiert werden können. [41] Bei diesen Synthesen wurde die verwendete Templat-Matrix bis zu dreimal mit der *incipient wetness* Methode imprägniert.

Das Ziel der Schmelzimprägnierung ist es, eine effizientere Beladung der Silica-Matrix mit weniger Imprägnierungsschritten zu realisieren. Durch die Verwendung des geschmolzenen Nitratsalzes kann, im Vergleich zur gesättigten Lösung bei der *incipient wetness* Methode, eine größere Menge an *precursor*-Material pro Imprägnierungsschritt in die Poren der Templat-Struktur eingebracht werden. Zur Herstellung von In_2O_3 -Partikeln mit unterschiedlichen Morphologien wurde sowohl ein SBA-15 als auch ein KIT-6-80 als Templat-Struktur eingesetzt.

4.2.1 Ergebnisse des *nanocasting*-Verfahrens mit SBA-15 als Templat-Struktur

Die N_2 -Physisorptionsisotherme und die Porendurchmesserverteilung der In_2O_3 -Probe, die durch eine erprobte Synthese [41] hergestellt wurde, deuten darauf hin, dass der Abformungsprozess nicht erfolgreich verlaufen ist. Die Überführung des *precursor*-Materials in das Metalloxid wurde bei dieser Methode in einem offenen Reaktor durchgeführt. In der Porendurchmesserverteilung (Abbildung 4.3 Inset) sind mehrere Peaks bei etwa 3 nm zu beobachten. Bei einer erfolgreichen Strukturreplikation wäre ein definierter Peak bei etwa 5 nm in der Porendurchmesserverteilung zu erwarten gewesen

(siehe Abbildung 4.9; schwarzer Graph). Neben der undefinierten Porendurchmesserverteilung im Bereich kleiner als 5 nm deutet auch das absolute Maximum der Peaks, das nur etwa 20% des Maximalwerts einer geordnet-mesoporösen Probe aufweist, darauf hin, dass es sich bei diesem Material um *bulk*-Material handelt. Diese Vermutung wird durch die geringe BET-Oberfläche von nur $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und durch das absolute Porenvolumen von $0,133 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ der Probe bestätigt. Für einen Vergleich dieser Werte mit anderen Proben siehe Tabelle 4.3.

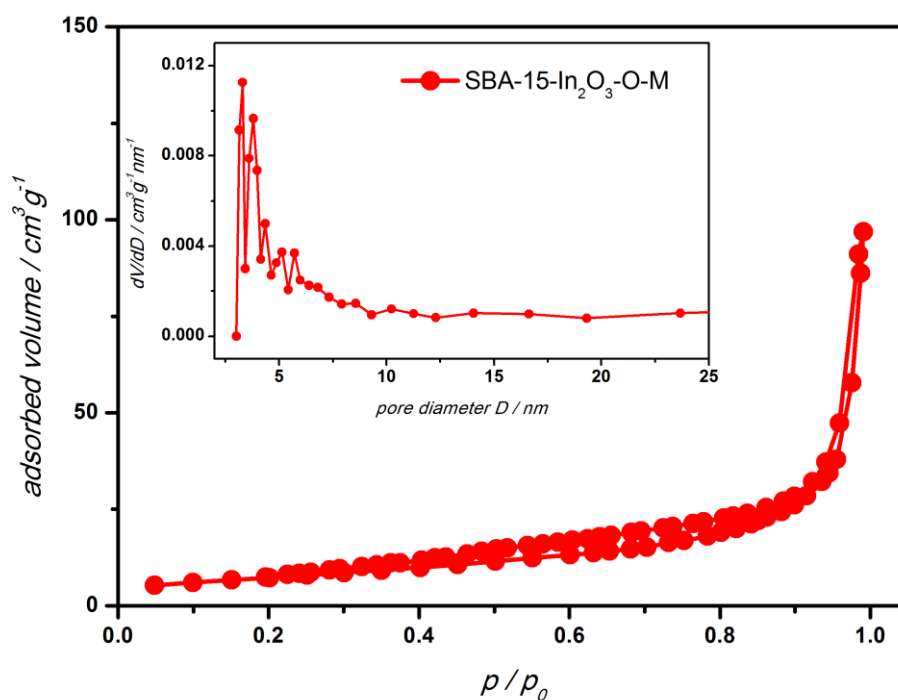


Abbildung 4.3 **N_2 -Physisorptionsisotherme und Porendurchmesserverteilung (Inset) des Indiumoxids, welches durch Schmelzimprägnierung eines SBA-15 Silica und anschließender Umsetzung in einem offenen Reaktor synthetisiert wurde.**

Zusätzlich zu den Physisorptionsmessungen werden Röntgenpulverdiffraktogramme, sowohl im Kleinwinkel- als auch im Weitwinkelbereich, aufgenommen (Abbildung 4.4). Das zugehörige Kleinwinkel-Diffraktogramm (SAXS-

Diffraktogramm) des durch Schmelzimpregnierung synthetisierten In_2O_3 (Abbildung 4.4, b) zeigt keinerlei Reflexe. Dies kann als weiteres Indiz dafür gewertet werden, dass es sich bei dieser Probe um ungeordnet-poröses Material handelt. Dennoch sind in den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.10, b) Bereiche zu finden, die auf einen partiell erfolgreichen Abformungsprozess hindeuten. Neben diesen strukturierten Bereichen ist allerdings auch ein großer Teil ungeordnet-poröses Material in den Aufnahmen erkennbar. Dieses, so kann aus dieser Abbildung und weiterem hier nicht gezeigtem Bildmaterial geschlussfolgert werden, bedeckt die strukturierten Bereiche.

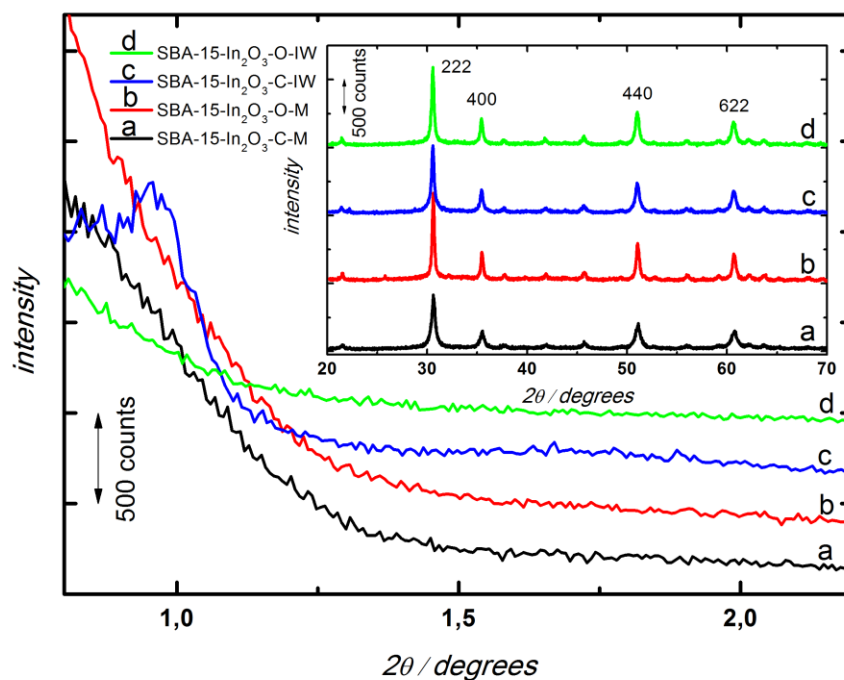


Abbildung 4.4 Kleinwinkel-Diffraktogramme und Weitwinkel-Diffraktogramme (Inset) der In_2O_3 -Proben, die mit SBA-15 als Strukturmatrix abgecastet wurden. Die Proben unterscheiden sich in der Imprägnierungsmethode und dem Reaktor, in dem sie umgesetzt wurden. (Die Graphen wurden zur besseren Übersichtlichkeit horizontal verschoben.)

Das *nanocasting* mit SBA-15 als Struktur-Matrix und die Befüllung der Poren durch Schmelzimprägnierung kann aufgrund der erhaltenen Messergebnisse als nicht erfolgreich eingestuft werden

Das unstrukturierte Material (Überschussmaterial), das auf den REM-Aufnahmen deutlich zu erkennen ist, deutet auf eine unvollständige Infiltration des *precursor*-Materials in die Poren der Templat-Struktur hin. Die teilweise strukturierten, stäbchenförmigen Bereiche, die nach der Entfernung der Silica-Matrix vorhanden sind, zeigen, dass dennoch ein Teil der Templat-Struktur erfolgreich abgeformt werden konnte. Dieser ist mit dem Material, welches außerhalb der Matrix umgesetzt wurde, verbunden und wird dadurch stabilisiert.

Eine schematische Darstellung dieses *nanocasting*-Prozesses ist in Abbildung 4.11 (3) gezeigt. Aufgrund der geringen Befüllung der Mesoporen, was vermutlich an der hohen Viskosität des *precursor*-Materials liegt, ist davon auszugehen, dass in die ebenfalls vorhandenen Mikroporen der Templat-Struktur noch weniger *precursor*-Material gelangt. Stäbe die durch das Abformen von Mikroporen entstehen (Mikrostäbe) dienen normalerweise als Stabilisatoren für die Stäbe, die durch Mesoporen abgeformt werden (Mesostäbe). Findet keine Befüllung der Mikroporen statt, können keine Mikrostäbe entstehen und die Mesostäbe können nicht auf Position gehalten werden. Dies führt dazu, dass keine regelmäßige Anordnung der Mesostäbe in der Replika-Struktur entstehen kann (Abbildung 4.11, 3). Aus diesem Grund kann kein Reflex im SAXS-Diffraktogramm dieser Probe beobachtet werden. Auch die geringe spezifische Oberfläche und das gemessene Porenvolumen können durch diese Eigenschaften der synthetisierten Metalloxidprobe begründet werden.

4.2.2 Ergebnisse des *nanocasting*-Verfahrens mit KIT-6-80 als Templat-Struktur

Neben einer SBA-15 Matrix mit hexagonalem Porensystem wurde außerdem eine Templat-Struktur mit einem kubischem Porensystem (KIT-6-80) im *nanocasting*-Verfahren eingesetzt. Das KIT-6 beinhaltet zwei interpenetrierende Porenetzwerke, die ebenfalls durch Mikroporen miteinander verbunden sind. Der Syntheseprozess war, abgesehen von der verwendeten Templat-Struktur, identisch mit dem der im vorangegangenen Unterkapitel 4.2.1 diskutierten In_2O_3 -Probe.

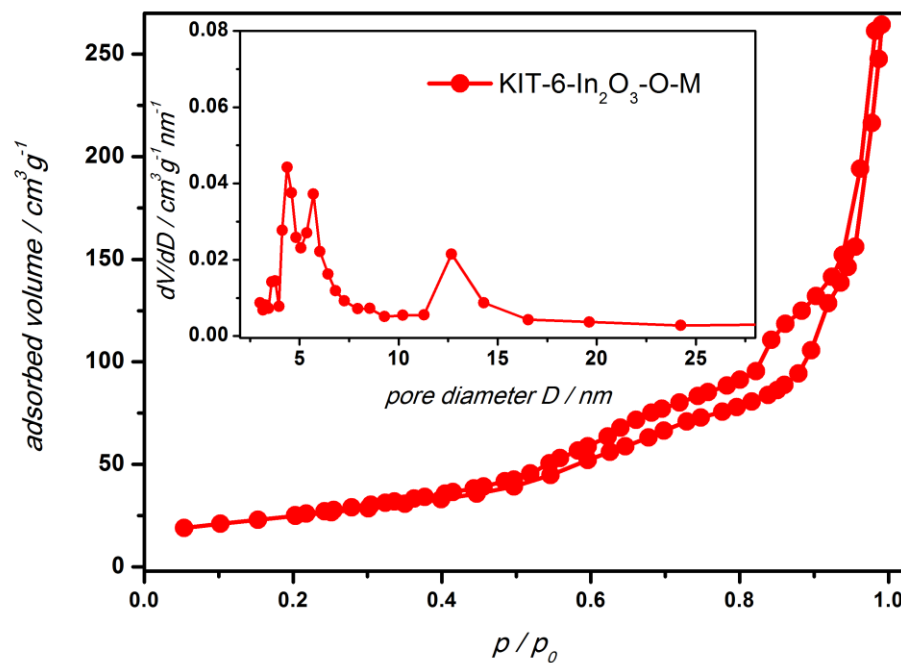


Abbildung 4.5 N_2 -Physisorptionsisotherme und Porendurchmesserverteilung (Inset) des Indiumoxids, welches mittels Schmelzimprägnierung in einem offenen Reaktor synthetisiert wurde.

Die in Abbildung 4.5 gezeigte Isotherme des Typs IV mit deutlich ausgeprägter Hysterese verdeutlicht, dass das *nanocasting*-Verfahren mit KIT-6-80 als

Templat-Struktur zu einer Replika-Matrix führt, die ein geordnetes Porensystem aufweist. Der Verlauf der N_2 -Physisorptionsisotherme und die Art der Hysterese lassen den Schluss zu, dass bei dieser Probe ein Porensystem mit einer regelmäßigen Ordnung vorliegt. Die zugehörige Porendurchmesserverteilung (Abbildung 4.5, Inset) zeigt drei eindeutig definierte Peaks mit Maxima bei 4 nm, 5 nm und 12 nm.

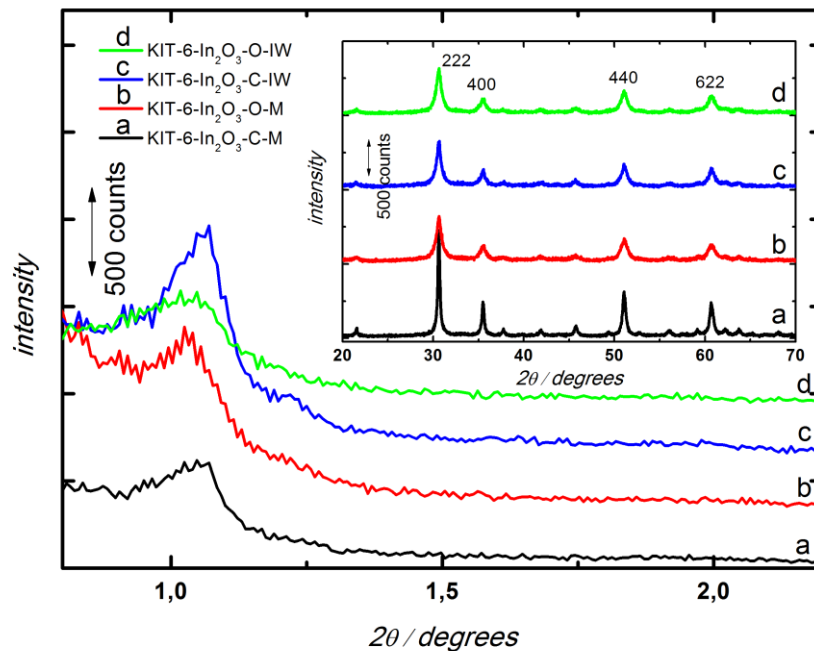


Abbildung 4.6 Kleinwinkel-Diffraktogramme und Weitwinkel-Diffraktogramme (Inset) der In_2O_3 -Proben, die mit KIT-6 als Strukturmatrix abgeformt wurden. Die Proben unterscheiden sich in der Imprägnierungsmethode und dem Reaktor, in dem sie umgesetzt wurden. (Die Graphen sind zur besseren Übersichtlichkeit horizontal verschoben.)

Im SAXS-Diagramm dieser Probe (Abbildung 4.6, b) ist ein Reflex bei $2\theta = 1^\circ$ zu erkennen. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass in diesem Material ein geordnetes System vorhanden ist, welches sich über große Bereiche der Probe erstreckt. Das entsprechende WAXS-Diagramm (Abbildung 4.6, Inset)

mit den für Indiumoxid typischen vier dominierenden Peaks [121] zeigt, dass es sich bei der hergestellten Probe um das gewünschte Material handelt.

Tabelle 4.2 Größe der einkristallinen Domänen der Ausgangsmaterialien die mittels KIT-6 als Strukturmatrix beziehungsweise ohne Strukturmatrix synthetisiert wurden.

Größe der einkristallinen Domänen in Abhängigkeit der kristallographischen Richtung in nm.				
	222	400	440	622
KIT-6-In ₂ O ₃ -O-IW	14	12	13	12
KIT-6-In ₂ O ₃ -C-IW	16	19	15	16
KIT-6-In ₂ O ₃ -O-M	14	12	12	12
KIT-6-In ₂ O ₃ -C-M	26	26	21	20
In ₂ O ₃ -Bulk	17	15	13	13

Zur Bestimmung der Größe der einkristallinen Domänen im porösen Metalloxid wurde die Scherrer-Gleichung verwendet. Hierzu musste die Halbhöhenbreite der signifikanten Peaks im WAXS-Diagramm bekannt sein. Ein Vergleich der so erhaltenen Werte mit denen von *bulk*-Material, welches ohne Strukturmatrix, aber aus dem gleichen *precursor*, im offenen Reaktor synthetisiert wurde, zeigt, dass mit Ausnahme der Werte der Probe KIT-6-In₂O₃-C-M kein signifikanter Unterschied zu erkennen ist (Tabelle 4.2). Im Vergleich zu dem Material, welches mit einer Strukturmatrix umgesetzt wurde, wäre für die einkristallinen Domänen im In₂O₃-*bulk*-Material ein deutlicher Anstieg zu erwarten gewesen. Der Grund hierfür ist, dass das vorhandene Porensystem einen limitierenden Faktor darstellen kann. Da kein deutlicher Unterschied festgestellt werden konnte, wird angenommen, dass sich die einkristallinen Domänen deren Größen bestimmt wurden, nicht in der Replika-Struktur, sondern im ebenfalls vorhandenen *bulk*-Material befinden. Über die Größe der einkristallinen Domänen der geordnet-porösen Metalloxidmatrix kann daher keine Aussage getroffen werden.

Die erhaltenen Replika-Strukturen der beiden *nanocasting-Verfahren* machen deutlich, dass lediglich durch die Schmelzimpregnierung der KIT-6 Matrix ein geordnet-mesoporöses Indiumoxid synthetisiert wurde. Im Fall der SBA-15 Templat-Struktur konnte nicht genügend *precursor* in das Porensystem infiltriert werden. Ein Grund hierfür könnte die im Vergleich zum KIT-6 unterschiedliche Porengeometrie sein.

Allerdings ist auch zu berücksichtigen, dass für den Fall einer vollständigen Abformung der vorliegenden Templat-Struktur eine Porendurchmesser-Verteilung zu erwarten gewesen wäre, die nur einen definierten Peak bei etwa 4 nm zeigt (monomodales Porensystem). Die Probe KIT-6-In₂O₃-O-M zeigt allerdings zwei zusätzliche Porendurchmesser bei 5 nm und 12 nm.

Die Entstehung der Poren mit einem Durchmesser von 5 nm kann durch die unvollständige Imprägnierung der in der Silica-Matrix vorhandenen Mikroporen erklärt werden. Das partielle Fehlen der Mikrostäbe (siehe Abschnitt 4.2.1) in der Replika-Matrix führt in diesem Fall nicht zum kompletten Verlust der Ordnung, sondern hat eine Verschiebung der beiden vorhandenen Sub-Netzwerke zur Folge. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits für eine aus MCM-48 abgeformte Kohlenstoffmatrix beobachtet [122].

Der Ursprung der dritten Porenmode kann durch eine in manchen Bereichen unvollständige Porenfüllung von nur einem der beiden interpenetrierenden Porensysteme der KIT-6 Templat-Struktur erklärt werden. Der Durchmesser dieser Pore ist mit ungefähr 12 nm etwa doppelt so groß wie der einer Pore im vollständig abgeformten Netzwerk und wurde schon bei früheren Synthesen beobachtet. [123]

Eine schematische Darstellung der entsprechenden Kompositmaterialien sowie der resultierenden Replika-Struktur findet sich in Abbildung 4.14.

4.3 Umsetzung des Kompositmaterials im geschlossenen Reaktor

Anhand der Messergebnisse des vorangegangenen Kapitels konnte geschlussfolgert werden, dass für eine erfolgreiche Abformung der Templat-Struktur eine bessere Infiltration des *precursor*-Materials in die Poren der Silica-Matrix notwendig ist.

Experimente haben gezeigt, dass das Volumen der Umgebungsatmosphäre in der das Kompositmaterial umgesetzt wird, einen großen Einfluss auf die regelmäßige Ordnung des Porensystems, die Partikelgröße und die Größe der einkristallinen Domänen des resultierenden Metalloxids hat. [35] In diesen Versuchen wurde das Volumen an Umgebungsatmosphäre, welches mit dem Kompositmaterial in Verbindung steht, systematisch variiert. Dadurch veränderten sich die Abdampfzeiten des Wassers und die der verschiedenen Stickoxide, die während der Umsetzung des *precursor*-Materials entstanden sind. Wurde dieses Abdampfen durch ein geringeres Umgebungsvolumen minimiert, so stieg die Mobilität des *precursor*-Materials.

Aus diesem Grund wurde für die folgenden Experimente ein geschlossener Reaktor für die Umsetzung des Kompositmaterials verwendet. Dadurch wurde das Volumen der Umgebungsatmosphäre auf ein Minimum reduziert, was zu einer besseren Füllung der Poren führen soll.

Beim Kompositmaterial handelt es sich um das gleiche Material, welches schon für die Umsetzung im offenen Reaktor verwendet wurde.

4.3.1 Nanocasting-Verfahren im geschlossenen Reaktor mit SBA-15 als Templat-Struktur

In Abbildung 4.7 ist die N_2 -Physisorptionsisotherme und die Porendurchmesserverteilung der Probe SBA-15- ln_2O_3 -C-M dargestellt. Vergleicht man diese beiden Kurven mit denen der Probe SBA-15- ln_2O_3 -O-M, so kann ein deutlicher Unterschied festgestellt werden.

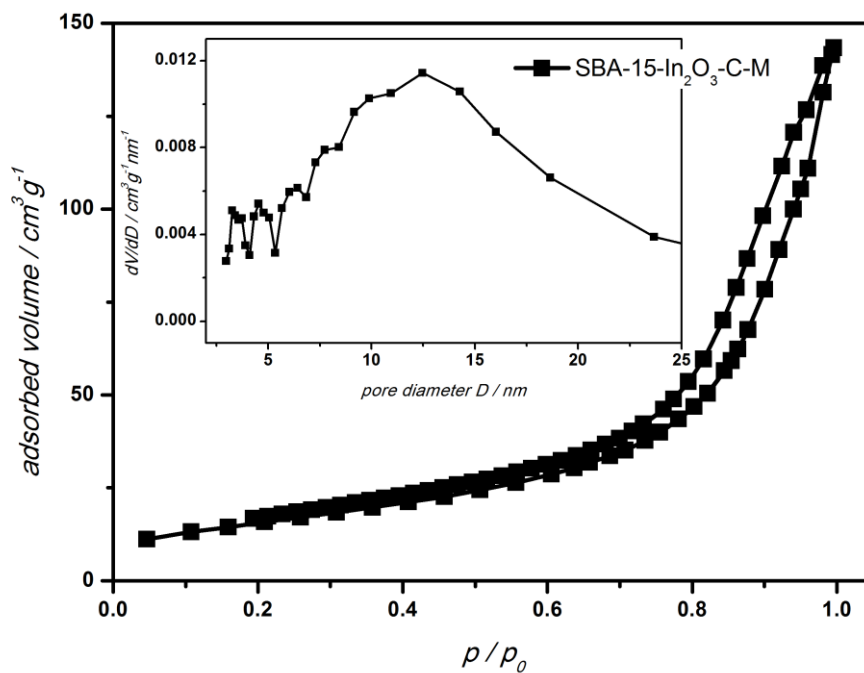


Abbildung 4.7 N_2 -Physisorptionsisotherme und Porendurchmesserverteilung (Inset) des Indiumoxids, welches durch Schmelzimprägnierung eines SBA-15 Silica und anschließender Umsetzung in einem geschlossenen Reaktor synthetisiert wurde.

In der Porendurchmesserverteilung der Probe, die im geschlossenen Reaktor umgesetzt wurde, ist ein breiter Peak zu erkennen, dessen Maximum bei etwa 12 nm liegt. Dieser Wert übersteigt eindeutig den Porendurchmesser von etwa

5 nm, der bei einer erfolgreichen Strukturreplikation, aufgrund der berechneten Wandstärke der SBA-15 Matrix von 4,6 nm, zu erwarten gewesen wäre.

Die Isotherme zeigt ebenfalls nicht die typische Typ-IV-Form, die bei einem geordnet-porösen Material zu erwarten gewesen wäre. Ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei dem hier synthetisierten Indiumoxid nicht um ein geordnet-mesoporöses Material handelt, ist der fehlende Reflex im SAXS-Diagramm bei etwa $2\theta = 1^\circ$ (Abbildung 4.4).

Die Untersuchungen durch das Rasterelektronenmikroskop ergaben, dass das Material aus In_2O_3 -Stäben besteht, die eine Länge von etwa 100 nm aufweisen (Abbildung 4.10, a). Bei einer vollständigen Abformung der Templat-Struktur wären diese Mesostäbe durch Mikrostäbe miteinander verbunden, was zu einer regelmäßigen Porenstruktur führen würde. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Stäbe zufällig angeordnet sind. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Mikroporen der SBA-15 Matrix durch den Imprägnierungsprozess kaum oder gar nicht befüllt wurden. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der durchweg geringeren Interkonnektivität des Porensystems der SBA-15 Matrix. Für die ebenfalls verwendeten KIT-6 Matrix, kann aufgrund des dort vorhandenen dreidimensionalen Porensystems, eine deutlich besser Interkonnektivität der einzelnen Poren angenommen werden. [41] Auch das erkennbare Überschussmaterial zeigt, dass nicht das gesamte *precursor*-Material in die Templat-Struktur eingebracht werden konnte und ist ein weiteres Indiz für eine schlechte Interkonnektivität der in der Strukturmatrix vorhandenen Poren.

4.3.2 Nanocasting-Verfahren im geschlossenen Reaktor mit KIT-6-80 als Templat-Struktur

Die Umsetzung des Kompositmaterials im geschlossenen Reaktor führt zu einer deutlich besseren Abformung der Templat-Struktur im Vergleich zur Probe KIT-6-In₂O₃-O-M, bei der das Komposit im offenen Reaktor umgesetzt wurde. Die Porendurchmesserverteilung der Probe KIT-6-In₂O₃-C-M zeigt einen deutlich ausgeprägten Peak bei einem Porendurchmesser von 4 nm. Außerdem ist ein zweiter Peak mit geringerem Maximalwert bei einem Porendurchmesser von 5 nm zu erkennen (Abbildung 4.8). Wie schon bei der Probe KIT-6-In₂O₃-O-M kann auch hier die Ursache des zweiten Porenradius durch eine unvollständige Imprägnierung der Mikroporen und einer daraus resultierenden leichten Verschiebung der Sub-Netzwerke erklärt werden.

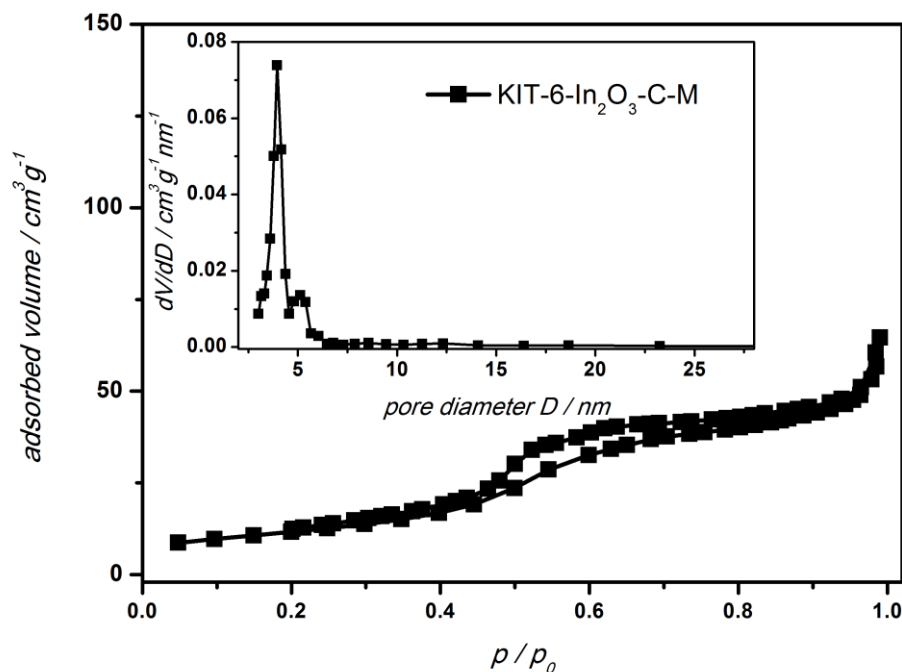


Abbildung 4.8 N₂-Physisorptionsisotherme und Porendurchmesserverteilung (Inset) des Indiumoxids, welches durch Schmelzimprägnierung eines KIT-6-80 Silica und anschließender Umsetzung in einem geschlossenen Reaktor synthetisiert wurde.

Die N₂-Physisorptionsmessung dieser Probe zeigt eine Isotherme vom Typ IV mit einer deutlich ausgeprägten Hysterese (Typ H1). Laut IUPAC deutet dies auf ein geordnet-mesoporöses Material mit zylindrischer Porenstruktur hin. Der Reflex im SAXS-Diagramm dieser Probe ist ebenfalls ein Indikator dafür, dass hier ein geordnetes Porensystem vorliegt.

Ein Vergleich der Durchmesser der synthetisierten In₂O₃-Partikel, zeigt, dass ein deutlicher Unterschied zu erkennen ist (Abbildung 4.13). Mit einem Durchmesser von durchschnittlich 866 nm sind die im geschlossenen Reaktor hergestellten Partikel mehr als fünfmal so groß als die im offenen Reaktor synthetisierten Partikel (167 nm).

Angesichts der präsentierten Messwerte kann festgestellt werden, dass die Kontrolle der Umgebungsatmosphäre bei der Umsetzung des Kompositmaterials im geschlossenen Reaktor positive Auswirkungen auf den *nanocasting*-Prozess des synthetisierten Indiumoxids hat.

Aufgrund der vorhandenen Mesostäbe in der Probe SBA-15-In₂O₃-C-M kann von einer Steigerung der Menge an infiltriertem *precursor*-Material, im Vergleich zur Synthese der Probe SBA-15-In₂O₃-O-M, ausgegangen werden. Sowohl der gemessene Anstieg des Porenvolumens als auch die höhere Oberfläche (a_{BET}) sprechen dafür, dass die Menge an infiltriertem *precursor*-Material in die Silica-Matrix durch die Umsetzung im geschlossenen Reaktor deutlich gesteigert wurde (siehe Tabelle 4.3). Aus diesen Gründen kann beim *nanocasting*-Verfahren mit SBA-15 als Templat-Struktur und der Umsetzung im geschlossenen Reaktor von einem partiell erfolgreichen Strukturreplikationsprozess gesprochen werden.

Bei der Umsetzung des Kompositmaterials aus Indium(III)-Nitrat Hydrat und KIT-6-80 im geschlossenen Reaktor konnte ebenfalls eine deutlich bessere Abformung der Templat-Struktur im Vergleich zur Umsetzung im offenen Reaktor erzielt werden. Am deutlichsten wurde dies in der Porendurchmesser-Verteilung der Probe KIT-6-In₂O₃-C-M. Neben dem nicht mehr vorhandenen

Peak bei 12 nm hatte auch der Peak bei 5 nm deutlich an Intensität verloren. Dass dennoch Poren mit einem Durchmesser von 5 nm vorhanden waren, deutet auf eine zumindest teilweise unvollständige Befüllung der stabilisierenden Mikroporen hin. Dass die geschlossene Umsetzung auch bei diesem Material eine höhere Beweglichkeit des *precursor*-Materials bewirkt, kann aufgrund der oben beschriebenen Zunahme des Partikeldurchmessers verdeutlicht werden.

Wie aus den hier diskutierten Messergebnissen der vier verschiedenen Synthesen hervorgeht, stellt die Befüllung der in der Templat-Struktur vorhandenen Mikroporen weiterhin eine Herausforderung dar.

Aus diesem Grund wurde in den folgenden Synthesen ein anderes Imprägnierungsverfahren (*incipient wetness* Methode) eingesetzt, beim dem eine gesättigte Lösung des *precursor*-Materials in die Poren der Templat-Struktur eingebracht wurde. Aufgrund der geringeren Viskosität der Lösung war zu erwarten, dass durch dieses Imprägnierungsverfahren auch eine Befüllung der Mikroporen erreicht werden kann.

4.4 Einfluss des Imprägnierungsverfahrens auf das Porensystem der Replika-Struktur

4.4.1 SBA-15 als Templat-Struktur für die Synthese eines geordnet-porösen In_2O_3

Wie in den beiden vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, ist es nicht möglich, geordnet-mesoporöses In_2O_3 aus einer SBA-15 Matrix, die mittels Schmelze imprägniert wurde, zu synthetisieren. Trotz des Einsatzes verschiedener Umsetzungsverfahren konnte bisher keine Syntheseroute gefunden werden, die eine ausreichende Befüllung der Mikroporen und damit eine vollständige Abformung der Templat-Struktur garantiert.

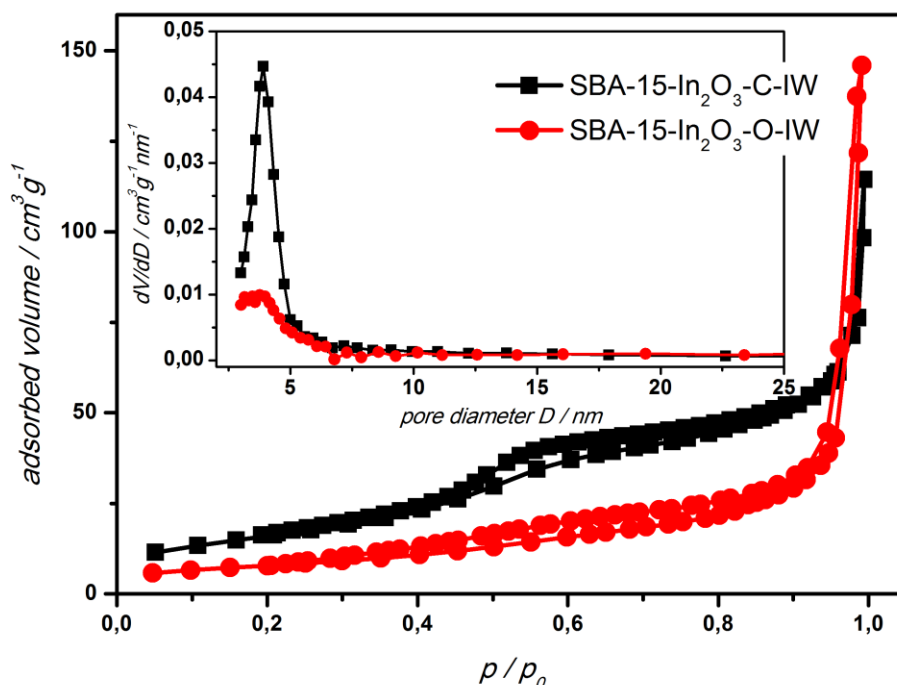


Abbildung 4.9 N_2 -Physisorptionsisotherme und Porendurchmesserverteilung (Inset) der Indiumoxide, die mittels *incipient wetness* Methode in einem geschlossenen (schwarz), beziehungsweise offenen (rot) Reaktor synthetisiert wurden.

Durch die Synthese der hier diskutierten Proben sollte getestet werden, ob es möglich ist, die Mikroporen durch den Einsatz eines anderen Imprägnierungsverfahrens zu befüllen und abzuformen.

Dazu wurde dieselbe Silica-Matrix, die auch für die Synthese in den vorangegangenen Kapiteln eingesetzt wurde, diesmal mit einer gesättigten Metallsalzlösung (*incipient wetness* Methode) aus Indium(III)-Nitrat Hydrat imprägniert. Durch den höheren Wasseranteil der *precursor*-Lösung sollte eine bessere Zugänglichkeit der Silica-Matrix und im Speziellen der darin enthaltenen Mikroporen erzielt werden. Ein weiterer Vorteil wäre außerdem ein geringerer Anteil an Überschussmaterial im resultierenden Metalloxid. Ein solches Material hätte sowohl eine höhere Oberfläche (m^2/g) als auch ein höheres Porenvolumen (cm^3/g) und wäre aller Voraussicht nach besser geeignet für den Einsatz als sensitive Schicht im Halbleiter-Gassensor.

Das auf diese Weise synthetisierte Kompositmaterial wurde, analog zu den zuvor diskutierten Proben, in zwei unterschiedlichen Reaktoren umgesetzt.

Tabelle 4.3 Zusammenfassung der Messergebnisse der N_2 -Physisorptions-Messungen aller synthetisierten Indiumoxid-Proben: Porenvolumen (V_{pore}), BET-Oberfläche (a_{BET}) und Porendurchmesser (d). Die schwach ausgeprägten Peaks in der Porendurchmesserverteilung sind in Klammern aufgeführt.

Sample	V_{pore} cm^3g^{-1}	a_{BET} m^2g^{-1}	d nm	V_{pore} cm^3g^{-1}	a_{BET} m^2g^{-1}	d nm
	KIT-6-			SBA-15-		
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-C-M}$	0,097	46	4;(5)	0,219	57	-
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-O-M}$	0,379	101	4;5;12	0,133	27	-
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-C-IW}$	0,164	94	4	0,152	61	4
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-O-IW}$	0,440	103	4;(5);(12)	0,188	29	(4)

In Abbildung 4.9 (roter Graph) ist die Stickstoff-Physisorptionsisotherme und die Porendurchmesserverteilung (Inset) der im offenen Reaktor umgesetzten Probe zu erkennen. Der Verlauf der Isotherme gleicht dem einer schwach

ausgeprägten Typ-IV Isotherme, wie sie im Falle eines mesoporösen Materials mit definiertem Porendurchmesser zu erwarten ist.

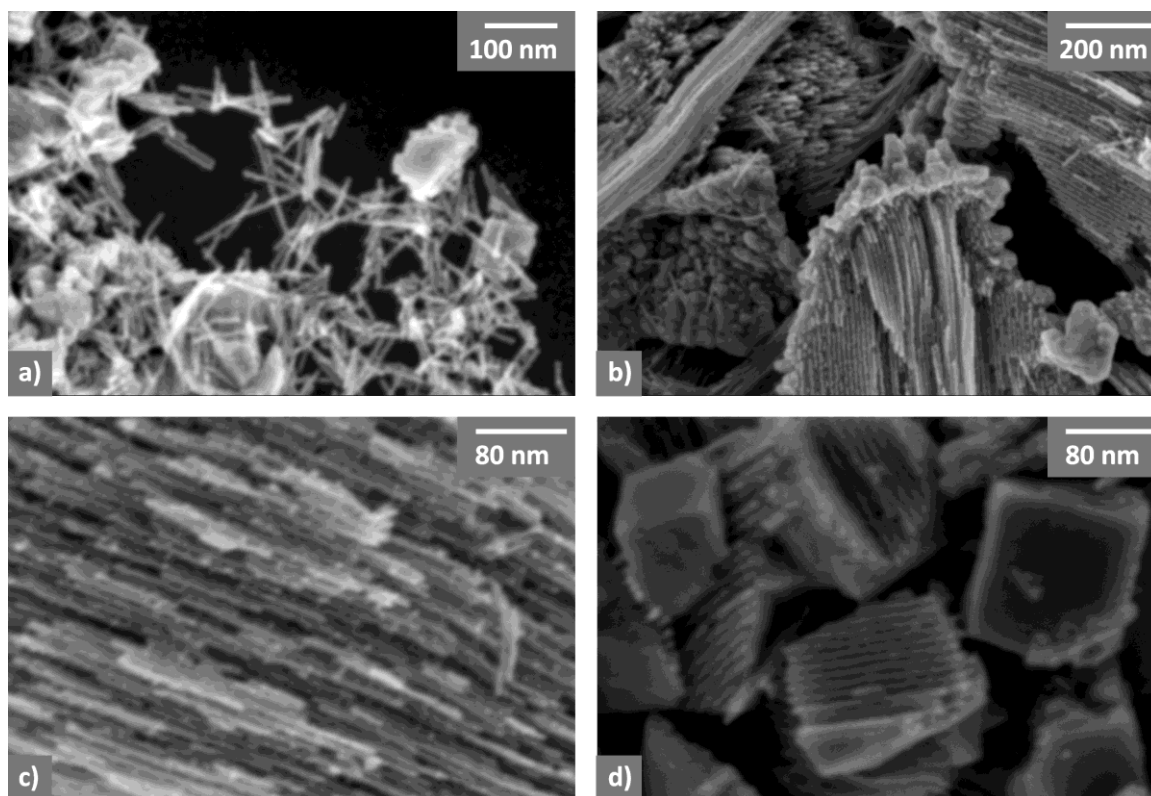


Abbildung 4.10 REM- Aufnahmen der Indiumoxide, synthetisiert mittels SBA-15 Silica-Matrix, umgesetzt in einem offenen [b); d)], beziehungsweise in einem geschlossenen Reaktor [a); c)]. Die Proben a) und b) wurden mittels Schmelzimpregnierung und die Proben c) und d) durch die *incipient wetness* Methode imprägniert.

Die Porendurchmesserverteilung zeigt einen einzigen, wenn auch vergleichsweise schwach ausgeprägten Peak mit einem Maximum bei etwa 4 nm. Die Absolutwerte der Maxima in der Porendurchmesserverteilung von Probe SBA-15-In₂O₃-O-IW sind vergleichbar mit denen der durch Schmelzimpregnierung synthetisierten Probe SBA-15-In₂O₃-O-M. Auch die

BET-Oberfläche mit einem Wert von $29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist vergleichbar mit dem Wert der offen umgesetzten Probe.

Das zugehörige SAXS-Diagramm (Abbildung 4.4, d) zeigt keinen Reflex im Kleinwinkelbereich. Dennoch finden sich auf den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.10, d) strukturierte Bereiche, die mit ebenfalls vorhandenem unstrukturiertem *bulk*-Material verbunden sind.

Die N_2 -Physisorptionsisotherme der Probe SBA-15- In_2O_3 -C-IW, die im geschlossenen Reaktor umgesetzt wurde, ist eindeutig vom Typ IV (Abbildung 4.9). In der zugehörigen Porendurchmesserverteilung (Abbildung 4.9, Inset) ist ein definierter Peak mit einem Maximum bei etwa 4 nm zu beobachten. Sowohl der Reflex im SAXS-Diagramm (Abbildung 4.4, c) als auch die entsprechenden REM-Aufnahmen (Abbildung 4.10, c) deuten auf eine erfolgreiche Strukturreplikation der mesoporösen SBA-15 Matrix hin. Die gemessene BET-Oberfläche liegt mit ungefähr $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ im selben Bereich wie die der Probe SBA-15- In_2O_3 -C-M.

Aufgrund der Messergebnisse der vier präsentierten Syntheserouten bei denen ein SBA-15 Silica als Templat-Struktur für die Synthese von geordnet-mesoporösem In_2O_3 eingesetzt wurde, kann folgendes Resümee gezogen werden:

Im Falle der Schmelzimprägnierung gelang es nicht, die in der Silica-Matrix vorhandenen Mikroporen zu füllen. Allerdings konnte für diese Proben eine Minimierung der Restmenge an vorhandenem *bulk*-Material in der In_2O_3 -Probe, durch die Umsetzung des Kompositmaterials im geschlossenen Reaktor festgestellt werden. Eine höhere Infiltrationseffizienz des *precursor*-Materials in die Templat-Struktur wurde durch die vorhandenen Mesostäbe nach Entfernung der Silica-Matrix deutlich. Aufgrund der nicht gefüllten Mikroporen konnte allerdings keine Regelmäßigkeit in der Porenstruktur des synthetisierten Indiumoxids festgestellt werden.

Eine schematische Darstellung der *nanocasting*-Prozesse mittels Schmelzimprägnierung ist in Abbildung 4.11 (1 & 2 = geschlossener Reaktor; 3 & 4 = offener Reaktor) dargestellt.

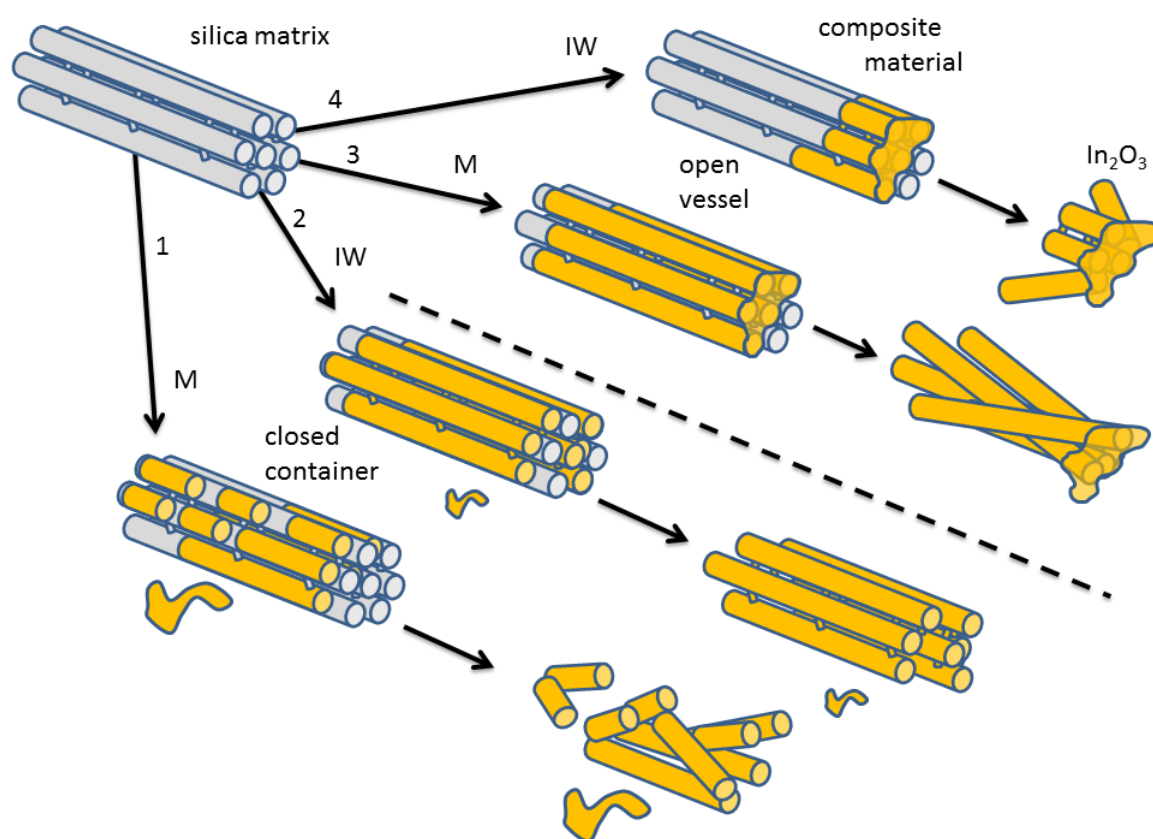


Abbildung 4.11

Schematische Darstellung der SBA-15 Silica-Matrix, des Kompositmaterials aus Silica und Indiumoxid und der In₂O₃ Replika-Struktur für die Umsetzung im offenen Reaktor (oben) beziehungsweise im geschlossenen Reaktor (unten) in Abhängigkeit der beiden Imprägnierungsverfahren Schmelze (M) und *incipient wetness* (IW).

Die Imprägnierung der Silica-Matrix durch die *incipient wetness* Methode lieferte, wie zu erwarten, bessere Ergebnisse. Schematisch sind diese Proben in Abbildung 4.11 (2) und (4) dargestellt.

Das im geschlossenen Reaktor umgesetzte Kompositmaterial hat nach dem Entfernen der Silica-Matrix eine geordnet-mesoporöse Replika-Struktur. Sowohl das SAXS-Diagramm als auch die REM-Aufnahmen weisen auf eine Probe mit einem geordneten und stabilen Porensystem hin. Die REM-Aufnahmen der offen umgesetzten Probe zeigen wiederum eine große Menge an unstrukturiertem *bulk*-Material.

Damit kann gezeigt werden, dass die offene Umsetzung die Beweglichkeit der *precursor*-Lösung negativ beeinflusst, was wiederum zu einer schlechteren Infiltration des precursor-Materials in die Silica-Matrix führt.

Durch die in Abbildung 4.11 (2) aufgezeigte Syntheseroute ist es möglich, mit nur einem Imprägnierungsschritt, geordnet-poröses In_2O_3 aus einer SBA-15 Matrix herzustellen.

4.4.2 KIT-6-80 als Templat-Struktur für die Synthese eines geordnet-porösen Indiumoxids

Aufgrund der in Kapitel 4.2 und Kapitel 4.3 präsentierten Ergebnisse ist die hier durchgeführte Synthese, bei der eine KIT-6-80 Silica-Matrix durch die *incipient wetness* Methode imprägniert wurde, eine vielversprechende Methode zur Herstellung einer geordnet-porösen Metalloxidstruktur mit einer Porendurchmesserverteilung in der nur ein definierter Porendurchmesser zu finden sein wird.

Die N_2 -Physisorptionsisotherme (Abbildung 4.12) der Probe, die im offenen Reaktor umgesetzt wurde, zeigt eine Typ-IV Isotherme mit einer schwach ausgeprägten Hysterese (vom Typ H1).

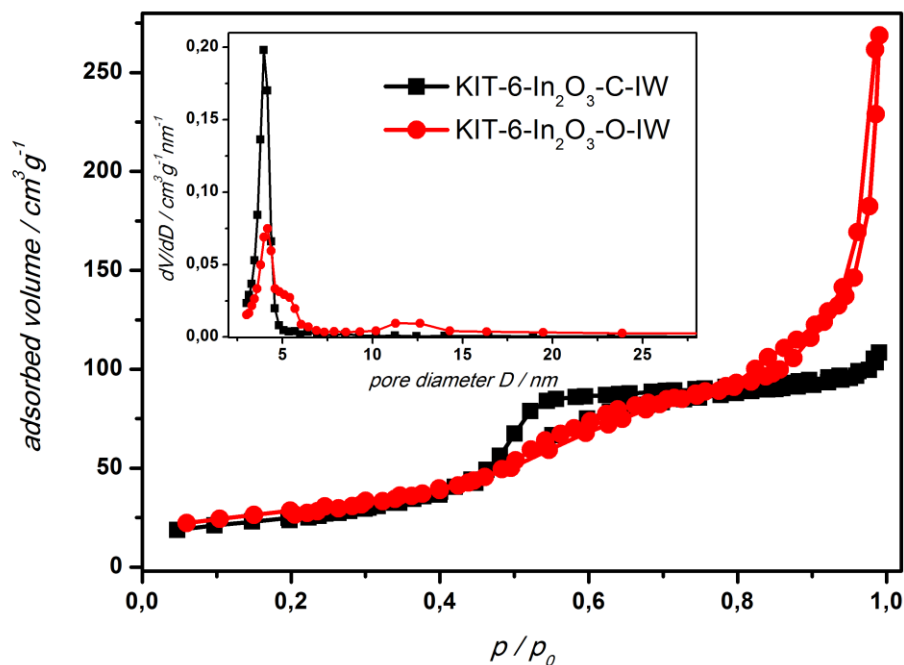


Abbildung 4.12 N_2 -Physisorptionsisotherme und Porendurchmesserverteilung (Inset) der Indiumoxide, die mittels *incipient wetness* Methode in einem geschlossenen (schwarz), beziehungsweise offenen (rot) Reaktor synthetisiert wurden.

Die zugehörige Porendurchmesserverteilung (Abbildung 4.12, Inset) zeigt einen dominierenden Peak bei 4 nm. Zusätzlich ist eine Schulter bei einem Durchmesser von etwa 5 nm zu erkennen, sowie ein vergleichsweise schwacher Peak bei einem Porendurchmesser mit einem Maximum im Bereich von 12 nm. Hierbei handelt es sich exakt um die drei Porendurchmesser, die schon für die Probe KIT-6-In₂O₃-O-M beobachtet werden konnten. Auch die Oberfläche und das Porenvolumen dieser beiden Proben liefern vergleichbare Werte. Die erfolgreiche Umsetzung des Indiumnitrats zum In₂O₃ kann durch das entsprechende WAXS-Diagramm (Abbildung 4.6, Inset) bestätigt werden.

Das gemessene SAXS-Diagramm (Abbildung 4.6) mit einem Reflex bei einem Winkel von $2\theta = 1^\circ$ bestätigt ebenfalls, dass in dieser Probe ein geordnetes Porensystem vorliegt.

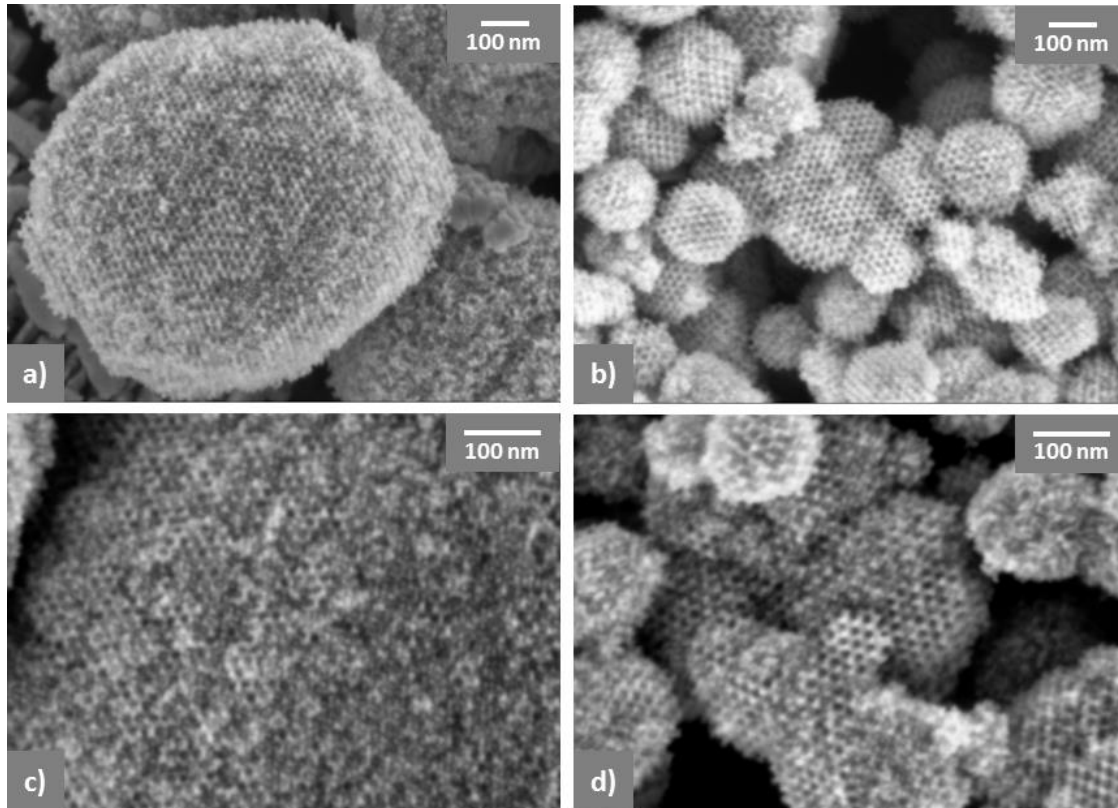


Abbildung 4.13 REM- Aufnahmen der Indiumoxide synthetisiert mittels KIT-6 Silica-Matrix, umgesetzt in einem offenen [b); d)], beziehungsweise in einem geschlossenen Reaktor [a); c)]. Die Proben a) und b) wurden mittels Schmelzimpregnierung und die Proben c) und d) durch die *incipient wetness* Methode imprägniert.

Die beste Abformung in dieser Syntheserieihe gelang für die Probe, die nach der Imprägnierung mittels *incipient wetness* im geschlossenen Reaktor umgesetzt wurde. In der Porendurchmesserverteilung (Abbildung 4.12, Inset) ist ein einziger Peak mit einem Maximum bei 4 nm zu erkennen. Die Isotherme zeigt erwartungsgemäß das schon bekannte Typ IV-Verhalten mit einer

deutlich ausgeprägten Hysterese vom Typ H1 (Abbildung 4.12). Auch die für diese Art der Synthese vergleichsweise große Oberfläche von $94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und der deutlich ausgeprägte Reflex bei $2\theta = 1^\circ$ im SAXS-Diagramm (Abbildung 4.6) verdeutlichen, dass es sich bei dieser Probe um eine geordnet-poröse Replika-Struktur der verwendeten KIT-6 Silica-Matrix handelt.

Abschließend lässt sich festhalten, dass bei der Imprägnierung der Silica-Matrix durch die *incipient wetness* Methode ein großer Teil des *precursor*-Materials in die Matrix eingelagert wurde. Diese Theorie wird durch die entsprechenden REM-Aufnahmen (Abbildung 4.13) unterstützt. Es entsteht der Eindruck, dass, im Vergleich zum Replikationsprozess mit der SBA-15 Matrix, bei der Umsetzung mit KIT-6 eine deutlich geringere Menge an unstrukturiertem Material auf den REM-Aufnahmen zu erkennen ist. Diese REM-Aufnahmen (Abbildung 4.13) zeigen außerdem, wie gut die Abformung der Silica-Matrix für die *incipient wetness* Methode in Verbindung mit der geschlossenen Umsetzung funktioniert hat.

Im rechten unteren Bereich von Abbildung 4.13 c) ist deutlich zu erkennen, dass der poröse Partikel aus zwei unabhängigen Porensystemen besteht, die sich gegenseitig durchdringen.

Es kann auch festgestellt werden, dass der Porendurchmesser sehr gut mit der berechneten Wandstärke ($\sim 4,7 \text{ nm}$) der verwendeten Silica-Matrix übereinstimmt.

Anhand der Partikelgröße der hier synthetisierten Proben wird wiederum deutlich, dass die Umsetzung im geschlossenen Reaktor eine höhere Beweglichkeit der *precursor*-Lösung zur Folge hat. Die Partikel der im geschlossenen Reaktor synthetisierten Probe sind mit einem mittleren Durchmesser von knapp über $1 \mu\text{m}$ mehr als sieben Mal so groß wie die Partikel ($\sim 150 \text{ nm}$), die im offenen Reaktor umgesetzt wurden. Die drei gemessenen Porendurchmesser, die in diesem Material vorhanden sind, kommen durch eine unvollständige Füllung in Teilbereichen der KIT-6 Matrix zustande (vgl. Kapitel 4.2.2). Es fällt jedoch auf, dass der relative Porenanteil

mit einem Durchmesser von 5 beziehungsweise 12 nm im Vergleich zur Schmelzimpregnierung deutlich reduziert wurde. Der Grund hierfür liegt in der gesättigten *precursor*-Lösung, durch die sowohl offenbar eine bessere Zugänglichkeit der Silica-Poren als auch eine bessere Verteilung des *precursor*-Materials, im Vergleich zur Nitratschmelze, erreicht werden konnte.

Durch einen Vergleich aller *nanocasting*-Verfahren, bei denen ein KIT-6-80 Silica als Templat-Struktur eingesetzt wurde, konnte eine Vorschrift erstellt werden, die es erlaubt, die Größe und Anzahl der Porendurchmesser sowie die Größe der resultierenden Metalloxidpartikel gezielt zu beeinflussen. Nähere Informationen hierzu finden sich im nächsten Kapitel.

4.5 Synthese von multimodalem In_2O_3

Bei einem Gesamtüberblick über alle Proben, die mit KIT-6-80 als Strukturmatrix synthetisiert wurden, fällt auf, dass die aufgezeigten Syntheseroutinen die Möglichkeit bieten, geordnet-mesoporöses Indiumoxid herzustellen, welches eine definierte, aber dennoch variable Anzahl an Poren mit unterschiedlichen Porendurchmessern besitzt (Abbildung 4.14).

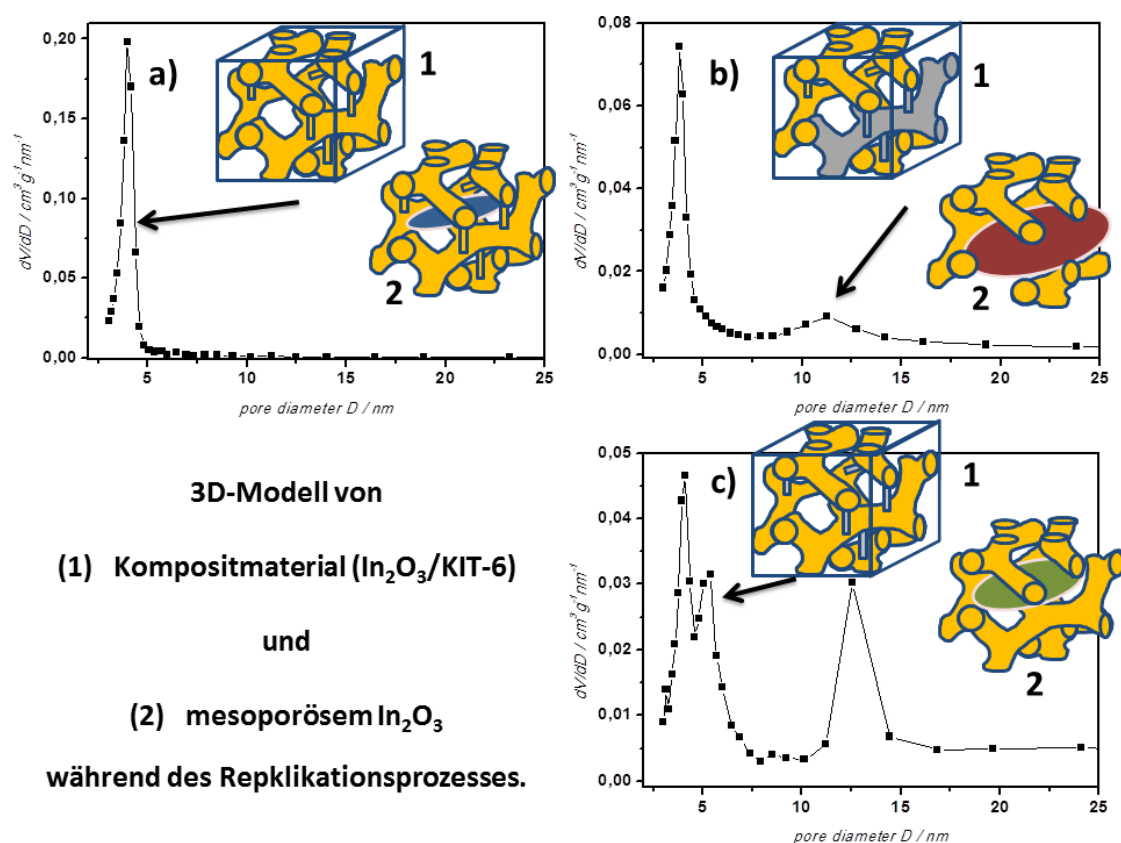


Abbildung 4.14 Modellhafte Darstellung des Kompositmaterials (1) aus Strukturmatrix und infiltriertem *precursor*-Material sowie Veranschaulichung der entstandenen Replika-Matrix (2) mit a) monomodalem, b) bimodalem und c) trimodalem Porensystem.

Die Umsetzung des Kompositmaterials im offenen Reaktor führt zweifelsfrei zu einem mesoporösen Replika-Produkt, welches Poren mit drei verschiedenen Porendurchmessern und einem geordneten Porensystem aufweist (Abbildung 4.14 c)). Ein solches Produkt wird als Material mit trimodalem Porensystem bezeichnet. Die beiden hier diskutierten Proben (KIT-6-In₂O₃-O-IW und KIT-6-In₂O₃-O-M) machen jedoch deutlich, dass die Anzahl der Poren eines bestimmten Durchmessers, ersichtlich durch die Intensität der zugehörigen Peaks der Porendurchmesserverteilung, abhängig ist von der Wahl des Imprägnierungsverfahrens.

Mesoporöse Metalloxide, die Poren mit zwei unterscheidbaren Porendurchmessern besitzen, weisen ein bimodales Porensystem auf. Ein Beispiel für ein solches Material ist in Abbildung 4.14 b) zu finden. Nach bisherigen Erkenntnissen können diese Materialien auf zwei unterschiedliche Arten hergestellt werden. Ein Material mit bimodalem Porensystem, bei dem eine Porenart im Bereich von 4 nm und die andere Porenart im Bereich von 12 nm liegt, lässt sich durch eine geschlossene Umsetzung des Kompositmaterials in Verbindung mit einer 50%-Füllung des in der Silica-Matrix vorhandenen Porenvolumens synthetisieren. Für eine mesoporöse Replika-Struktur mit bimodalem Porensystem, bei der die vorhandenen Poren einen Durchmesser von 4 nm respektive 5 nm aufweisen, ist eine Synthese entsprechend der von Probe KIT-6-In₂O₃-C-M durchzuführen.

Eine vollständig abgeformte Indiumoxidmatrix mit einem monomodalen Porensystem (Abbildung 4.14 a) kann durch die Imprägnierung mit der *incipient wetness* Methode und anschließender Umsetzung im geschlossenen Reaktor synthetisiert werden. Die auf diese Weise erhaltene Oxid-Matrix hat nur eine einzige definierte Porengröße mit einem Durchmesser von 4 nm.

Die vier Proben, die mit KIT-6-80 als Templat-Struktur synthetisiert wurden, wurden in weiteren Experimenten getempert.

Ziel dieser Versuche war es, eine Aussage über die thermische Stabilität einer geordnet-mesoporösen Indiumoxidstruktur in Abhängigkeit des vorhandenen Porensystems zu treffen.

In weiteren Experimenten wurden diese verschiedenen Proben außerdem hinsichtlich ihrer gassensorischen Eigenschaft untersucht.

4.6 Geordnet-poröses Zinn(IV)-oxid synthetisiert mit KIT-6 als Templat-Struktur

Um Untersuchungen zur thermischen Stabilität an Zinn(IV)-oxid-Materialien durchführen zu können, wurden auch hierfür Proben mit verschiedenen Porensystemen synthetisiert.

Hierzu wurden zwei verschiedene Templat-Strukturen (KIT-6-80 und KIT-6-140) verwendet. Beide Matrices wurden bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert. Die so entstandenen Poren haben verschieden große Durchmesser von 6 nm, beziehungsweise 9 nm (vgl. Kapitel 4.1).

Für die Imprägnierung mittels Schmelze, die bei allen hier gezeigten mesoporösen SnO₂-Materialien angewendet wurde, bedeutete das eine bessere Zugänglichkeit für das *precursor*-Material im Fall größerer Porendurchmesser.

Die Umsetzung der Kompositmaterialien erfolgte für diese Proben ausschließlich im offenen Reaktor. Der Einsatz eines geschlossenen Reaktors war bei der Verwendung von Zinn(II)-Chlorid Dihydrat als *precursor*-Material nicht möglich, da der zur Oxidbildung benötigte Sauerstoff unter Ausschluss der Umgebungsatmosphäre nicht bereitgestellt werden konnte. [35]

Die Struktur, welche aus dem großporigen Silica abgeformt wurde, zeigt einen definierten Peak in der Porendurchmesserverteilung bei einem Durchmesser von etwa 3nm (Abbildung 4.15). Eine solche Metalloxid-Replika-Struktur entsteht, wenn das *precursor*-Material die Poren in Teilbereichen der strukturgebenden Matrix nahezu komplett ausfüllt. Dieser Wert stimmt überein mit der berechneten Wandstärke der verwendeten Silica-Matrix von etwa 2,5 nm. Unter der Voraussetzung, dass die Poren komplett mit der Schmelze des *precursor*-Materials gefüllt werden und unter Berücksichtigung, dass die Dichte des Metalloxids mit 6,99 g cm⁻³ [59] deutlich höher ist als die des

verwendeten *precursor*-Materials Zinn(II)-Chlorid Dihydrat ($2,71 \text{ g cm}^{-3}$), kann angenommen werden, dass das Material beim Überführen ins Oxid an Volumen verliert. Daher sind die zuvor durch die Schmelze vollständig imprägnierten Poren nach dem Umsetzen des *precursor*-Materials nicht mehr komplett ausgefüllt und es entsteht ein mittlerer Porendurchmesser, der etwas größer ist als die Wandstärke der verwendeten Strukturmatrix. Dabei wird angenommen, dass die SiO_2 -Porenwände nicht benetzt werden und dass die Poren der Länge nach homogen gefüllt werden. (siehe hierzu [41])

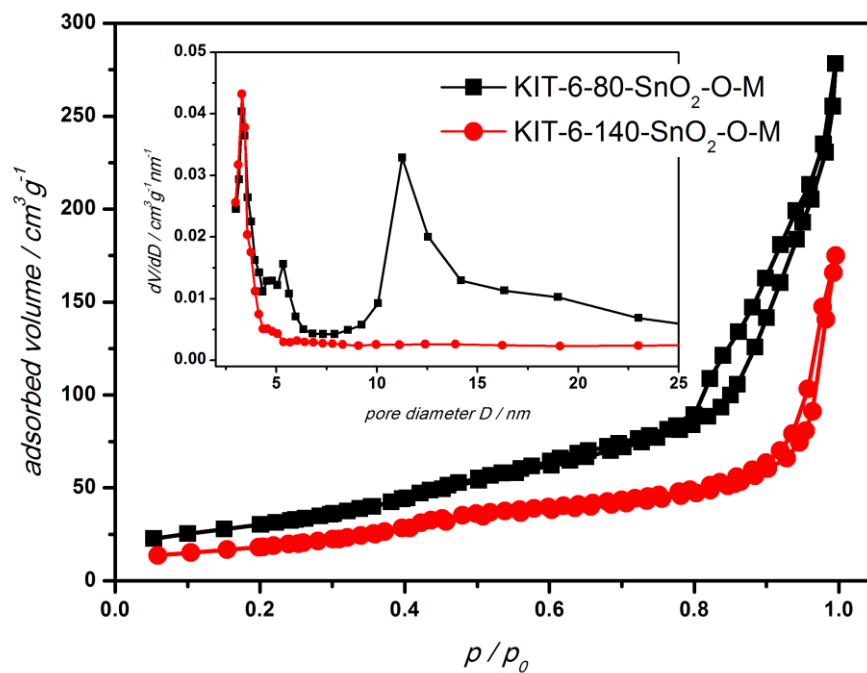


Abbildung 4.15 N_2 -Pysoptionsisotherme und Porendurchmesserverteilung (Inset) der Zinn(IV)-oxide, die mittels Schmelzimprägnierung aus einem kleinporigen Silica (schwarz), beziehungsweise großporigen Silica (rot) abgeformt wurden.

Dagegen zeigt die Replika-Struktur, die aus der Silica-Matrix mit den kleineren Porendurchmessern abgeformt wurde, zusätzlich zum Porendurchmesser bei etwa 3 nm einen zweiten deutlich ausgeprägten Peak bei 12 nm und einen vergleichsweise geringen Anteil an Poren mit einem Durchmesser von 5 nm.

Die Herkunft der verschiedenen Porendurchmesser wurde bereits für Indiumoxid genauer diskutiert (Kapitel 4.2.2). Auch hier liegt die Ursache in einer partiellen Befüllung von einerseits einem der zwei interpenetrierenden Porenkanäle sowie andererseits der stabilisierenden Mikroporen der KIT-6 Silica-Struktur.

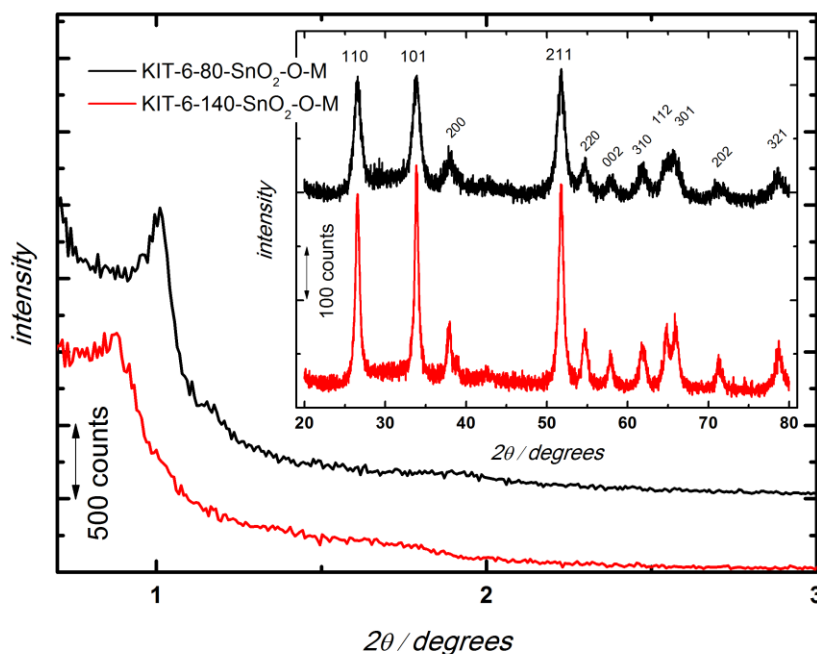


Abbildung 4.16 Kleinwinkel-Diffraktogramme und Weitwinkel-Diffraktogramme (Inset) der SnO₂ Proben, die mit KIT-6-80 (schwarz) und KIT-6-140 (rot) als Struktur-Matrix abgeformt wurden. (Die Graphen wurden zur besseren Übersichtlichkeit horizontal verschoben.)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme dieser beiden Materialien sind in Abbildung 4.16 zu sehen. Die jeweiligen Reflexe im SAXS-Diagramm deuten auf eine geordnet-poröse Struktur im Metalloxid hin. Die Weitwinkel-Diffraktogramme zeigen Unterschiede sowohl in der Intensität als auch in der Halbhöhenbreite. Die Größe der einkristallinen Domänen, die für die drei dominanten Peaks mit Hilfe der Scherrer-Methode bestimmt wurden, lieferten für das SnO₂, welches aus KIT-6-80 abgeformt wurde, Werte zwischen 9 nm und 10 nm. Für die

Probe KIT-6-140-SnO₂-O-M wurden Werte für die unterschiedlichen kristallographischen Richtungen zwischen 12 nm und 18 nm ermittelt.

Ein Vergleich der Größe der einkristallinen Domänen des hier untersuchten geordnet-mesoporösen SnO₂ mit reinem *bulk*-Material, welches aus demselben *precursor* unter vergleichbaren Synthesebedingungen hergestellt wurde, zeigt, dass sich ohne Silica-Matrix einkristallinen Domänen mit einer Größe zwischen 25 nm und 44 nm, in Abhängigkeit der kristallographischen Orientierung, ausbilden.

Im Gegensatz zum In₂O₃ (vgl. Kapitel 4.2.2) kann hier davon ausgegangen werden, dass sich die einkristallinen Domänen auch tatsächlich in den Porenwänden der SnO₂-Matrix befinden und nicht, wie beim Indiumoxid vermutet, als *bulk*-Material vorliegen.

Der Unterschied in der Größe der einkristallinen Domänen für die synthetisierten SnO₂-Proben kann durch die unterschiedlichen Porendurchmesser der verwendeten Silica-Matrices begründet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Struktur-Matrix mit größerem Porendurchmesser (KIT-6-140) auch die Größe der im Oxid vorhandenen einkristallinen Domänen zunimmt.

Nun stellt sich die Frage, ob ein Unterschied in der Größe der einkristallinen Domänen einen Einfluss auf die thermische Stabilität der geordnet-mesoporösen Metalloxidstruktur hat. Diese Frage, die vor allem für den Einsatz dieser Materialien in Halbleiter-Gassensoren interessant sein könnte, wird in den Untersuchungen zur thermischen Stabilität dieser Materialien im folgenden Kapitel geklärt.

4.7 Thermische Stabilität der geordnet-mesoporösen Strukturen

Ein wichtiges Kriterium bei (geordnet)(meso)porösen Metalloxiden hinsichtlich ihres Einsatzes als sensitive Schicht in Halbleiter-Gassensoren ist die thermische Stabilität der vorhandenen Porenstruktur.

In dieser Arbeit wird das Porenvolumen der Poren mit einem Durchmesser kleiner/gleich 16 nm als Messgröße für die Beurteilung der thermischen Stabilität einer porösen Probe gewählt. Diese Messgröße wird im Folgenden mit $PV^{0-16\text{nm}}$ bezeichnet. Die Entscheidung, das Porenvolumen bis zu einem Porendurchmesser von 16 nm als Kriterium heranzuziehen, kann anhand der Porendurchmesserverteilung des trimodalen In_2O_3 (Abbildung 4.14) begründet werden. Die drei definierten Porenradien, die in dieser Abbildung zu erkennen sind, können durch verschiedene Analysemethoden (N_2 -Physisorption, REM, SAXS) eindeutig der intrapartikulären Struktur der einzelnen Metalloxidpartikel zugeordnet werden. Diese Abgrenzung des Porenvolumens für Poren bis zu einem Durchmesser von 16 nm soll verhindern, dass das Porenvolumen von interpartikulären Poren ebenfalls zur Beurteilung der thermischen Stabilität der synthetisierten mesoporösen Materialien herangezogen wird. Dies spielt vor allem eine Rolle, wenn der Partikeldurchmesser, wie im Fall des trimodalen In_2O_3 , weniger als 200 nm beträgt.

Um zu zeigen, dass das Porensystem einen Einfluss auf die Diffusionsvorgänge in einer geordnet-porösen Metalloxidstruktur haben kann, wurden Voruntersuchungen an porösen Metalloxid-Monolithen durchgeführt.

4.7.1 Untersuchungen zum Diffusionsverhalten von Methan in porösen SnO_2 Komposit-Monolithen

Es ist wünschenswert, sensitive Schichten aus geordnet-porösen Metalloxidstrukturen zu verwenden, deren strukturelle Eigenschaften für eine möglichst große Anzahl an Betriebsstunden, durch thermische Vorbehandlungen oder den aktiven Betrieb als Gassensor, nicht beeinflusst werden.

Daher wurden für diese Vorversuche poröse Komposit-Monolithe aus Zinn(IV)-oxid und Silica in unterschiedlichen Mengenverhältnissen verwendet, um Untersuchungen zum Diffusionsverhalten eines angebotenen Testgases (Methan) in porösen Strukturen durchzuführen.

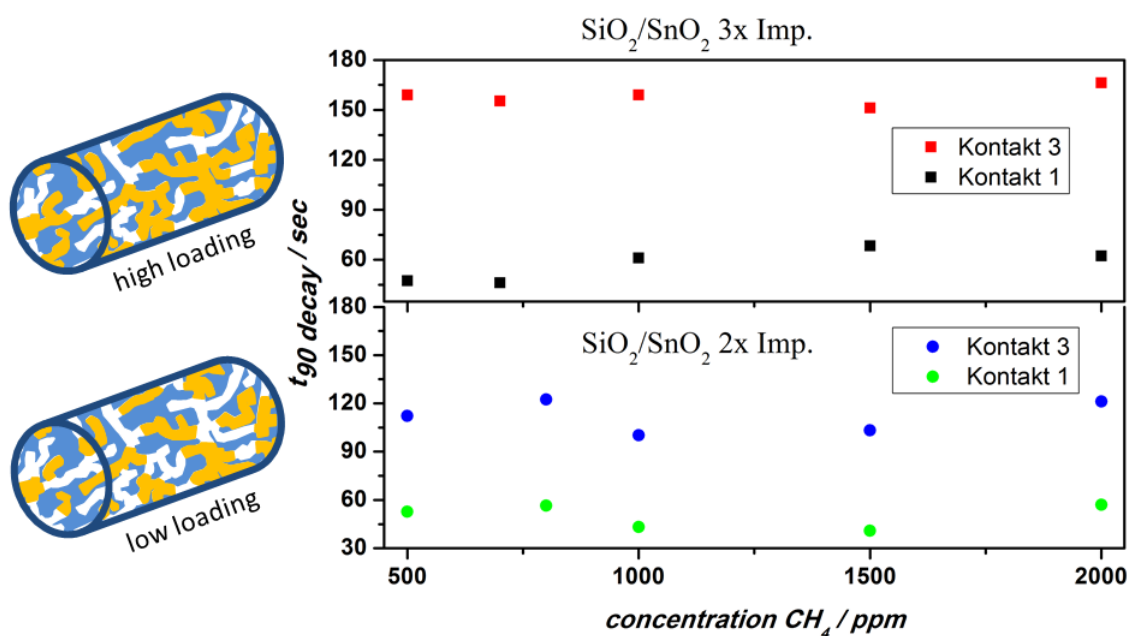


Abbildung 4.17 $t_{90\text{-decay}}$ -Zeiten der Kontaktpositionen 1 und 3 (rechts) für Komposit-Monolithe aus Silica und Zinn(IV)-oxid, hergestellt mit einer unterschiedlichen Anzahl an Imprägnierungszyklen (links).

Die hier präsentierten Messergebnisse zeigen, dass die vorliegende Messapparatur geeignet ist, um Untersuchungen bezüglich der Diffusion von Gasen in porösen Metalloxid-Systemen durchzuführen.

Durch die ungleiche Anzahl an Imprägnierungen (vergleiche Kapitel 3.1.6) ist das Porensystem der Silica-Monolithe mit unterschiedlichen Mengen an SnO_2 gefüllt. Diese Situation ist schematisch in Abbildung 4.17 (links) dargestellt.

Um zu untersuchen, ob die Diffusion eines angebotenen Testgases abhängig vom vorliegenden Porensystem ist, werden für zwei Monolithe bei verschiedenen Gaskonzentrationen an unterschiedlichen Kontaktpositionen die $t_{90\text{-decay}}$ -Zeiten bestimmt. Die Kontaktpositionen werden in Flussrichtung des Testgases durchnummeriert. Kontaktposition 1 (siehe Abbildung 3.5) wird demnach als erstes dem Testgas ausgesetzt.

Tabelle 4.4 BET-Oberfläche und Porenvolumen der Komposit-Monolithe mit unterschiedlicher Anzahl an Imprägnierungszyklen.

	a_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	PV $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
$\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 2x Imp.	66	0,45
$\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 3x Imp	48	0,37

Bei der $t_{90\text{-decay}}$ -Zeit handelt es sich um die Zeit, die vom Monolithen benötigt wird, um nach dem Ende eines Gasangebots wieder auf 10% des anfänglichen Grundwiderstands zu gelangen. Diese Messgröße wurde gewählt, um Messschwankungen bei Unregelmäßigkeiten während des Einströmvorgangs des Gases entgegenzuwirken und mögliche Messfehler durch Reaktionen des Testgases an der Oberfläche des Monoliths auszuschließen. Durch dieses Messverfahren sollte die Diffusion des Testgases aus dem Monolithen betrachtet werden.

Da es hierbei zu allererst auf die Diffusion des Testgases durch die poröse Struktur ankommt, wurden durch die unterschiedliche Anzahl an

Imprägnierungszyklen Vergleichsproben geschaffen, die sich lediglich in Oberfläche und Porenvolumen unterscheiden (siehe Tabelle 4.4).

Die Ergebnisse zur Messung der Widerstandänderung für unterschiedliche Gaskonzentrationen (Abbildung 4.17) zeigen, dass die an Kontaktposition 3 gemessenen $t_{90\text{-decay}}$ -Zeiten für den Monolith bei einer höheren Beladung mit SnO_2 länger sind, im Vergleich zu den Zeiten des Monoliths, der mit nur zwei Imprägnierungszyklen hergestellt wurde.

Daraus lässt sich ableiten, dass das vorhandene Porensystem, abhängig von der Länge der Diffusionspfade des angebotenen Testgases, einen großen Einfluss auf die Diffusionsvorgänge in porösen Materialien haben kann. Dieser Einfluss wird umso stärker, je länger die Diffusionspfade sind. Dies wird besonders deutlich bei einem Vergleich der Unterschiede der $t_{90\text{-decay}}$ -Zeiten von Kontaktposition 1 mit den Zeitdifferenzen von Kontaktposition 3.

Für die Messungen mit Komposit-Monolithen als gassensitiver Komponente wurde die Konzentration des Testgases so gewählt, dass für alle drei Kontaktpositionen genügend Gas vorhanden war, um das maximal mögliche Messsignal zu erhalten. Daher wurde als Messgröße auch die $t_{90\text{-decay}}$ -Zeit und nicht die Response gewählt. Dies ist außerdem ein Grund dafür, warum die $t_{90\text{-decay}}$ -Zeiten der ersten Kontaktposition, unabhängig von der Beladung des Monolithen, sehr nah beieinander liegen (siehe Abbildung 4.17).

Da bei den Sensormessungen in dieser Arbeit mit Gaskonzentrationen zwischen 50 ppb und 250 ppb (Ozon) beziehungsweise 20 ppm und 100 ppm (Kohlenmonoxid und Methan) gearbeitet wurde, ist davon auszugehen, dass Veränderungen im Porensystem selbst bei einer geringen Dicke der sensitiven Schicht von wenigen Mikrometern einen Einfluss auf die Diffusion des Testgases durch die poröse Schicht haben. Dies würde zu Veränderungen im Sensorsignal führen, was wiederum zur Folge hätte, dass ein und dieselbe Konzentration an Testgas bei unterschiedlichen Porensystemen unterschiedliche Reaktionen hervorrufen würde.

4.7.2 Temperbehandlung der In_2O_3 -Proben mit multimodalen Porensystemen

Wie in Abschnitt 4.5 gezeigt werden konnte, ist es möglich, mit einfachen Veränderungen einzelner Syntheseschritte geordnet-mesoporöses Indiumoxid herzustellen, welches sich in der Porenstruktur unterscheidet. Dies soll nun ausgenutzt werden, um den Einfluss der Porenstruktur auf die thermische Stabilität des geordnet-porösen Indiumoxids zu untersuchen.

Tabelle 4.5 Das Porenvolumen der Poren mit einem Durchmesser von bis zu 16 nm ($\text{PV}^{0-16\text{nm}}$) für die Ausgangsmaterialien der Proben, die einer thermischen Behandlung unterzogen wurden.

$\text{PV}^{0-16\text{nm}}$ der Ausgangsproben	
	$[\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{nm}^{-1}]$
KIT-6- In_2O_3 -C-M	0,07
KIT-6- In_2O_3 -O-M	0,17
KIT-6- In_2O_3 -C-IW	0,17
KIT-6- In_2O_3 -O-IW	0,16

Für diese Untersuchungen wurden Teilmengen der vier synthetisierten Indiumoxid-Proben bei bestimmten Temperaturen mit einem definierten Temperaturprogramm getempert. Die beiden Proben KIT-6- In_2O_3 -C-M und KIT-6- In_2O_3 -O-M wurden in Temperaturschritten von 25 °C bei Temperaturen zwischen 475 °C und 600 °C für vier Stunden getempert (Abbildung 4.18). Für die Untersuchungen oberhalb einer Temperatur von 600 °C wurden Proben verwendet, die zuvor schon bei einem Tempersschritt mit einer geringen Temperatur behandelt wurden. So wurde beispielsweise die Probe KIT-6- In_2O_3 -C-M_500 °C erneut bei 625 °C mit dem gleichen Temperaturprogramm getempert und nochmals charakterisiert. Entsprechendes galt für die Proben bei 525 °C (\rightarrow 525 °C_650 °C), 550 °C (\rightarrow 550 °C_675 °C) sowie 575 °C (\rightarrow 575 °C_700 °C).

Die mittels *incipient wetness* Methode imprägnierten Proben KIT-6-In₂O₃-C-IW und KIT-6-In₂O₃-O-IW wurden ebenfalls getempert (450 °C, 600 °C), um vergleichende Aussagen über die thermische Stabilität des jeweiligen Porensystems treffen zu können (Abbildung 4.18). Die Heizrate im Röhrenofen betrug bei diesen Experimenten 5 °C min⁻¹. Im Anschluss an die thermische Behandlung wurden alle Proben mittels N₂-Physisorption und P-XRD untersucht. Von den vier untersuchten Proben hatten drei vor dem Tempern ein PV^{0-16nm} im Bereich von 0,17 cm³ nm⁻¹ g⁻¹. Einzig die Probe KIT-6-In₂O₃-C-M hatte ein geringeres PV^{0-16nm} von 0,07 cm³ nm⁻¹ g⁻¹ (Tabelle 4.5).

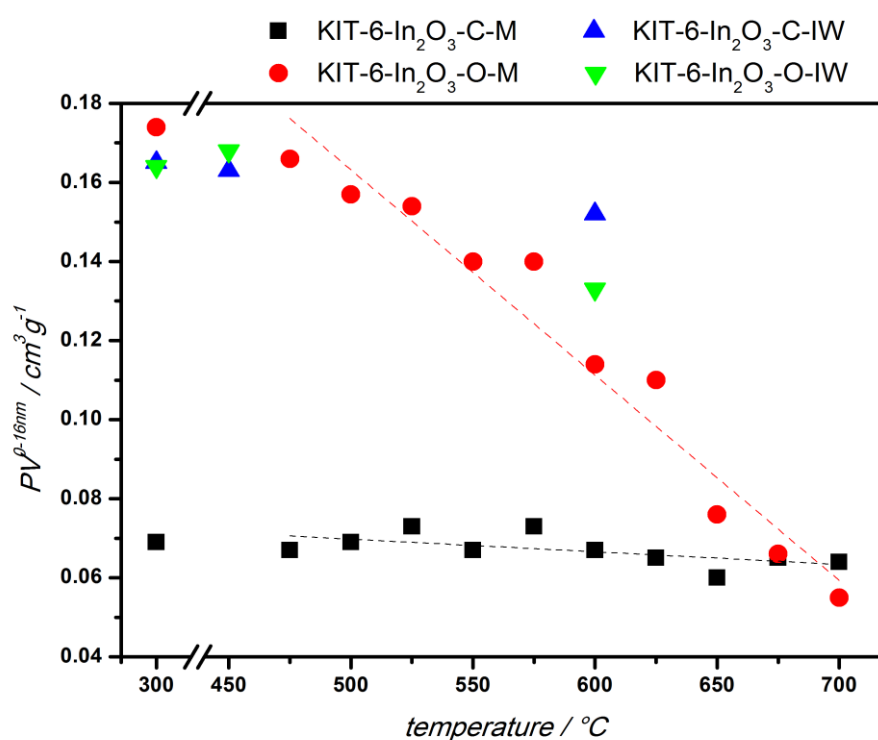


Abbildung 4.18

Entwicklung der Werte für PV^{0-16nm} der getemperten In₂O₃-Proben mit unterschiedlichen Porensystemen. Der Wert bei 300 °C entspricht PV^{0-16nm} der Startprobe. Die gestrichelten Linien zeigen die linearen Anpassungen.

In Abbildung 4.18 sind die Messwerte zu den Untersuchungen der thermischen Stabilität für die Indiumoxid-Proben mit unterschiedlichen Porensystemen dargestellt. Für die Beurteilung der thermischen Stabilität wird eine lineare Anpassung der experimentell bestimmten Datenpunkte vorgenommen, um einen Vergleich der Steigung der jeweiligen Geradengleichungen zu ermöglichen. Die Steigung hat die Einheit $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden auf die Angabe der Einheit verzichtet. Eine größere negative Steigung ist folglich gleichzusetzen mit einer geringeren thermischen Stabilität. Aufgrund der unterschiedlichen Menge an Datenpunkten und einer unterschiedlichen Maximaltemperatur ist ein aussagekräftiger Vergleich über den Einfluss der vorhandenen Porenstruktur auf die thermische Stabilität nur zwischen den Proben KIT-6- In_2O_3 -C-M und KIT-6- In_2O_3 -O-M, sowie den beiden Proben KIT-6- In_2O_3 -C-IW und KIT-6- In_2O_3 -O-IW möglich.

Tabelle 4.6 Steigungen der Geraden, die durch eine lineare Anpassung an die experimentell bestimmten $\text{PV}^{0-16\text{nm}}$ - Werte ermittelt wurde.

Steigung der linearen Anpassung	
	/ $\times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
KIT-6- In_2O_3 -C-M	-0,2
KIT-6- In_2O_3 -O-M	-3,3
KIT-6- In_2O_3 -C-IW	-0,4
KIT-6- In_2O_3 -O-IW	-1,0

Ein Vergleich der Steigungen (Tabelle 4.6) der Proben KIT-6- In_2O_3 -C-M ($m = -0,2 \times 10^{-4}$) und KIT-6- In_2O_3 -O-M ($m = -3,3 \times 10^{-4}$) zeigt, dass die Porenstruktur der Probe mit bimodalem Porensystem thermisch stabiler ist als die Probe mit trimodalem Porensystem. Diese These kann anhand der gemessenen Porendurchmesserverteilung der beiden Proben bestätigt werden (Abbildung 4.19).

Generell zeigen die Porendurchmesserverteilungen der beiden Proben unterschiedliche Entwicklungen. Beim bimodalen Porensystem verliert der deutlich ausgeprägte Peak bei einem Durchmesser von etwa 4 nm mit steigender Temperatur an Intensität und erfährt eine geringe Verschiebung in Richtung größerer Porendurchmesser. Nach einer thermischen Behandlung von 600 °C über einen Zeitraum von vier Stunden ist ein deutlicher Intensitätsverlust, eine Verbreiterung des Peaks und eine Verschiebung des Peakmaximums zu beobachten.

Die Verbreiterung und der Intensitätsverlust bedeuten, dass verglichen mit der Startprobe eine weniger definierte Porendurchmesserverteilung in der Probe vorhanden ist. Auch die Verschiebung des Maximums veranschaulicht, dass der mittlere Porendurchmesser um einige Nanometer angewachsen ist. Ein Blick auf den Wert für das PV^{0-16nm} (Abbildung 4.18) zeigt aber auch, dass sich dieser Wert nur unwesentlich verändert hat. Es ist also davon auszugehen, dass in dieser Probe, selbst nach einer mehrstündigen thermischen Behandlung bei 600 °C, immer noch eine geordnet-mesoporöse Porenstruktur vorhanden ist.

Dass dieses Material eine hohe thermische Stabilität besitzt, kann auch durch einen Vergleich von REM-Aufnahmen belegt werden (Abbildung 4.20, links). Obwohl die hier untersuchten Proben mit bimodalem Porensystem bereits vier Stunden bei 575 °C und weitere vier Stunden bei 700 °C getempert wurden, sind immer noch große Bereiche mit geordneter Porenstruktur zu erkennen.

Für das In_2O_3 mit trimodalem Porensystem (KIT-6- In_2O_3 -O-M) zeigt sich ein anderes Bild. Hier sind erhebliche Veränderungen in Abhängigkeit der Temperatur sowohl bei den Werten für das PV^{0-16nm} als auch für die gemessene Porendurchmesserverteilung zu beobachten. Ab einer Temperatur von 550 °C verschwindet der erste Peak in der Porendurchmesserverteilung vollständig (siehe Anhang). Auch ist bei dieser Temperatur schon ein Verlust des PV^{0-16nm} messbar (Abbildung 4.18). Wie in Abbildung 4.19 zu erkennen ist, kann nach der thermischen Behandlung bei 600 °C nur noch ein breiter Peak mit einem schwachen Maximum bei einem Porendurchmesser von etwa 12 nm

beobachtet werden. Bei dieser Temperatur hat auch das PV^{0-16nm} schon um circa 40 % im Vergleich zum Anfangsvolumen abgenommen. Ein Blick auf die REM-Bilder der Probe nach einer thermischen Behandlung von 700 °C (wurde zuvor ebenfalls bei 575 °C getempert) verdeutlicht, dass die einstmals porösen Metalloxidpartikel nur noch aus unstrukturiertem In_2O_3 bestehen (Abbildung 4.20). Diesen Eindruck bestätigt auch die Porendurchmesserverteilung der Probe KIT-6- In_2O_3 -O-M_575 °C_700 °C (Abbildung A. 4). Nach vierstündiger Behandlung bei 700 °C ist auch der dritte Peak nicht mehr eindeutig zu erkennen.

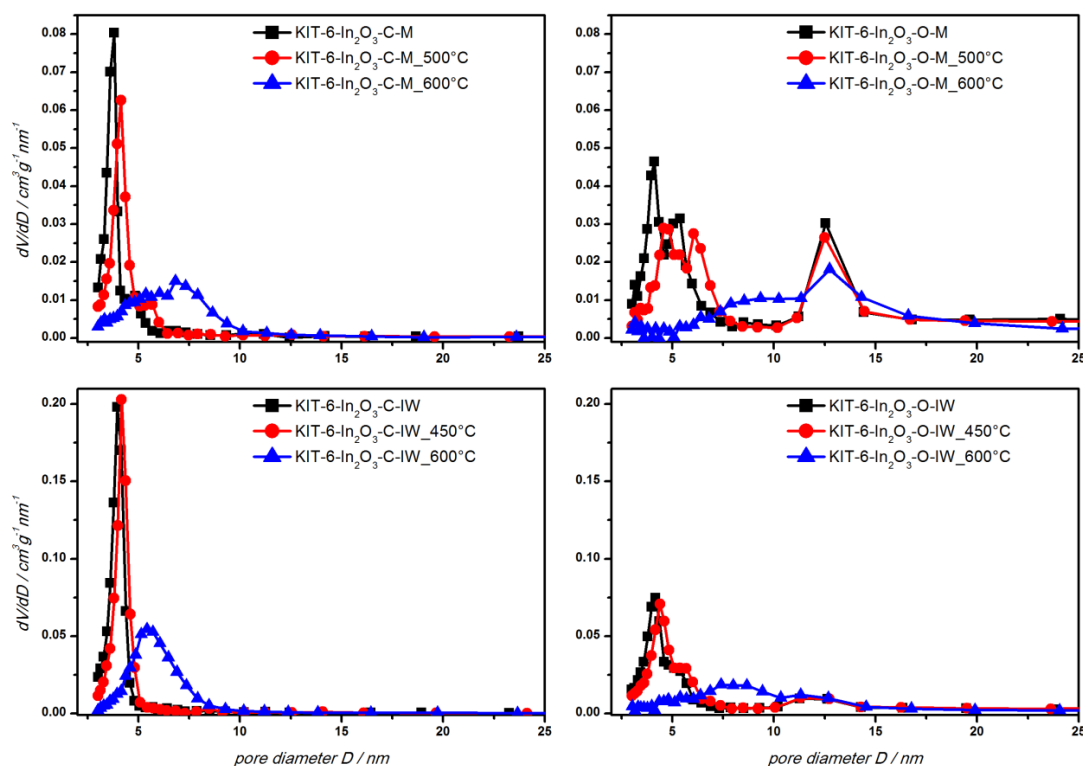


Abbildung 4.19 Vergleich der Entwicklung der Porendurchmesserverteilungen von Indiumoxid Proben mit verschiedenen Porensystemen für unterschiedliche Temperaturen.

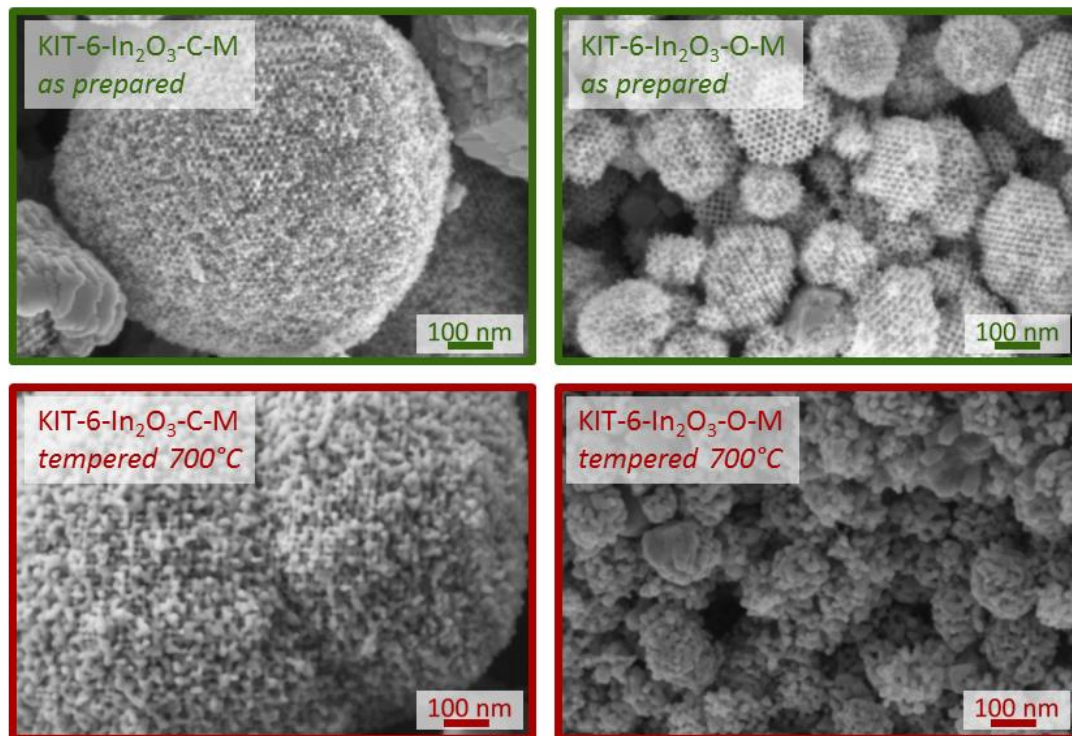


Abbildung 4.20 REM-Aufnahmen der Proben KIT-6-In₂O₃-C-M und KIT-6-In₂O₃-O-M direkt nach der Synthese und nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C über vier Stunden. In den oberen beiden Aufnahmen ist die regelmäßig angeordnete, intrapartikuläre Porenstruktur deutlich erkennbar, während nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C nur noch die Probe KIT-6-In₂O₃-C-M ein über große Bereiche geordnetes Porensystem aufweist.

Die beiden anderen Proben zeigen ein konsistentes Verhalten. Auch hier ist die Probe mit der undefinierten Porendurchmesserverteilung (KIT-6-In₂O₃-O-IW) die thermisch instabilere. Allerdings ist der Unterschied in der Steigung $m = -1,0 \times 10^{-4}$ im Vergleich zu $m = -0,4 \times 10^{-4}$ (KIT-6-In₂O₃-C-IW) nicht ganz so deutlich, wie bei den beiden Proben zuvor. Dies liegt vor allem daran, dass sich diese Proben in ihrer Porendurchmesserverteilung ähnlicher sind als diejenigen, die mittels Schmelzimpregnierung synthetisiert wurden. Auch das zuvor beobachtete Verhalten für die Entwicklung der vorhandenen Peaks kann

auf diese Proben übertragen werden. Eine Abnahme der Intensität, gepaart mit einer Verschiebung zu größeren Porendurchmessern und einer Verbreiterung des Peaks kann sowohl für das monomodale (KIT-6-In₂O₃-C-IW) als auch für das bimodale (KIT-6-In₂O₃-O-IW) Porensystem beobachtet werden.

In der Literatur werden zwei mögliche Wachstumsmechanismen für die thermische Behandlung von nanokristallinen Materialien diskutiert. [54–57] Dabei handelt es sich zum einen um das klassische parabolische Kristallwachstum und zum anderen um das Wachstum durch den *self-limited grain growth* Mechanismus (siehe auch Kapitel 2.2.4).

Ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung des vorherrschenden Wachstumsmechanismus ist die Entwicklung der Größe der einkristallinen Domänen in Abhängigkeit der Zeit für unterschiedliche Temperaturen.

Almar et al. [57] zeigen in ihrer Arbeit Ergebnisse von in-situ WAXS-Messungen an Gadolinium-dotiertem Cer, für die in Abhängigkeit der verwendeten Temperatur entweder der *self-limited grain growth* Mechanismus (≤ 1000 °C) oder das klassische Kristallwachstum (1100 °C) beobachtet wird.

Bei den Experimenten von Lai et al. [56] konnte gezeigt werden, dass das klassische parabolische Modell das Kristallwachstum von nanokristallinem SnO₂ nur bis zu einer thermischen Behandlungsdauer im Bereich weniger Stunden zufriedenstellend beschreibt. Für eine längere Behandlung wird der *self-limited grain growth* Mechanismus zur theoretischen Beschreibung herangezogen.

Um das vorherrschende Verfahren zu ermitteln, welches bei der thermischen Behandlung der oben diskutierten multimodalen Metalloxidproben auftritt, wurde zuerst eine Bestimmung der Größe der einkristallinen Domänen der Ausgangsmaterialien mit Hilfe der Scherrer-Methode durchgeführt.

Für die Probe KIT-6-In₂O₃-O-M lag die Größe der einkristallinen Domänen im Bereich von 15 nm. Die Probe KIT-6-In₂O₃-C-M besaß einkristalline Domänen mit einem Durchmesser zwischen 20 nm und 25 nm. Für die Materialien, die

mit der *incipient wetness* Methode synthetisiert wurden, konnten ebenfalls einkristalline Domänen in der gleichen Größenordnung gemessen werden. Ein Vergleich dieser Größen mit dem Porendurchmesser der Silica-Materialien zeigte, dass sich diese Werte stark unterschieden. Daher wurde zusätzlich die Größe der einkristallinen Domänen von reinem *bulk*-Material, welches bis auf die Imprägnierung der Matrix durch ein vergleichbares Verfahren synthetisiert wurde, bestimmt. Auch die Größe der hier erhaltenen einkristallinen Domänen stimmte mit denen der zuvor ermittelten Werte überein. Daraus konnte geschlossen werden, dass die gemessene Größe der einkristallinen Domänen der geordnet-porösen Materialien nicht zu Bereichen in der Struktur gehört, sondern eher dem Überschussmaterial zugeschrieben werden kann, welches ebenfalls während der Synthese entstanden war.

Aus diesem Grund konnte durch die Entwicklung der Größe der einkristallinen Domänen in Abhängigkeit der Temperatur nicht zwingend ein Rückschluss auf den vorliegenden Wachstumsmechanismus in der geordnet-porösen Struktur gezogen werden, da keine direkte Entwicklung der darin enthaltenen einkristallinen Domänen aufgrund der Messergebnisse beobachtet werden konnte.

Daher ist eine mögliche Erklärung für den Verlust der Porenstruktur und die beobachtete Abnahme des PV^{0-16nm} eine Veränderung der Struktur durch *self-limited grain growth*. Hierbei finden Diffusionsprozesse über die Korngrenzen statt (siehe Kapitel 2.2.4). Dieser Reifungsprozess hat das Ziel, die Oberflächenrauigkeit, die in einem solchen porösen Netzwerk vorhanden ist, zu minimieren. [57]

Für den Fall, dass klassisches Kristallwachstum auftreten würde, hätte auch die Krümmung der Oberfläche beziehungsweise die Dicke der Metalloxid-Stäbe einen Einfluss auf den Reifungsprozess. [55]

Bei einem erfolgreichen Abformungsprozess werden sowohl Mikroporen als auch Mesoporen der verwendeten Silica-Matrix abgeformt. Eine solche Probe weist dann ein monomodales Porensystem auf (KIT-6-In₂O₃-C-IW), was sich in

einem einzigen, deutlich ausgeprägten Peak in der Porendurchmesser-Verteilung (Abbildung 4.19, links unten) widerspiegelt. Im Vergleich dazu entsteht ein trimodales Porensystem, wenn die vorhandene Silica-Matrix nicht exakt abgeformt wird.

Auf diese Weise entstehen Strukturen mit unterschiedlichen Porenwänden (Mikrostäbe, Mesostäbe), die einen unterschiedlichen Durchmesser und dementsprechend auch eine unterschiedliche Krümmung aufweisen.

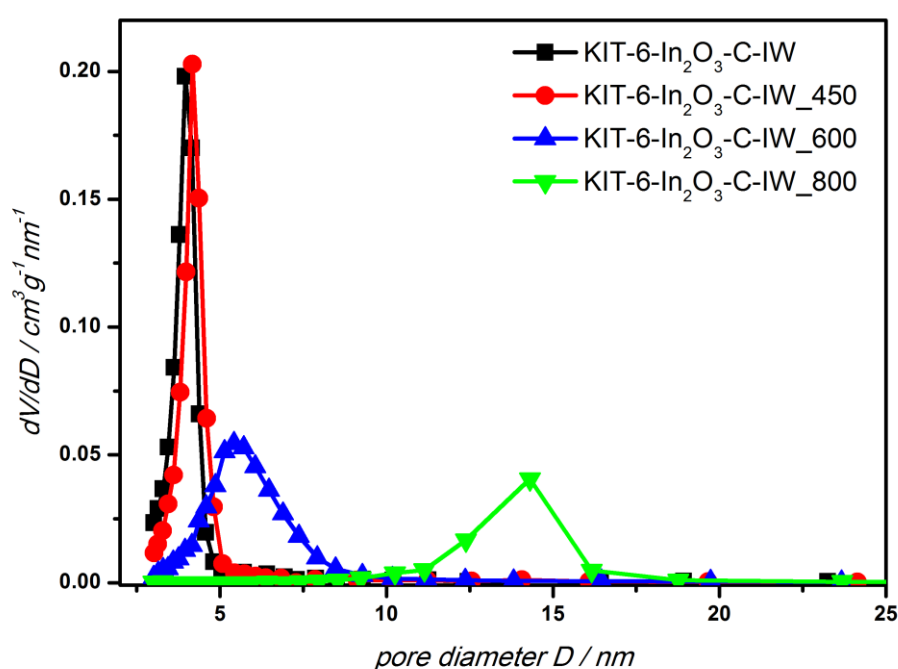


Abbildung 4.21 Entwicklung der Porendurchmesserverteilung einer Probe mit monomodalem Porensystem für verschiedene Temperaturen.

Wirft man einen Blick auf die Entwicklung der Porendurchmesserverteilung für ein Material mit monomodalem Porensystem (Abbildung 4.21), so wird deutlich, dass nach einer thermischen Behandlung von 800 °C für 4 Stunden nur noch Poren mit einem Durchmesser von etwa 14 nm vorhanden sind. Dies entspricht ziemlich genau dem Durchmesser von zwei Ausgangsporen. Der Grund für diese Entwicklung der Porendurchmesserverteilung kann durch ein

statistisch verteiltes Abdampfen einzelner Mesostäbe aus der geordnet-porösen Struktur erklärt werden.

Der um wenige Nanometer verschobene Peak nach einer thermischen Behandlung bei 600 °C ist dem Verlust der in der Struktur ebenfalls vorhandenen Mikrostäbe zuzuschreiben. Diese Stäbe weisen, im Gegensatz zu den Mesostäben, einen geringeren Durchmesser und damit eine höhere Krümmung auf. Daher setzt für diese Bereiche der Struktur ein Reifungsprozess schon bei geringeren Temperaturen ein.

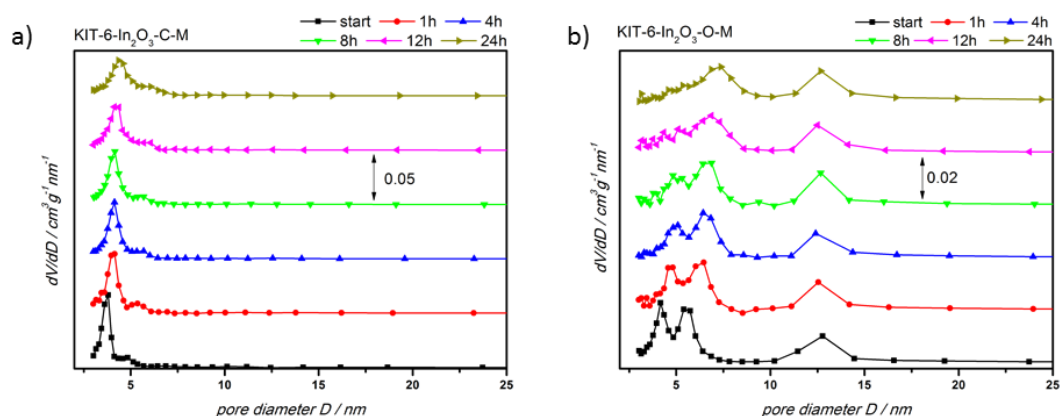


Abbildung 4.22 Entwicklung der Porendurchmesserverteilung bei einer thermischen Behandlung von 500°C für unterschiedliche Zeiten, durchgeführt für eine Probe mit a) bimodalem und b) trimodalem Porensystem.

In Abbildung 4.22 ist die Entwicklung der Porendurchmesserverteilung für ein bimodales, beziehungsweise trimodales Porensystem bei einer thermischen Behandlung von 500 °C für unterschiedliche Behandlungsdauern dargestellt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass im Falle des trimodalen Systems zuerst eine Zerstörung der 4 nm Poren einsetzt. Dies kann wieder dadurch begründet werden, dass die in der Struktur vorhandenen Mikrostäbe, die verantwortlich für die Stabilität dieser Poren sind, aufgrund der höheren Krümmung, zuerst abdampfen.

Da der Abformungsprozess bei Proben mit einem trimodalen Porensystem am schlechtesten funktioniert hat, ist davon auszugehen, dass auch die Mesostäbe geringfügig unterschiedliche Durchmesser aufweisen. Dies würde dazu führen, dass der Reifungsprozess für die unterschiedlichen Mesostäbe zu verschiedenen Zeitpunkten einsetzt. Das bedeutet, dass manche früher zerstört werden als andere. Aus diesem Grund entstehen wieder, analog zum Vorgang beim monomodalen System, Poren mit einem Durchmesser, der doppelt so groß ist, wie der der Anfangsporen. Da durch diesen statistischen Abdampfvorgang ständig neue Poren mit einem Durchmesser von etwa 12 nm generiert werden, erklärt dies, weshalb der Peak in der Porendurchmesserverteilung für diesen Wert bei allen Proben konstant bleibt. Eigentlich wäre auch hier einer Veränderung durch Reifungsprozesse zu erwarten.

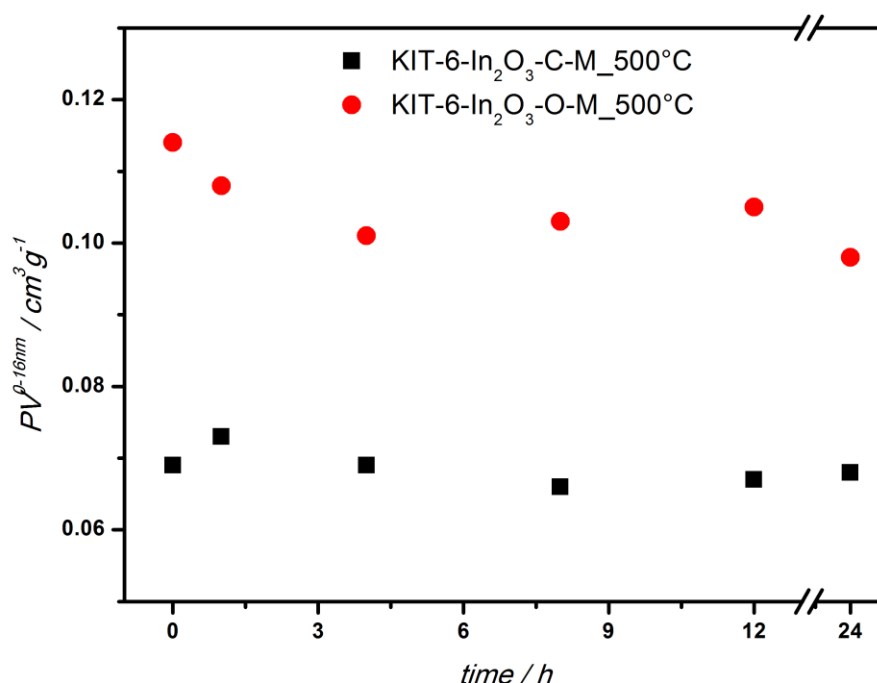


Abbildung 4.23

PV^{0-16nm} -Werte der Proben KIT-6-In₂O₃-C-M und KIT-6-In₂O₃-O-M bei einer thermischen Behandlung von 500 °C für unterschiedliche Zeiten zwischen einer Stunde und 24 Stunden.

Für das bimodale System sind die Veränderungen durch die thermische Behandlung vergleichsweise gering. Dies liegt zum einen daran, dass die Struktur durch die bessere Abformung aus einheitlicheren Stäben besteht und zum anderen die Temperatur von 500 °C offensichtlich nicht ausreicht, um einen Reifungsprozess in Gang zu setzen. Dies kann auch durch die konstante Entwicklung der PV^{0-16nm} -Werte (Abbildung 4.23) der in Abbildung 4.22 gezeigten Proben verdeutlicht werden. Selbst nach einer Behandlung von 24 Stunden bei 500 °C wird kein Unterschied zwischen den beiden Porensystemen deutlich.

Grundsätzlich ist bei einer thermischen Behandlung davon auszugehen, dass neben dem Materialtransport von einem Strukturbereich zum anderen auch eine gewisse Menge an Material verloren geht.

Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität von geordnet-mesoporösem Indiumoxid mit unterschiedlichen, intrapartikulären Porensystemen haben gezeigt, dass der Verlust der geordneten Porenstruktur aller Voraussicht nach durch ein Wachstum über die Gasphase (klassisches parabolisches Kristallwachstum) erklärt werden kann. Aufgrund unterschiedlicher Porensysteme und Krümmungsradien der Indiumoxidstäbe findet ein temperaturabhängiges Abdampfen von Oxidmaterial statt, was bei den Mikrostäben beginnt und sich bei den Mesostäben fortsetzt.

Außer durch das Porensystem unterscheiden sich die untersuchten Probenpaare KIT-6-In₂O₃-C-M und KIT-6-In₂O₃-O-M sowie KIT-6-In₂O₃-C-IW und KIT-6-In₂O₃-O-IW durch die Größe der einkristallinen Domänen und den Durchmesser der strukturierten Partikel.

Da sich die Größe der einkristallinen Domänen von geordnet-porösem Material (KIT-6-In₂O₃-C-M und KIT-6-In₂O₃-O-M) und *bulk*-Material nicht unterscheiden, wird davon ausgegangen, dass sich diese einkristallinen Domänen nicht in der porösen Indiumoxidstruktur, sondern im ebenfalls vorhandenen *bulk*-Material befinden. Über die Größe der einkristallinen Domänen der Metalloxidstruktur

kann daher keine Aussage getroffen werden. Aus diesem Grund kann der Einfluss der Größe der einkristallinen Domänen nicht separiert werden. Es wird aber davon ausgegangen, dass die Bereiche in den Metalloxidstrukturen, unabhängig von der Synthese, vergleichbar sind.

Die Unterschiede in der Partikelgröße sind für alle vier Proben vorhanden (Abbildung 4.13) und abhängig von der verwendeten Umsetzungsmethode. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass nach einer thermischen Behandlung von 700 °C auch auf der Oberfläche der im geschlossenen Reaktor synthetisierten Proben noch Bereiche mit geordneter Porenstruktur vorhanden sind (Abbildung 4.20). Daher ist ein Einfluss der Partikelgröße auf die thermische Stabilität der intrapartikulären Porenstruktur auszuschließen.

4.7.3 Thermische Behandlung der synthetisierten SnO₂-Proben

Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität der in Kapitel 4.6 diskutierten Proben zeigen vergleichbare Ergebnisse zu den Untersuchungen, die für In₂O₃ durchgeführt wurden.

Für die untersuchten Proben mit unterschiedlichen Porensystemen, KIT-6-80-SnO₂-O-M und KIT-6-140-SnO₂-O-M, wurden unterschiedliche thermische Stabilitäten der vorhandenen Porenstruktur festgestellt (Abbildung 4.24).

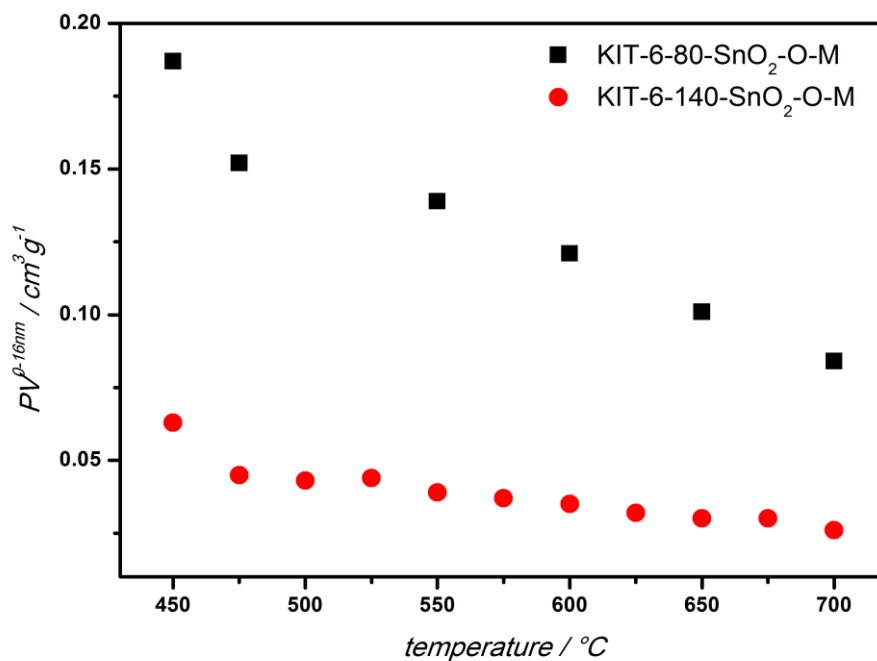


Abbildung 4.24 Entwicklung der Werte für PV^{0-16nm} der getemperten SnO₂-Proben mit unterschiedlichen Porensystemen. Der Wert bei 450 °C entspricht PV^{0-16nm} der Startprobe.

Wie schon für die Indiumoxidmaterialien wurde auch für jede dieser Proben die Steigung der linearen Anpassung der einzelnen PV^{0-16nm}-Werte für unterschiedliche Temperaturen ermittelt und als ein Maß für die thermische Stabilität herangezogen.

Anhand der Werte in Tabelle 4.7 kann man erkennen, dass die Probe KIT-6-140-SnO₂-O-M die thermisch stabilere Porenstruktur besitzt. Der Wert, der für die Steigung der linearen Anpassung der experimentell Messwerte bestimmt wurde, liegt hier bei $-1,1 \times 10^{-4}$ und ist damit um etwa den Faktor 3 geringer verglichen mit der Steigung der Probe KIT-6-80-SnO₂-O-M ($m = -3,7 \times 10^{-4}$).

Tabelle 4.7 Steigungen der Geraden, die durch eine lineare Anpassung an die experimentell bestimmten PV^{0-16nm} -Werte ermittelt wurde.

Steigung der linearen Anpassung	
	/ $\times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
KIT-6-80-SnO ₂ -O-M	-3,7
KIT-6-140-SnO ₂ -O-M	-1,1

Da für die synthetisierten Materialien keine definierte Partikelmorphologie beobachtet werden kann und die Partikelgröße als Einflussfaktor für die thermische Stabilität schon bei den Messungen mit In₂O₃ ausgeschlossen wurde, verbleiben als mögliche Einflussfaktoren die verschiedenen Porensysteme und die unterschiedliche Größe der einkristallinen Domänen.

Um herauszufinden, wie die thermische Stabilität der Porenstruktur mit diesen beiden Faktoren zusammenhängt, wurden die Ergebnisse von zwei Proben verglichen (KIT-6-80-SnO₂-O-M-P2 und KIT-6-80-SnO₂-O-M-P3), die die gleiche Größe der einkristallinen Domänen besaßen, aber erkennbare Unterschiede in der Porendurchmesserverteilung aufwiesen (Abbildung 4.25, unten). Dieser Unterschied wird deutlich, wenn man den prozentualen Anteil der beiden im Porensystem enthaltenen Poren der entsprechenden Proben miteinander vergleicht. Die Probe KIT-6-80-SnO₂-O-M-P2 besteht zu etwa 40% aus Poren mit einem Durchmesser von etwa 3 nm, die restlichen 60% des PV^{0-16nm} -Wertes setzt sich zusammen aus Poren mit einem Durchmesser von etwa 12 nm. Für die Probe KIT-6-80-SnO₂-O-M-P3 ist dieses Verhältnis

mit 28% zu 72% deutlich zu den Poren mit einem Durchmesser von 12 nm verschoben.

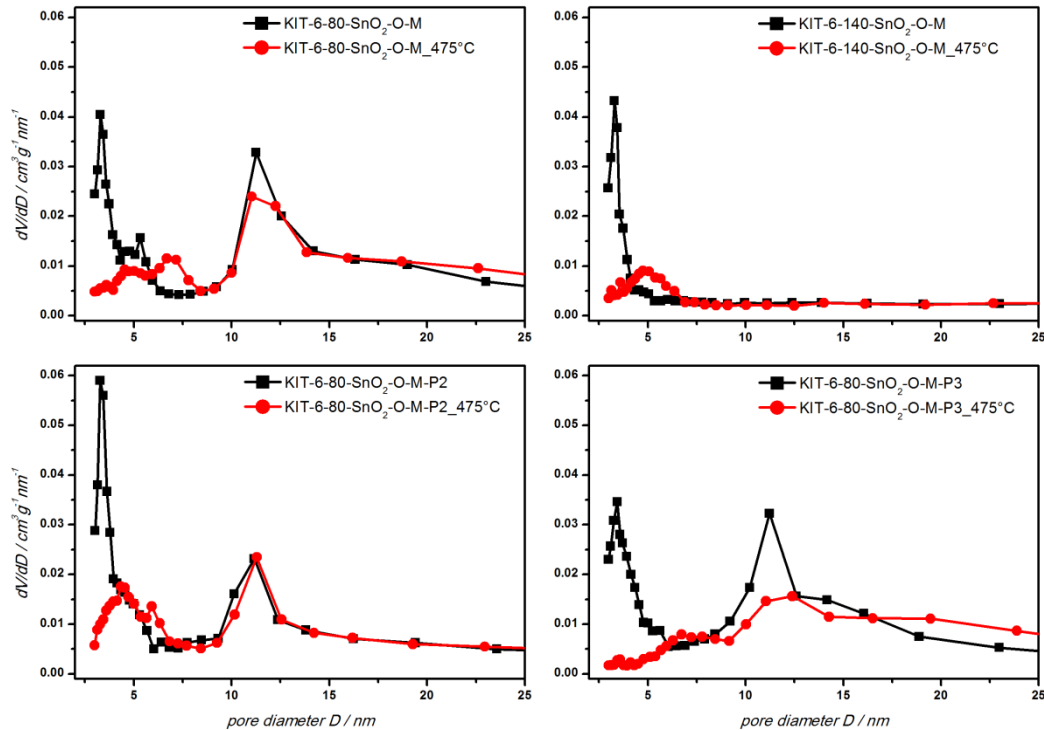


Abbildung 4.25

Porendurchmesserverteilung der Ausgangsproben (schwarz) und der Proben nach einer thermischen Behandlung bei 475 °C (rot). Gezeigt ist ein Vergleich von Proben mit unterschiedlichem Porensystem und unterschiedlicher Größe der einkristallinen Domänen (KIT-6-80-SnO₂-O-M und KIT-6-140-SnO₂-O-M). Die Proben KIT-6-80-SnO₂-O-M-P2 und KIT-6-140-SnO₂-O-M-P3 unterscheiden sich ausschließlich im Porensystem (siehe Text).

Für diese Proben wurde eine Versuchsreihe mit mehrmaliger thermischer Behandlung der gleichen Probe bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Beide Proben wurden für vier Stunden bei Temperaturen zwischen 475 °C und 700 °C getempert und anschließend charakterisiert, ehe die nächste thermische Behandlung bei einer um 25 °C höheren Temperatur gestartet wurde.

Sowohl die Porendurchmesserverteilung nach dem ersten Temperaturschritt von 475 °C (Abbildung 4.25, unten rote Graphen) als auch die lineare Anpassung der PV^{0-16} -Werte (Tabelle 4.8) der vollständigen Temperreihe (Abbildung 4.26) zeigen, dass die Probe KIT-6-80-SnO₂-O-M-P2 das thermisch stabilere Porensystem besitzt.

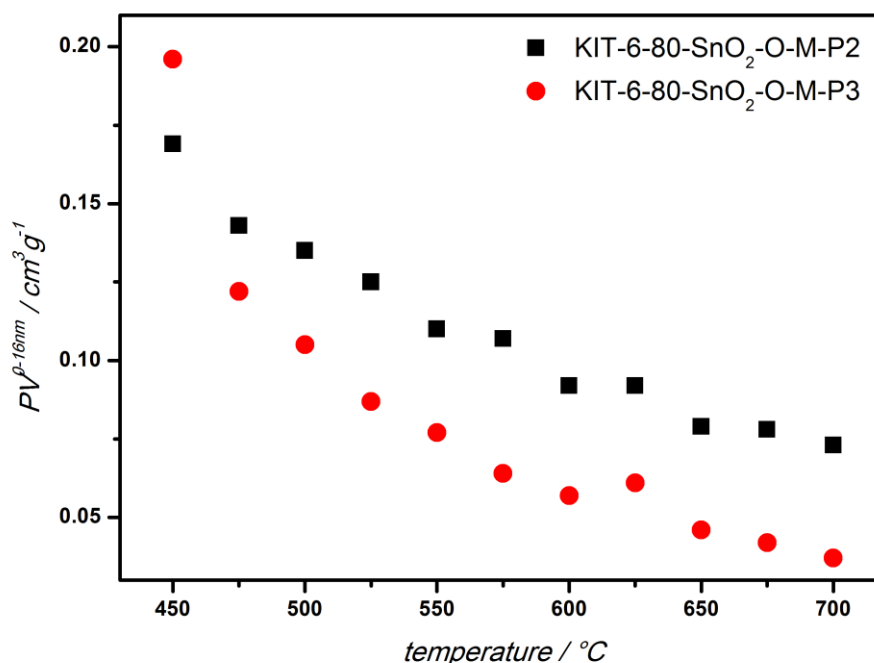


Abbildung 4.26 Entwicklung der Werte für PV^{0-16nm} der getemperten SnO₂-Proben mit verschiedenen Porensystemen aber gleichgroßen einkristallinen Domänen. Der Wert bei 450 °C entspricht PV^{0-16nm} der Startprobe.

In den beiden unteren Graphen von Abbildung 4.25 ist zu erkennen, dass die Porendurchmesserverteilung der Probe KIT-6-80-SnO₂-O-M-P2 nach einer thermischen Behandlung bei 475 °C immer noch zwei definierte Peaks zeigt, wobei der zweite Peak bei etwa 12 nm trotz des Temperns nahezu unverändert scheint. Dahingegen ist in der Porendurchmesserverteilung von Probe KIT-6-80-SnO₂-O-M-P3 kein eindeutig definierter Peak mehr erkennbar.

Da beide Proben bis auf das Porensystem laut der in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden identisch waren, führen diese Ergebnisse zu dem Schluss, dass das intrapartikuläre Porensystem in den porösen SnO₂-Proben einen Einfluss auf die thermische Stabilität der vorhandenen Porenstruktur hat. Für beide Proben kann zwar eine Veränderung der vorhandenen Porenstruktur aufgrund der thermischen Behandlung beobachtet werden, diese Veränderung ist jedoch bei der Probe mit der qualitativ besseren Replika-Struktur (KIT-6-80-SnO₂-O-M-P2) deutlich geringer.

Tabelle 4.8 Steigungen der Geraden die durch eine lineare Anpassung an die experimentell bestimmten PV^{0-16nm}-Werte der Proben mit gleicher Größe der einkristallinen Domänen aber unterschiedlichem Porensystem ermittelt wurde.

Steigung der linearen Anpassung	
	/ x 10 ⁻⁴ cm ³ g ⁻¹ °C ⁻¹
KIT-6-80-SnO ₂ -O-M-P2	-3,6
KIT-6-80-SnO ₂ -O-M-P3	-5,0

Als Resümee der Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Metalloxide lässt sich sagen, dass die geordnet-porösen Indiumoxide eine höhere thermische Stabilität besitzen als die SnO₂-Materialien.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Stabilität abhängig von der Qualität des abgeformten Porensystems ist. Je besser das Porensystem der strukturgebenden Silica-Matrix abgeformt wurde, desto thermisch stabiler war die erhaltene negative Replika-Struktur.

Durch verschiedene Versuche konnte weiterhin gezeigt werden, dass das vorhandene Porensystem und nicht die Größe der einkristallinen Domänen oder der Durchmesser der synthetisierten Metalloxydpartikel die thermische

Stabilität der intrapartikulären Porenstruktur beeinflusst. Je höher der Anteil an Poren mit einem geringen Porendurchmesser (ca. 3-5 nm) war, desto thermisch stabiler war die poröse Metalloxidstruktur.

Die höchste thermische Stabilität aller Proben, die eine vollständige Temperreihe durchlaufen hatten, beurteilt anhand der Steigung der jeweiligen linearen Anpassungen an die PV^{0-16} -Werte, offenbarte die Probe KIT-6-In₂O₃-C-M. Die Steigung der Geradengleichung lag im selben Bereich wie die der Probe KIT-6-In₂O₃-C-IW.

4.8 Einfluss des Porensystems auf die Sensoreigenschaften

Neben der zuvor untersuchten thermischen Stabilität der geordnet-porösen Metalloxide mit unterschiedlichen Porensystemen, wird im folgenden Kapitel der Einfluss der verschiedenen Porensysteme auf die Eigenschaften eines Halbleiter-Gassensors untersucht.

Die Metalloxidmaterialien, die aus den vorherigen Untersuchungen bekannt sind, wurden als sensitive Schicht auf einem kommerziell erhältlichen Sensorsubstrat verwendet. Alle Sensoren wurden mittels *drop-coating*-Verfahren hergestellt und vor der ersten Messung einer definierten thermischen Behandlung unterzogen.

Neben den aufgenommenen Widerstandsänderungen, hervorgerufen durch unterschiedliche Gasangebote bei verschiedenen Konzentrationen, wurde auch die Response der jeweiligen Sensoren miteinander verglichen. Zusätzlich wurden REM-Aufnahmen der präparierten Halbleiterschichten direkt auf den Sensorsubstraten erstellt. Hierdurch konnte sowohl die Dicke als auch die Oberflächenbeschaffenheit der sensitiven Schicht untersucht werden.

4.8.1 Multimodales In_2O_3 als sensitive Schicht

Für die gassensorischen Messungen wurden etwa 10 – 15 μm dicke Schichten der geordnet-porösen Indiumoxide KIT-6- In_2O_3 -C-M und KIT-6- In_2O_3 -O-M durch *drop-coating*-Verfahren auf ein kommerziell erhältliches Sensorsubstrat aufgebracht. Vor der ersten Messung wurden diese Schichten bei einer Heizspannung von 2V ($\sim 175^\circ\text{C}$) über Nacht geheizt. Während der Gassensormessungen wurde auf eine thermische Aktivierung der sensitiven Schicht verzichtet. Alle Messungen mit In_2O_3 als sensitivem Material wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und die optische Anregung durch eine blaue

LED mit einer Wellenlänge von 460 nm realisiert. Als Testgas wurde Ozon in unterschiedlichen Konzentrationen angeboten, welches unter den gegebenen Voraussetzungen bereits bei Raumtemperatur eine hohe Reaktivität aufweist.

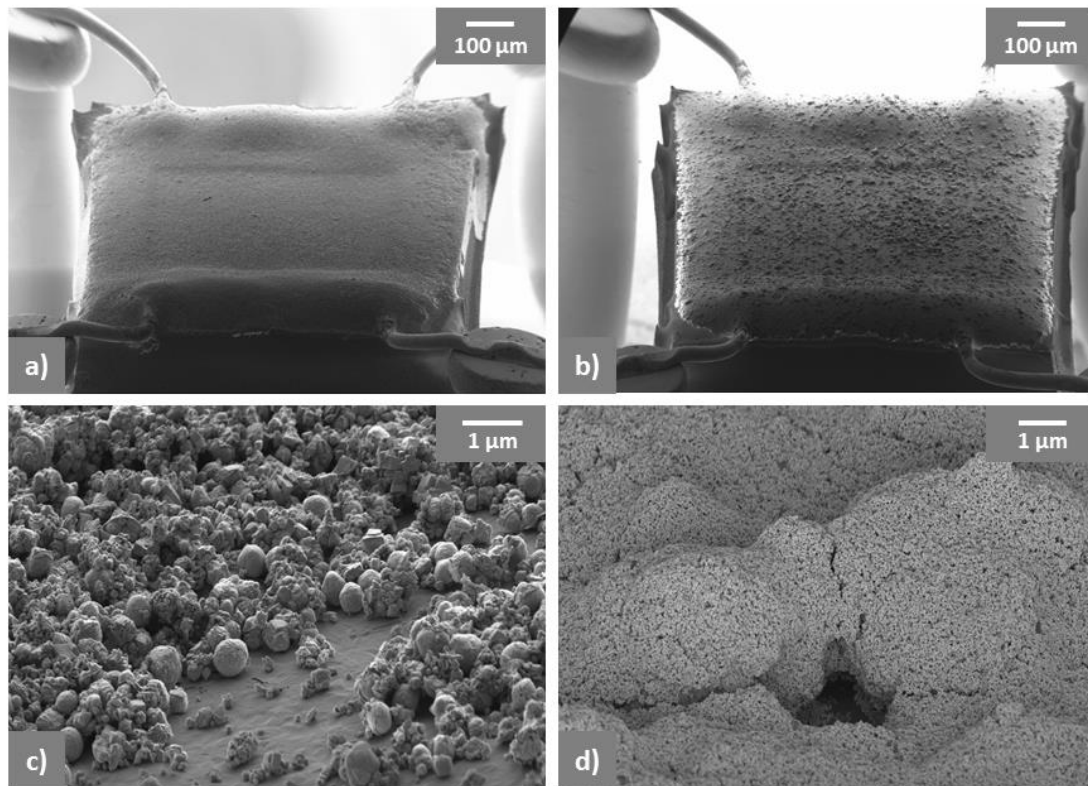


Abbildung 4.27 REM-Aufnahmen der geordnet-porösen Indiumoxide KIT-6-In₂O₃-C-M a) und c) sowie KIT-6-In₂O₃-O-M b) und d). Übersichtsaufnahme der sensiblen Halbleiterschicht auf dem Sensorsubstrat a) und b), aufgebracht durch das *drop-coating*-Verfahren. Abbildungen c) und d) zeigen Vergrößerungen der Halbleiterschicht, auf welchen die unterschiedliche Partikelgröße und die Schichtdicke zu erkennen sind.

In Abbildung 4.27 a) und b) sind REM-Aufnahmen nach dem Aufbringen einer sensiblen Schicht auf die Sensorsubstrate gezeigt. In beiden Fällen ist eine geschlossene, rissfreie Schicht über dem Bereich der Interdigitalelektroden vorhanden, wobei die Oberfläche der Sensorschicht, die aus den größeren

Partikeln besteht (KIT-6-In₂O₃-C-M), einen homogenen Eindruck macht (Abbildung 4.27 a). Vergrößerungen der sensitiven Halbleiterschicht sind in Abbildung 4.27 c) und d) zu sehen. Hier ist vor allem zu erkennen, dass die Halbleiterschicht der Probe KIT-6-In₂O₃-C-M aus wenigen Partikellagen (<10) besteht, während sich die Schicht der Probe KIT-6-In₂O₃-O-M aus einer viel größeren Anzahl von Partikelebenen (>100) zusammensetzt.

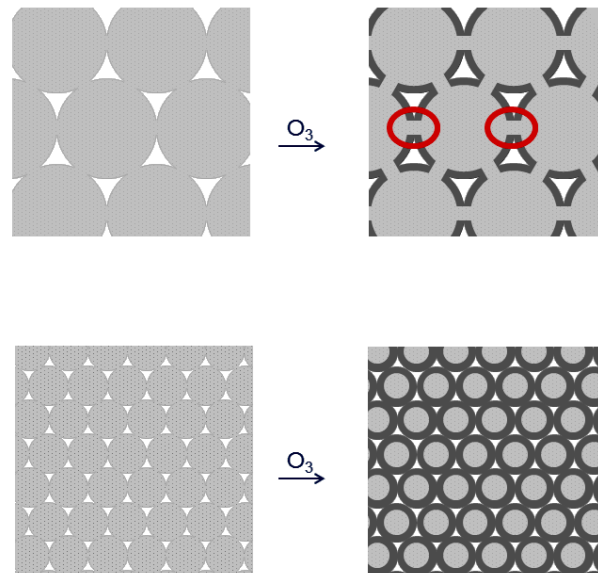


Abbildung 4.28 Schematische Darstellung der Korn-Korngrenzen zwischen den einzelnen Partikeln sowie die Ausbildung einer Verarmungsrandschicht bei einem Gasangebot von Ozon für verschiedene Partikelgrößen.

Diese Tatsache kann mit Hilfe der durchgeführten Sensormessungen bestätigt werden. Ein Vergleich der Grundwiderstände der beiden porösen Halbleitermaterialien von $\sim 2\text{ k}\Omega$ der Probe KIT-6-In₂O₃-C-M und $\sim 150\text{ k}\Omega$ für die Probe KIT-6-In₂O₃-O-M macht deutlich, dass der höhere Grundwiderstand durch die, im Falle der kleinen Partikel (Abbildung 4.27 d), deutlich höhere Anzahl an Korn-Korn-Grenzen zwischen den einzelnen porösen Metalloxidpartikeln verursacht wird (Abbildung 4.28). Einen Beitrag zum Grundwiderstand liefert sicherlich auch der Kontakt zwischen Elektrode und

Sensormaterial. Da dieser Beitrag für beide Sensoren annähernd vergleichbar sein sollte, wird dieser Effekt hier nicht berücksichtigt.

Die Reaktion der sensitiven Schichten der Ausgangsmaterialien bei verschiedenen Konzentrationen von Ozon (Abbildung 4.30) offenbart ein unterschiedliches Verhalten der beiden Sensoren. Die sensitive Schicht des geordnet-porösen Indiumoxids aus kleinen Partikeln (KIT-6-In₂O₃-O-M) zeigt für die geringste Konzentration von etwa 60 ppb Ozon ein deutliches Signal, wohingegen der Sensor aus großen Partikeln (KIT-6-In₂O₃-C-M) für diese Konzentration nahezu keine Reaktion zeigt.

Dieses gegensätzliche Verhalten der Ausgangsproben lässt sich durch eine konzentrationsabhängige Eindringtiefe des angebotenen Testgases erklären (Abbildung 4.28). Bei Partikeln mit einem kleinen Durchmesser führt selbst ein Gasangebot geringer Konzentration zur Ausbildung einer Verarmungsrandschicht, die groß genug ist, den Fluss der Ladungsträger zwischen den einzelnen Partikeln zu unterbinden. Für die Partikel mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 1 µm bildet sich bei zu geringen Konzentrationen lediglich im oberflächennahen Bereich eine Verarmungsrandschicht aus. Dadurch entstehen an den Partikelgrenzflächen Bereiche, zu denen das Ozon nicht vordringt (engl. *necks*). Durch diese Bereiche sind die Ladungen weiterhin in der Lage, sich zu bewegen.

Der Grund, weshalb die Ausgangsproben bei gleichem Gasangebot ein unterschiedliches Verhalten zeigen, hat im Rahmen dieses Modells nichts mit der unterschiedlichen Porenstruktur zu tun, sondern ist auf den unterschiedlichen Durchmesser der jeweiligen Metalloxidpartikel zurückzuführen.

Ein Vergleich der zuvor diskutierten Ergebnisse mit den in Abbildung 4.31 aufgetragenen Sensormessungen, bei denen die sensitiven Schichten vor der Präparation einer thermischen Behandlung von 600 °C unterzogen wurden, zeigt, dass sich bei beiden Sensoren der Grundwiderstand deutlich verringert hat. Für die Probe KIT-6-In₂O₃-C-M beträgt er etwa 500 Ω und fällt damit um

den Faktor vier geringer aus im Vergleich zur Ausgangsprobe. Bei Probe KIT-6-In₂O₃-O-M liegt der Unterschied nach der thermischen Behandlung sogar bei drei Größenordnungen ($\sim 150 \Omega$) und fällt damit noch deutlicher aus.

Die sensitive In₂O₃-Schicht aus den kleinen Partikeln (KIT-6-In₂O₃-O-M_600 °C) gibt außerdem nur noch für die beiden höheren Ozonkonzentrationen ein Signal und nicht, wie noch bei den unbehandelten Proben zuvor, für alle drei Konzentrationen. Dafür hat der Sensor bei der höchsten Konzentration von ungefähr 250 ppb eine um den Faktor vier höhere Sensorantwort im Vergleich zur Ausgangsprobe.

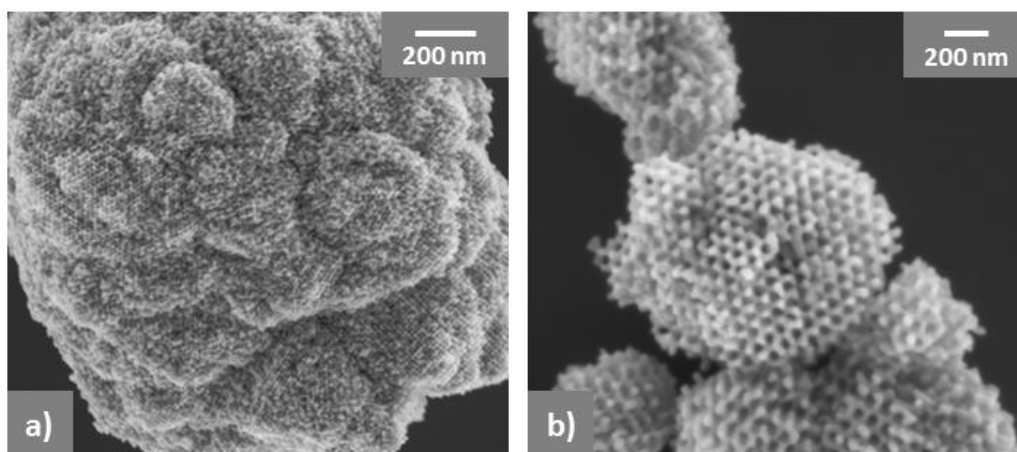


Abbildung 4.29 REM-Aufnahmen der Proben KIT-6-In₂O₃-C-M_600 °C a) und KIT-6-In₂O₃-O-M_600 °C b), nachdem sie bei einer Temperatur von 600 °C für vier Stunden getempert wurden.

Der Sensor mit der Schicht aus großen In₂O₃-Partikeln zeigt neben der angesprochenen Verringerung des Grundwiderstands außerdem eine, um etwa den Faktor zwei, verminderte Response. Wie schon zuvor ist auch bei diesem Sensor erst ein Signal ab einer Konzentration von etwa 150 ppb zu erkennen.

Diese Unterschiede im Sensorverhalten lassen sich durch Veränderungen im Porensystem der Struktur erklären, welche durch die thermische Behandlung des mesoporösen Materials vor der Präparation der Sensorschicht verursacht wurden.

Wie in Kapitel 4.7.2 gezeigt wird, besitzt das trimodale Indiumoxid (KIT-6- In_2O_3 -O-M), welches hier als sensitive Schicht verwendet wird, eine thermisch instabilere Porenstruktur im Vergleich zum bimodalen KIT-6- In_2O_3 -C-M. In Abbildung 4.19 ist zu erkennen, dass die Poren mit einem Durchmesser von 4 nm beziehungsweise 5 nm nach einer thermischen Behandlung bei 600 °C nahezu vollständig zerstört sind.

Dieser Verlust der Porenstruktur wird durch Sinterprozesse verursacht. Diese sorgen dafür, dass die kleinen, in der Struktur vorhandenen Mikrostäbe verschwinden. Ein Vergleich der REM-Aufnahmen von Abbildung 4.20 (oben, rechts) mit einer REM-Aufnahme der gleichen Ausgangsprobe, nach einer thermischen Behandlung bei 600 °C für vier Stunden (Abbildung 4.29 b), zeigt, dass die Porenstruktur nach der Temperbehandlung noch existiert, aber längst nicht mehr ein so hochgeordnetes Porensystem aufweist, wie es noch bei der Ausgangsprobe der Fall war. Außerdem machen die Porenwände nach der Temperbehandlung einen dickeren Eindruck.

Der Grund, weshalb der Sensor mit dem einstmals trimodalen KIT-6- In_2O_3 -O-M_600 °C Material an Sensitivität verliert, kann wie folgt beantwortet werden.

Da die Partikeldurchmesser für beide Proben konstant geblieben sind und die geringste Konzentration immer noch ausreichend sein sollte, um das Porensystem der Probe KIT-6- In_2O_3 -O-M_600 °C mit kleinem Durchmesser der Partikel komplett zu durchdringen, ist anzunehmen, dass der Verlust der Sensitivität mit den Veränderungen der Porenstruktur zusammenhängt.

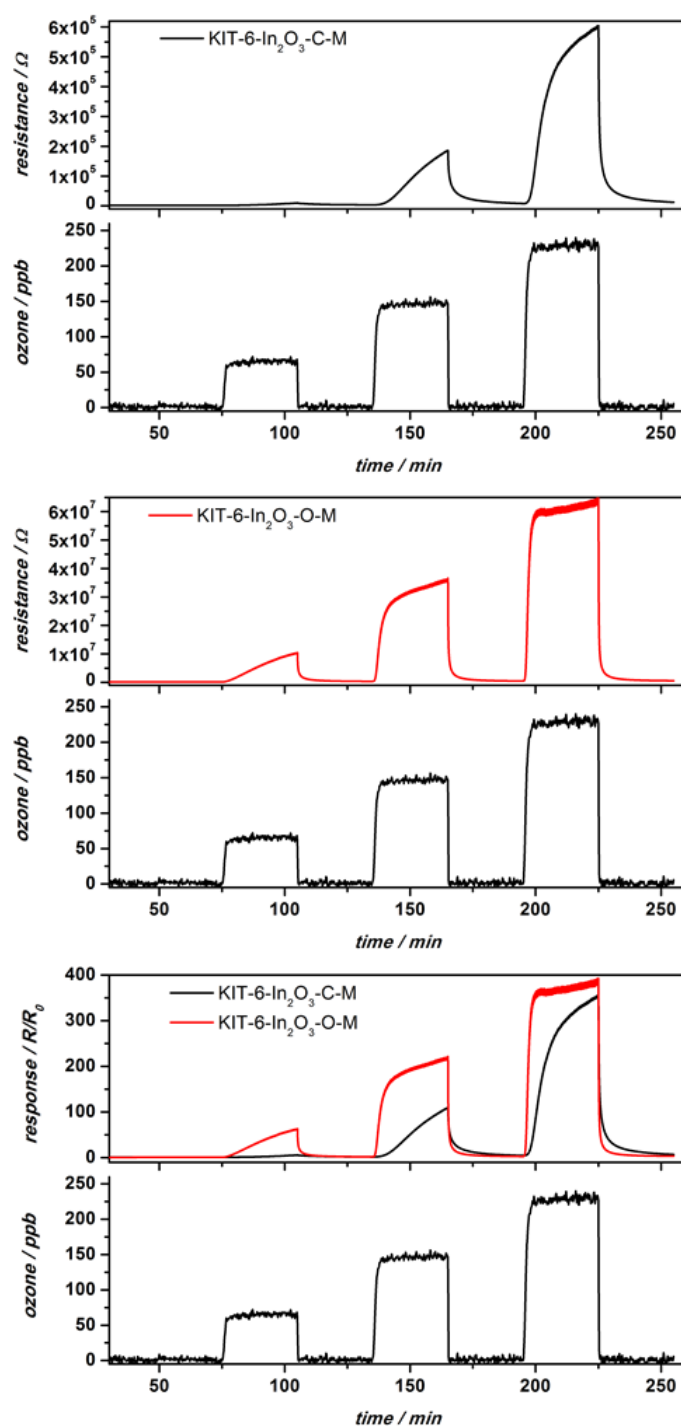


Abbildung 4.30

Ergebnisse der Sensormessungen der sensitiven Schichten aus unterschiedlichen Porenstrukturen (KIT-6-In₂O₃-C-M und KIT-6-In₂O₃-O-M). Gezeigt ist der Verlauf des Widerstands der jeweiligen Sensoren in Abhängigkeit verschiedener Ozonkonzentrationen (oben und mitte) sowie die zugehörigen Sensorantworten (unten).

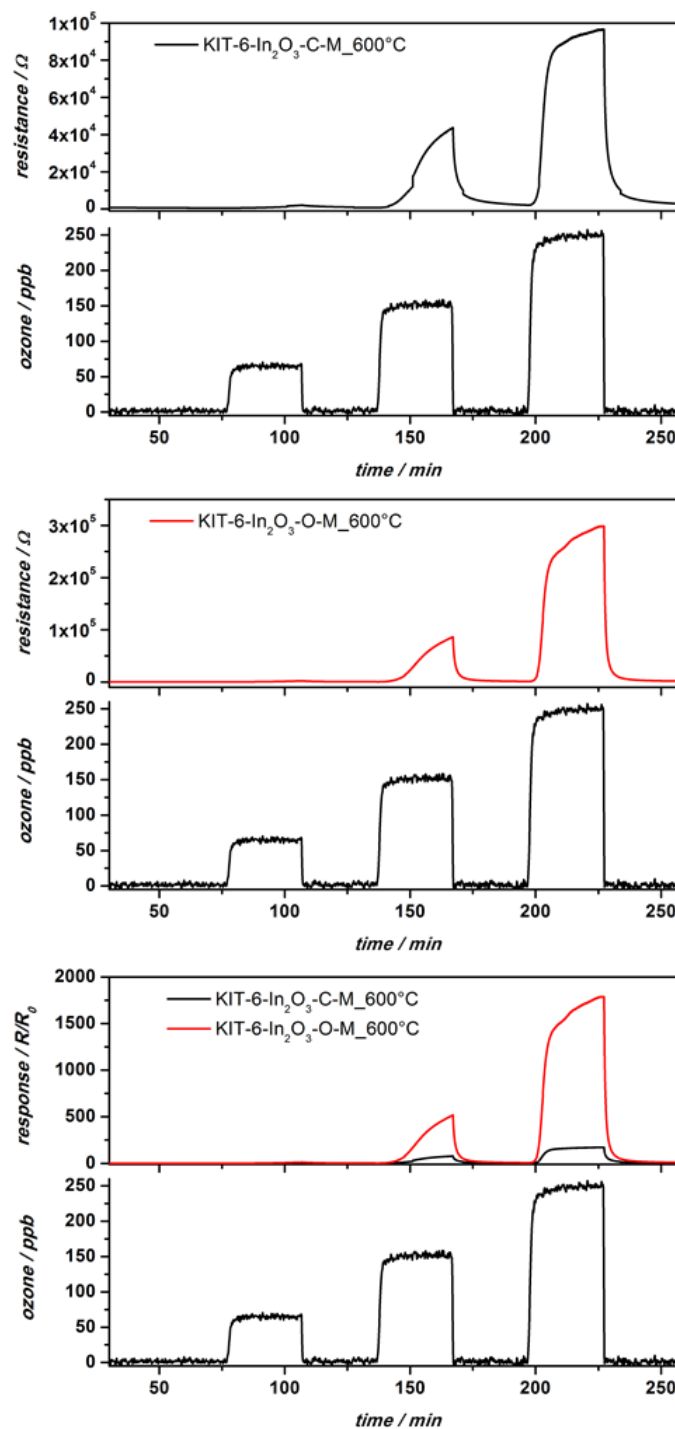


Abbildung 4.31

Ergebnisse der Sensormessungen der bei 600 °C getemperten sensitiven Schichten aus unterschiedlichen Porenstrukturen (KIT-6-In₂O₃-C-M_600 °C und KIT-6-In₂O₃-O-M_600 °C). Der Verlauf des Widerstands der jeweiligen Sensoren in Abhängigkeit verschiedener Ozonkonzentrationen (oben und mitte) sowie die zugehörigen Sensorantworten (unten).

Aus der Literatur [87] ist bekannt, dass die Eindringtiefe des UV-Lichts in das Indiumoxid nur wenige Nanometer beträgt. Deshalb ist zu vermuten, dass aufgrund des gewachsenen Durchmessers der Mesostäbe keine vollständige Photo-Reduktion der In_2O_3 -Porenstruktur mehr möglich ist. In der Mitte der Indiumoxidstäbe befindet sich ein Bereich, den das UV-Licht nicht erreicht und der als Elektronenreservoir dient. Bis zu einer bestimmten Konzentration an Ozon können aus diesem Reservoir die durch das Testgas gebundenen Ladungsträger nachgeliefert werden. Daher ist für die sensitive Schicht, die einer thermischen Behandlung bei 600 °C ausgesetzt war, bei einer Konzentration von etwa 60 ppb kein Signal mehr messbar.

Die Verminderung des Grundwiderstands von vorher etwa 150 k Ω auf jetzt ungefähr 170 Ω (Faktor 1000) und der Anstieg in der Sensorantwort können ebenfalls durch die strukturellen Veränderungen begründet werden. Wie schon der Vergleich des Grundwiderstands für die großen und kleinen Partikel zeigt, spielen hier die Korn-Korn-Grenzen eine wesentliche Rolle. Durch die Sinterprozesse während der thermischen Behandlung und dem damit verbundenen Verlust des zu Beginn vorhandenen trimodalen Porensystems, wird das Netzwerk an der interpartikulären Grenzflächen vermutlich homogener, das Porensystem für den Ladungstransport effektiver und somit die Leitfähigkeit jedes einzelnen Partikels durch das Vorhandensein der dickeren Mesostäbe erhöht.

Die gestiegene Sensorreaktion ist Ursache der zunehmenden Wandstärke. Ab einer gewissen Konzentration ist das Elektronenreservoir in der Mitte der Metalloxid-Porenwand aufgebraucht und die komplette Struktur wird oxidiert. Durch den zuvor geringeren Grundwiderstand wird der messbare Effekt zusätzlich intensiviert, was zu einer Response von fast 2000 führt.

Ergebnisse der Sensormessungen mit einer sensitiven Schicht, die vor der Präparation bei 575 °C und anschließend bei 700 °C getempert wurde, bestätigen die oben gewonnen Erkenntnisse (Abbildung 4.32). Aufgrund der Vorbehandlung wird das intrapartikuläre Porensystem der kleinen Partikel nahezu vollständig zerstört (siehe Abbildung 4.20, unten rechts). Folge hiervon

ist ein erneuter Verlust an Sensitivität. Dies wird sowohl durch den Verlauf und die Änderung des Widerstands, als auch die Absolutwerte der Response deutlich. Für die geringsten Konzentration von etwa 60 ppb ist, wie schon bei der 600 °C-Probe, kein Signal mehr erkennbar. Zusätzlich sind eine verminderte Sensorantwort und ein deutlich verändertes Sensorsignal für ein Gasangebot von etwa 150 ppb zu beobachten.

Dies deutet darauf hin, dass der Durchmesser der Porenwände des Metalloxids durch die thermische Behandlung bei einer höheren Temperatur erneut angewachsen ist. Hierfür spricht auch ein Vergleich der REM-Aufnahmen der Ausgangsprobe (Abbildung 4.20, oben rechts), der 600 °C-Probe (Abbildung 4.29 b) und der hier diskutierten Probe (Abbildung 4.20, unten rechts). Der Grundwiderstand der Sensorschicht liegt in der gleichen Größenordnung wie für Probe KIT-6-In₂O₃-O-M_600 °C.

In Kapitel 4.7.2 konnte gezeigt werden, dass Probe KIT-6-In₂O₃-C-M (große Partikel) eine höhere thermische Stabilität aufweist als die vorher diskutierte Probe KIT-6-In₂O₃-O-M. Sowohl die Porendurchmesserverteilung (siehe Anhang) als auch REM-Aufnahmen (Abbildung 4.20, unten links) der sensitiven Schicht nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C bestätigen, dass noch Bereiche geordnet-poröser Struktur in den In₂O₃-Partikeln vorhanden sind. Ein Vergleich der Sensordaten der verwendeten Materialien zeigt geringere Unterschiede für die Sensitivität der Halbleiterschicht im Vergleich zur Probe KIT-6-In₂O₃-O-M. Diese sind sowohl auf die thermisch stabilere Porenstruktur als auch die unterschiedliche Partikelgröße zurückzuführen. Die beobachteten Veränderungen der Sensoreigenschaften für die sensitive Schicht der thermisch instabilen kleineren Metalloxidpartikel lassen darauf schließen, dass in diesem Fall das vorhandene Porensystem einen großen Einfluss auf das gemessene Sensorsignal hat. Bei den sensitiven Schichten der großen Partikeln sind die beobachteten Veränderungen weniger ausgeprägt. Dies liegt sowohl am thermisch stabileren Porensystem, als auch am größeren Partikeldurchmesser und der damit verbundenen geringeren Eindringtiefe des angebotenen Ozons.

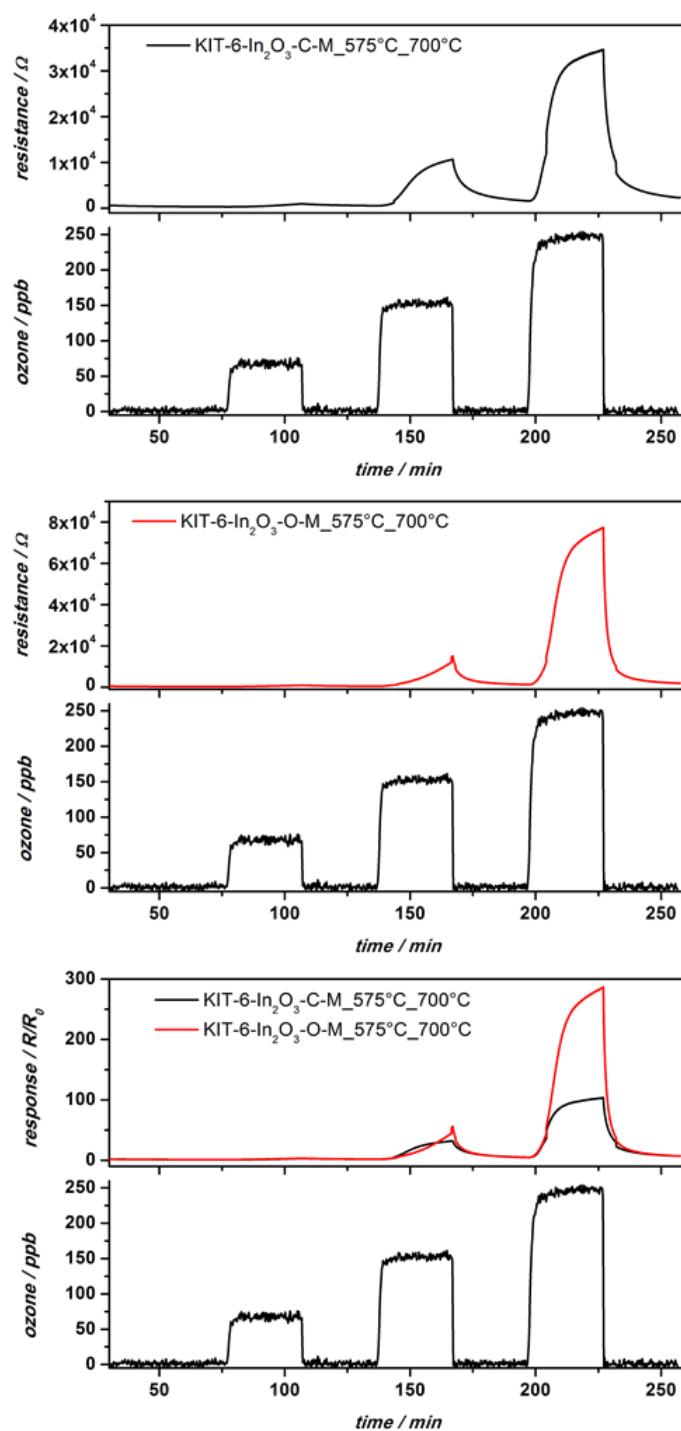


Abbildung 4.32

Ergebnisse der Sensormessungen der bei 575 °C und 700 °C getemperten sensitiven Schichten (KIT-6-In₂O₃-C-M_575 °C_700 °C und KIT-6-In₂O₃-O-M_575 °C_700 °C). Gezeigt ist der Verlauf des Widerstands der jeweiligen Sensoren in Abhängigkeit verschiedener Ozonkonzentrationen (oben und mitte) sowie die zugehörigen Sensorantworten (unten).

4.8.2 Geordnet-poröses SnO_2 als Sensormaterial

In diesem Kapitel werden Ergebnisse von Sensormessungen gezeigt und diskutiert, die an zwei SnO_2 -Sensorschichten mit verschiedenen Porensystemen durchgeführt wurden. Es wurden jeweils drei Sensoren hergestellt, deren Schichten vorab unterschiedliche thermische Behandlungen erfahren haben. Als Testgase wurden Kohlenmonoxid (CO) und Methan (CH_4) verwendet. Für die Messungen mit CO wurden die Sensoren bei einer Temperatur von $\sim 350^\circ\text{C}$ (Heizspannung 4V) betrieben, bei Methan lag die Temperatur bei etwa 400°C (Heizspannung 4,5V).

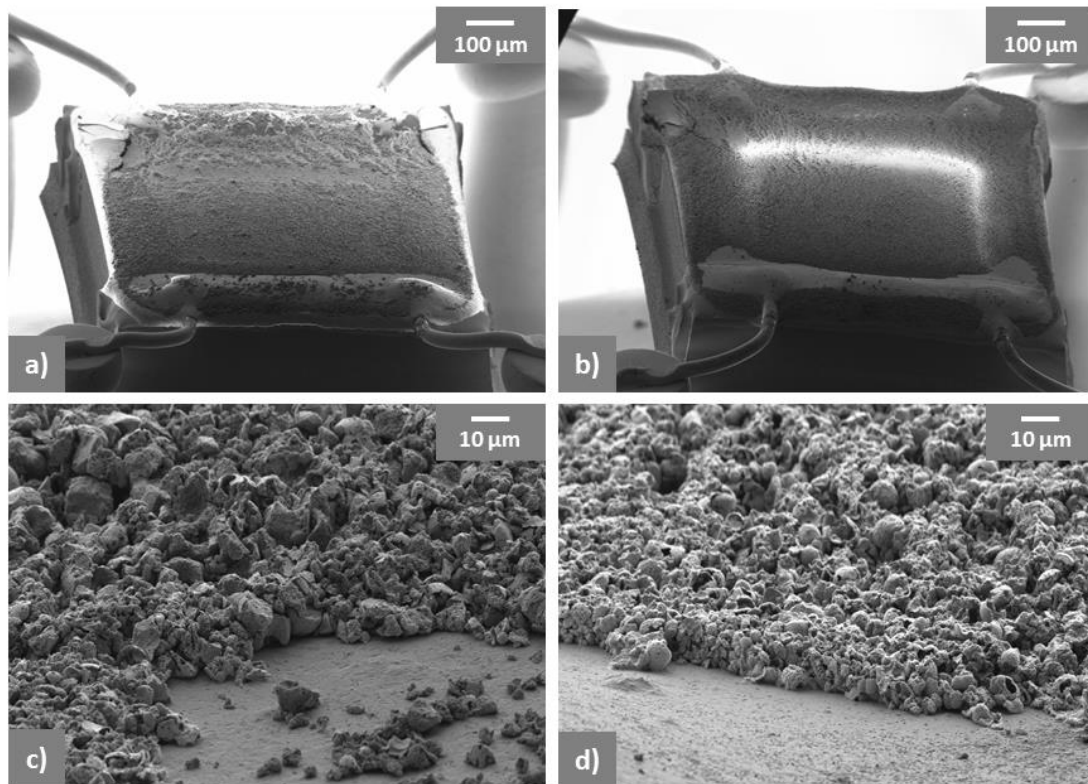


Abbildung 4.33 REM-Aufnahmen der SnO_2 -Schichten abgeformt aus unterschiedlichen Silica-Matrices (KIT-6-80 (a und c); KIT-6-140 (b und d)). Zu sehen ist eine Übersichtsaufnahme des jeweiligen Sensorsubstrats (a und b) und eine Vergrößerung der sensitiven Schicht.

In Abbildung 4.33 sind REM-Aufnahmen der beiden Sensoren gezeigt. In den Übersichtsaufnahmen a) und b) ist zu erkennen, dass für beide Materialien eine homogene Schicht durch *drop-coating*-Verfahren aufgebracht werden konnte. Die Vergrößerungen c) und d) zeigen, dass die Zinn(IV)-oxid-Schichten aus Partikeln verschiedenartiger Morphologie mit ungleichen Partikeldurchmessern bestehen. Dies stellt einen deutlichen Unterschied im Vergleich zu den im vorherigen Kapitel 4.8.1 untersuchten In_2O_3 -Schichten dar. Dennoch besitzen auch die SnO_2 -Partikel eine geordnet-poröse Porenstruktur (Kapitel 4.6).

Die Sensormessungen der beiden Ausgangsmaterialien mit CO als Testgas sind in Abbildung 4.34 dargestellt. Der Grundwiderstand unterscheidet sich um mehr als eine Größenordnung und liegt für die Probe KIT-6-140- SnO_2 -O-M bei etwa 30 k Ω . Für die Probe KIT-6-80- SnO_2 -O-M wurde ein Grundwiderstand im Bereich von 800 k Ω gemessen. Beide Sensoren zeigen ein deutliches Signal bei der niedrigsten Gaskonzentration von 20 ppm. Im Gegensatz zu den vorher diskutierten Messungen mit Indiumoxid ist bei diesen beiden Sensoren ein weniger deutlicher Unterschied für die Sensitivität oder den Verlauf der Widerstandskurven messbar. Ein Grund hierfür könnte entweder die unterschiedliche Reaktivität der Testgase oder die Zusammensetzung der sensitiven Schicht sein. Obwohl bei den SnO_2 -Sensoren die Partikel keine definierte Morphologie aufweisen, ist der Unterschied zwischen den beiden Sensoren im Vergleich zu den In_2O_3 -Sensoren als eher gering einzustufen. Bei den In_2O_3 -Sensoren haben sich die Partikel sowohl im Durchmesser als auch im intrapartikulären Porensystem deutlich unterscheiden.

In Abbildung 4.35 sind die Messergebnisse für Methan als Testgas aufgezeigt. Die Messungen wurden im Anschluss an die Sensormessungen mit CO an exakt denselben Sensoren durchgeführt. Vor dem ersten Gasangebot wurden die Sensoren für eine Stunde bei 400 °C im synthetischen Luftstrom betrieben. Dass eine solche „Reset-Prozedur“ sinnvoll und notwendig ist, wurde dadurch ersichtlich, dass die Grundwiderstände der Sensoren anschließend im selben Bereich lagen wie auch zu Beginn der Messung mit Kohlenmonoxid.

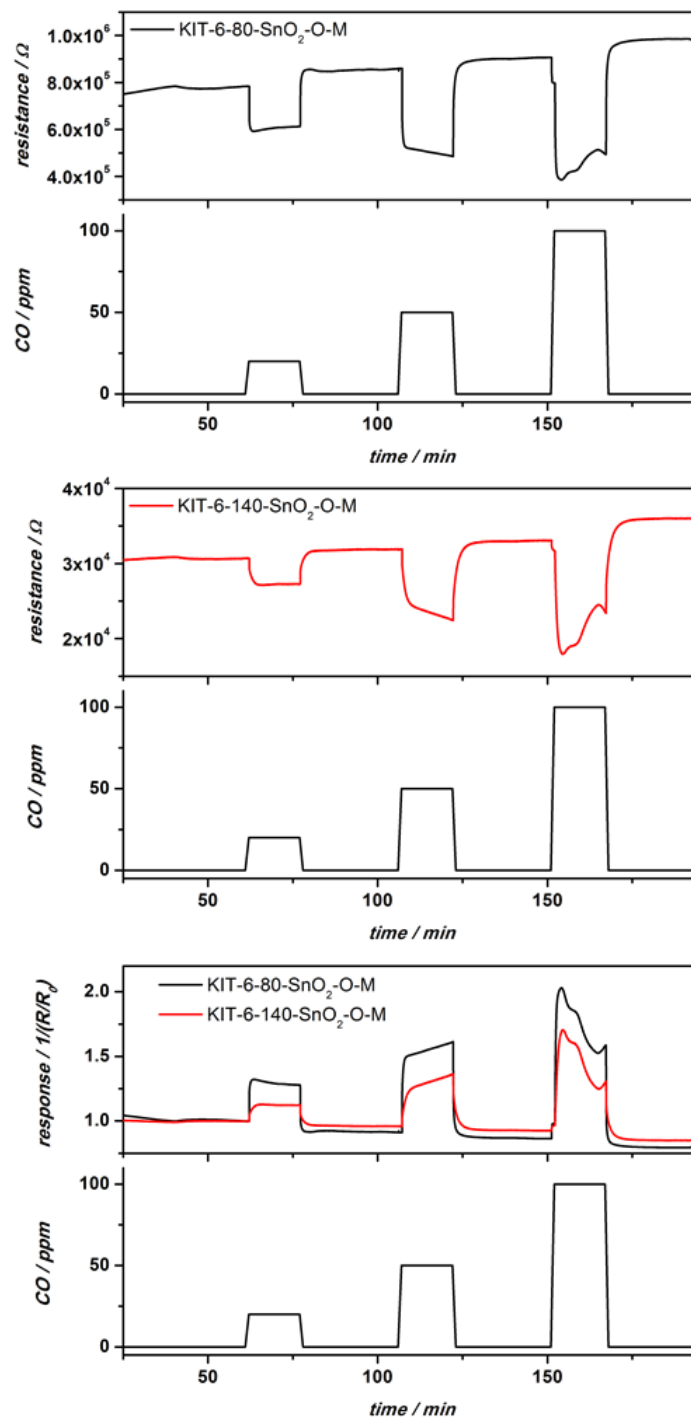


Abbildung 4.34

Ergebnisse der Sensormessungen der sensitiven Schichten mit verschiedenen Porensystemen (KIT-6-80-SnO₂-O-M und KIT-6-140-SnO₂-O-M) und CO als Testgas. Gezeigt ist der Verlauf des Widerstands des jeweiligen Sensors in Abhängigkeit verschiedener CO-Konzentrationen (oben und mitte) sowie die zugehörigen Sensorantworten (unten).

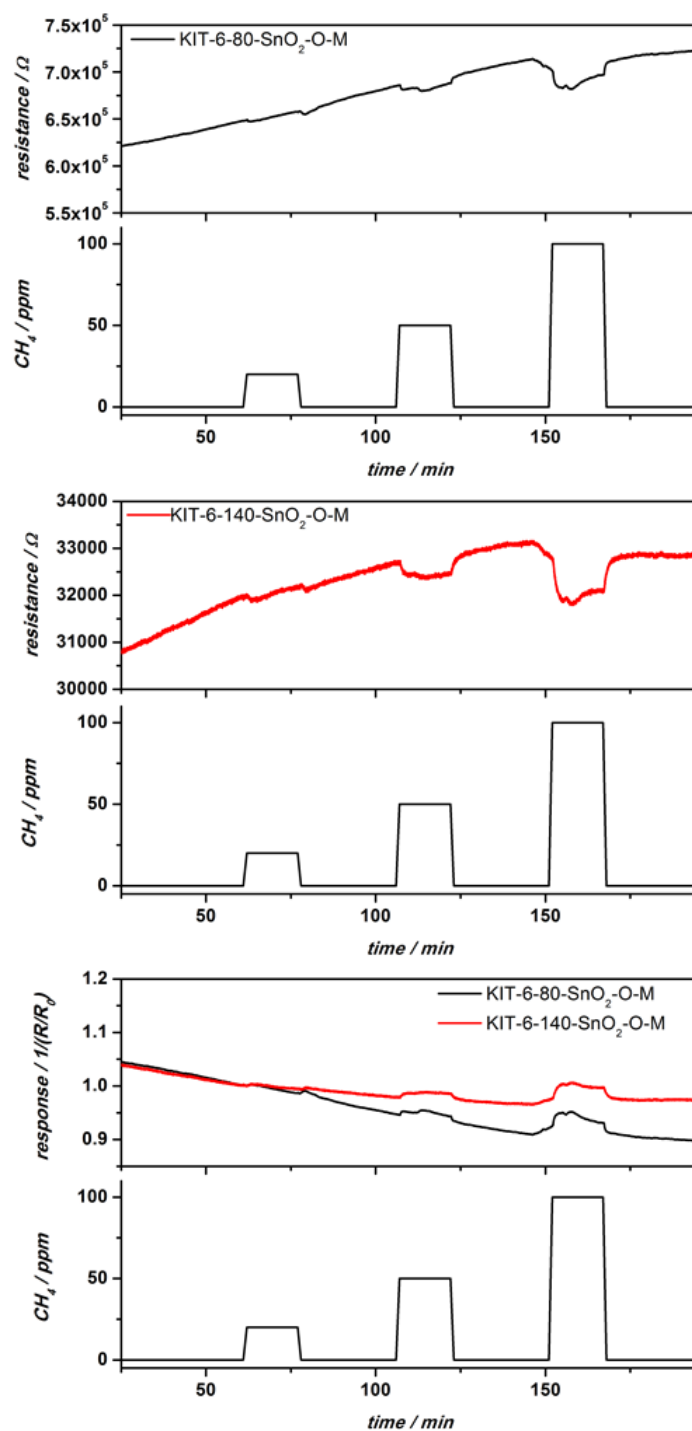


Abbildung 4.35

Ergebnisse der Sensormessungen der sensitiven Schichten mit verschiedenen Porensystemen (KIT-6-80-SnO₂-O-M und KIT-6-140-SnO₂-O-M) und CH₄ als Testgas. Gezeigt ist der Verlauf des Widerstands des jeweiligen Sensors in Abhängigkeit verschiedener CH₄-Konzentrationen (oben und mitte) sowie die zugehörigen Sensorantworten (unten).

Die Antwort der Sensoren auf die unterschiedlichen Konzentrationen von Methan fiel eher gering aus. Dies spiegelte sich auch in einer geringen Änderung der Response, selbst bei Konzentrationen von 100 ppm, wieder.

Die Messergebnisse der Sensoren, deren sensitive Halbleiterschichten vor der Messung einer vierstündigen thermischen Behandlung bei 600 °C beziehungsweise 700 °C unterzogen wurden, zeigten eine ähnliche Entwicklung (siehe Anhang). Auch hier war für Kohlenmonoxid das deutlich ausgeprägtere Sensorsignal zu beobachten. Ein Einfluss auf die Sensitivität oder den Verlauf des Widerstands in Abhängigkeit der Vorbehandlungstemperatur war bei den SnO₂-Sensoren nicht in dem Maß zu finden, wie bei den In₂O₃-Sensoren.

Die Konzentrationen für Kohlenmonoxid (CO) von 20 ppm, 50 ppm und 100 ppm wurden gewählt, um den Sensor auf seine Sensitivität im Bereich des Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW) von 30 ppm zu testen.

Um eine Vergleichbarkeit der Sensorantworten zu gewährleisten, wurde für Methan (CH₄) der gleiche Konzentrationsbereich gewählt. Obwohl CH₄ im Vergleich zu CO deutlich weniger reaktiv ist, konnte selbst bei diesen geringen Konzentrationen eine Reaktion des Sensors beobachtet werden.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Thema der thermischen Stabilität von geordnet-porösen Metalloxiden (In_2O_3 und SnO_2) und deren Einsatz als sensitive Schicht in Halbleiter-Gassensoren.

Zuerst wurden poröse Silica-Materialien hergestellt, die regelmäßige Poren sowohl unterschiedlicher Geometrie (KIT-6 und SBA-15) als auch unterschiedlichen Durchmessers besaßen. Durch das sogenannte *nanocasting*-Verfahren wurden mit Hilfe dieser Silica-Materialien geordnet-poröse Metalloxide (In_2O_3 und SnO_2) mit ebenfalls unterschiedlichen Porensystemen synthetisiert. Die Variation in den Porensystemen im Falle des In_2O_3 kam durch eine unterschiedlich genaue Abformung der Templat-Struktur des Silica-Materials zustande. Dabei spielte zum einen die Art der Umsetzung (geschlossener oder offener Reaktor) und zum anderen die Imprägnierungsmethode (Schmelzimprägnierung oder die sogenannte *incipient wetness* Methode) eine wichtige Rolle.

Als Vorversuch zu den thermischen Behandlungen der mesoporösen Metalloxide wurden Untersuchungen zum Diffusionsverhalten von Gasen in porösen Komposit-Monolithen aus Silica und Zinn(IV)-oxid durchgeführt. Ein im Rahmen dieser Arbeit konstruierter Probenhalter ermöglichte zeitaufgelöste Messungen der Widerstandsänderung entlang der Diffusionsrichtung solcher Monolithe für ein angebotenes Testgas in Abhängigkeit des vorliegenden Porensystems. Durch eine unterschiedliche Anzahl an Imprägnierungszyklen kann die Menge an SnO_2 in den Poren der Silica-Monolithe gesteuert werden. Sowohl die BET-Oberfläche als auch das Porenvolumen der verschiedenen Komposit-Monolithe machen deutlich, dass mit steigender Anzahl an Imprägnierungszyklen eine größere Menge Oxidmaterial in den Poren vorhanden ist. Somit ist eine Möglichkeit zur Beeinflussung der vorhandenen Porenstruktur gegeben. Diese Messergebnisse haben gezeigt, dass das

intrapartikuläre Porensystem einen großen Einfluss auf die Diffusionsvorgänge in porösen Materialien haben kann

Eine weniger wohlgeordnete Porenstruktur verlangsamt also die darin ablaufenden Diffusionsvorgänge.

An den In_2O_3 -Materialien wurden anschließend Untersuchungen bezüglich ihrer thermischen Stabilität durchgeführt. Hierzu wurden die porösen Metalloxide einem definierten Temperaturprogramm ausgesetzt und die Veränderungen der Porendurchmesserverteilung sowie des $\text{PV}^{0-16\text{nm}}$ -Wertes untersucht. Die Porendurchmesserverteilung gibt Auskunft über die Durchmesser der Poren, die in der porösen Struktur enthalten sind. Der $\text{PV}^{0-16\text{nm}}$ -Wert beschreibt das Porenvolumen, der Poren mit einem Durchmesser von maximal 16 nm. Ein Vergleich der Ergebnisse für Materialien mit unterschiedlichem Porensystem zeigte, dass die thermische Stabilität mit steigender Anzahl unterschiedlicher Porenmodi abnimmt. Die thermisch instabilste Probe war diejenige mit einem trimodalen Porensystem. Hier war nach einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur von 600 °C für eine Dauer von vier Stunden lediglich noch ein Porenvolumen ($\text{PV}^{0-16\text{nm}}$) von 65% im Vergleich zur Ausgangsprobe existent. Nach der Behandlung bei 700 °C lag der prozentuale Anteil des noch vorhandenen $\text{PV}^{0-16\text{nm}}$ -Wertes bei 30%. Im Vergleich dazu zeigten getemperte Proben mit einem monomodalen Porensystem eine weitaus höhere thermische Stabilität. Hier konnte selbst nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C noch ein $\text{PV}^{0-16\text{nm}}$ -Wert gemessen werden, der bei über 90% im Vergleich zum Ausgangswert lag.

Für das geordnet-poröse SnO_2 wurde ein vergleichbares Verhalten zum Indiumoxid hinsichtlich der thermischen Stabilität beobachtet. Der Vergleich einer Probe mit monomodalem Porensystem und einer Probe mit bimodalem Porensystem machte deutlich, dass auch hier die thermisch stabilere Probe diejenige mit der geringeren Anzahl an verschiedenen Porenmodi war.

Die Gründe für den Verlust der geordnet-porösen Struktur waren offenbar thermisch aktivierte Sinterprozesse, die in Abhängigkeit der vorhandenen Porenstruktur unterschiedlich abliefen.

Abschließend wurden die verschiedenen Materialien hinsichtlich ihrer gassensorischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden sie durch *drop-coating* auf kommerziell erhältliche Sensorsubstrate aufgebracht.

Die In_2O_3 -Proben wurden nach einer thermischen Einlaufphase ausschließlich durch blaues Licht angeregt und somit bei Raumtemperatur betrieben. Vermutlich konnte aufgrund der unterschiedlichen Partikelgröße der Ausgangsmaterialien ein deutlicher Unterschied für den Grundwiderstand gemessen werden. Ein Vergleich von sensitiven Schichten, die vor den Sensormessungen unterschiedlichen thermischen Behandlungen ausgesetzt waren, zeigte auch eine Abhängigkeit der Sensorreaktion von der intrapartikulären Porenstruktur. Für die thermisch stabileren In_2O_3 -Materialien wurde kein großer Unterschied im Verhalten der verschiedenen Sensoren festgestellt. Dahingegen zeigten Sensoren mit sensitiven Schichten aus dem thermisch weniger stabilen Indiumoxid deutliche Unterschiede sowohl in der Sensitivität als auch in der Response.

Für die Sensoren mit einer sensitiven Schicht aus geordnet-porösem Zinn(IV)-oxid wurden Messungen mit Kohlenmonoxid sowie Methan als Testgas durchgeführt. Alle Sensoren, unabhängig von einer eventuellen thermischen Vorbehandlung, zeigten ein deutlicheres Signal, wenn Kohlenmonoxid als Testgas angeboten wurde. Auch für SnO_2 offenbarten die thermisch stabileren Proben ein stabileres Sensorsignal.

Als Resümee lässt sich festhalten, dass sowohl die thermische Stabilität geordnet-poröser Metalloxide als auch die Sensitivität und Response einer Halbleiterschicht mit dem im Material enthaltenen Porensystem zusammenhängt.

6 Ausblick

Die durch die Experimente dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse führen zu weiteren Fragestellungen.

So wäre beispielsweise von Interesse, ob die Gesetzmäßigkeiten bezüglich der thermischen Stabilität, die in dieser Arbeit für Indiumoxid und Zinn(IV)-oxid berichtet wurden, auch für andere Metalloxide gültig sind. In einem ersten Schritt müsste dafür allerdings getestet werden, ob sich die Synthesemethode zur Herstellung geordnet-poröser Indiumoxide mit multimodalem Porensystem auch auf andere Metalloxide übertragen lässt.

Weiterhin wäre von Interesse, ob sich diese geordnet-porösen Metalloxide für die Verwendung als sensitive Schichten in Halbleiter-Gassensoren eignen. Falls dies der Fall ist, sollte außerdem untersucht werden, ob auch hier ein Unterschied der Reaktion der Sensoren abhängig vom vorliegenden Porensystem beobachtet werden kann.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können außerdem dazu genutzt werden, um die Sensoren hinsichtlich ihrer Sensitivität und Selektivität zu verbessern. Es wäre auch denkbar, die Synthese der porösen Materialien dahingehend zu beeinflussen, dass zusätzlich zur Verbesserung der thermischen Stabilität der Porensysteme auch ein Einsatz als Filterschicht möglich ist.

Großes Potential bieten sicherlich die zeitaufgelösten gassensorischen Messungen der porösen Monolithe. Hier sollte zunächst die Prämisse darauf liegen, reine Metalloxid-Monolithe zu synthetisieren, die eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen, um entsprechende Messungen durchführen zu können. Außerdem wäre es interessant poröse Metalloxid-Monolithe zu charakterisieren, die ein geordnetes, multimodales Porensystem aufweisen. Hier wurden schon erste erfolgreiche Synthesen zur Herstellung solcher Monolithe durchgeführt. Auch der verwendete Messaufbau bietet Möglichkeiten der Optimierung. Im Speziellen könnten hier Variationen in der

Gasführung vollzogen sowie die Kontaktierung der Monolith-Segmente weiterentwickelt werden.

Interessant wäre auch ein Vergleich der experimentell bestimmten Ergebnisse mit Simulationen der Diffusionsvorgänge in einem vergleichbaren Porensystem.

Anhang

Herleitung der Ladungsträgerdichte an der Oberfläche eines n-Halbleiters

Die potentielle Energie der Ladungsträger $V(x)$ kann über die Poisson-Gleichung mit Hilfe der Ladungsträgerdicht $\rho(x)$ bestimmt werden. Die im Folgenden beschriebene Herleitung ist aus verschiedenen Literaturquellen zusammengetragen. [85,124] Die Poisson-Gleichung führt zur folgenden Ausgangsformel, dargestellt in Gleichung (A. 1):

$$-\frac{d^2V(x)}{dx^2} \equiv \frac{dE}{dx} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon_s} = \frac{q}{\varepsilon_s} [N_D^+(x) + n(x)] \quad (\text{A. 1})$$

In Gleichung (A. 1) steht $N_D^+(x)$ für die Dichte der ionisierten Donatoren und $n(x)$ beschreibt die Anzahl der Leitungselektronen in einer bestimmten Schichttiefe. Unter der Annahme einer kompletten Ionisierung aller Donatorniveaus und einem daraus resultierenden plötzlichen Übergang an der Halbleitergrenzfläche lässt sich Gleichung (A. 1) vereinfacht darstellen:

$$-\frac{d^2V(x)}{dx^2} \approx \frac{q}{\varepsilon_s} N_d \quad \text{für} \quad 0 < x \leq w \quad (1)$$

$$-\frac{d^2V(x)}{dx^2} \approx 0 \quad \text{für} \quad w < x \quad (2) \quad (\text{A. 2})$$

w steht in diesem Fall für die Eindringtiefe der Verarmungsrandschicht in das verwendete Halbleitermaterial. Die Ladungsträgerdichte an der Oberfläche kann wie folgt berechnet werden:

$$Q_{sc} = -qN_D w \quad (\text{A. 3})$$

Ausgehend von Gleichung (A. 3) und den beiden im Folgenden aufgeführten Randbedingungen an der Stelle $x = w$

$$V(x) = \frac{dV(x)}{dx} = 0 \quad (\text{A. 4})$$

lässt sich das zugehörige elektrische Feld durch Integration von Gleichung (A. 2) (1) berechnen.

$$E(x) = \frac{q}{\varepsilon_s} N_d x - E_M$$
$$E(x) = \frac{q}{\varepsilon_s} N_d (x - w) \quad \text{für} \quad 0 < x \leq w \quad (\text{A. 5})$$

In Gleichung (A. 5) gibt E_M das maximale elektrische Feld am Punkt ($x = 0$) an. Die Feldstärke beträgt hier:

$$|E_M| = \frac{qN_D w}{\varepsilon_s} \quad (\text{A. 6})$$

Eine weitere Integration von Gleichung (A. 5) führt sowohl zur Formel für das tiefenabhängige Energiepotential der Ladungsträger als auch das sogenannte „built-in potential“ V_{bi} . [124] Dieser Wert bezeichnet die Potentialdifferenz

bezogen auf die Halbleitergrenzfläche, nachdem sich das System im Gleichgewicht befindet.

$$V(x) = \frac{qN_d}{\varepsilon_s} \left(\frac{x^2}{2} - wx \right) + V_{bi} \quad (1)$$

$$V(x) = \frac{qN_d}{2\varepsilon_s} \left(x^2 - 2wx + \frac{V_{bi}2\varepsilon_s}{qN_d} \right) \quad (2)$$

$$V(x) = \frac{qN_d}{2\varepsilon_s} (x - w)^2 \quad (3) \quad (\text{A. 7})$$

Mit Hilfe von Gleichung (A. 7) (2) + (3) kann die Tiefe, der an der Halbleiteroberfläche vorhandenen Verarmungsrandschicht in Abhängigkeit der vorliegenden Potentialbarriere V_{bi} , wie folgt beschrieben werden:

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s V_{bi}}{qN_D}} = L_D \cdot (2\beta V_{bi})^{1/2} \Rightarrow V_{bi} = \frac{(w/L_D)^2}{2\beta} \quad (\text{A. 8})$$

In Gleichung (A. 8) steht L_D für die Debye Länge und β für die inverse Temperaturspannung:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_s k_B T}{q^2 N_D}}$$

$$\beta = \frac{q}{k_B T} \quad (\text{A. 9})$$

Durch die Boltzmann-Verteilung ist es möglich die Anzahl der Leitungselektronen $[e]$ an der Halbleiteroberfläche in Abhängigkeit der vorhandenen Potentialbarriere zu beschreiben:

$$[e] = n_0 \cdot e^{\frac{-qV_{bi}}{k_B T}} \quad (\text{A. 10})$$

In Gleichung (A. 10) beschreibt n_0 die Dichte der Leitungselektronen, die mit der Dichte der Donatoren N_D in unserem beschriebenen Modell übereinstimmt. Unter Berücksichtigung von Gleichung (A. 8) kann Gleichung (A. 10) wie folgt umgeschrieben werden:

$$[e] = N_D \cdot e^{\frac{-(w/L_D)^2}{2}} = N_D \cdot e^{\frac{-m^2}{2}} \quad (\text{A. 11})$$

Hierbei steht m für die reduzierte Verarmungsrandschicht. Für diese gilt $m = w/L_D$. Unter der Annahme, dass sich an der Partikelgrenzfläche eine Doppel-Schottky Barriere ausbildet, ist die Leitfähigkeit an jeder Grenzfläche proportional zur Anzahl der Ladungsträger $[e]$. Aufgrund dieser Überlegungen kann für den Widerstand der sensitiven Halbleiterschicht angenommen werden, dass er antiproportional zur Ladungsträgerdichte an der Oberfläche ist. Damit ergibt sich nach Gleichung (A. 11) folgende Abhängigkeit von der reduzierten Verarmungsrandschicht.

$$\frac{R}{R_0} \sim e^{\frac{m^2}{2}} \quad (\text{A. 12})$$

Hierbei handelt es sich um einen normierten Widerstand R/R_0 . Gleichung (A. 12) beschreibt eindeutig den Zusammenhang zwischen dem Widerstand einer sensitiven Halbleiterschicht und der Ausprägung der reduzierten

Verarmungsrandschicht die durch chemische Oberflächenprozesse auf der Halbleiterschicht hervorgerufen wird.

Berechnung der Wandstärke der Silica-Matrices

Zur Berechnung der Wandstärke der verwendeten Silica-Matrices (KIT-6 und SBA-15) müssen die unterschiedlichen Gitterkonstanten und die Durchmesser der enthaltenen Poren bekannt sein.

Die Durchmesser der geordnet-porösen Silica-Materialien D_p können an den entsprechenden Porendurchmesserverteilungen, die mittels Stickstoff-Physisorptionsmessungen (BJH-Methode) bestimmt wurden, abgelesen werden.

Zur Berechnung der Gitterkonstanten a wird abhängig von der Geometrie des Porensystems eine der im Folgenden aufgeführten Gleichungen verwendet.

Für das hexagonale Porensystem der SBA-15 Matrix lautet die Gleichung zur Bestimmung der Gitterkonstanten [125]:

$$a = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{A. 13})$$

Die Gitterkonstante des kubischen Porensystems lässt sich mit Gleichung (A. 14) berechnen [125]:

$$a = d_{211} \cdot \sqrt{6} \quad (\text{A. 14})$$

Der Netzebenenabstand der geordnet-porösen Silicastrukturen, also der Abstand zwischen zwei Porenzentren regelmäßig angeordneter Poren, kann durch die Bragg-Gleichung ermittelt werden:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{A. 15})$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der verwendeten Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung und n die Beugungsordnung. θ gibt den Winkel an, bei dem Reflex für den entsprechenden Netzebenenabstand im SAXS auftritt.

Mit den so ermittelten Daten berechnet sich die Wandstärke th_{PW} der Porenstruktur wie folgt:

KIT-6

$$th_{PW} = \frac{a}{2} - D_P$$

SBA-15

$$th_{PW} = a - D_P \quad (\text{A. 16})$$

Stickstoff-Physisorptionsmessungen der geordnet-porösen Indiumoxide

In diesem Kapitel sind die N₂-Physisorptionsisothermen der geordnet-porösen Indiumoxide gezeigt. In Abbildung A. 1 und Abbildung A. 2 sind die Proben mit einem bimodalen Porensystem zu sehen. Diese Proben wurden in einem geschlossenen Reaktor umgesetzt und nach der Entfernung der Silica-Matrix bei den angegebenen Temperaturen für vier Stunden getempert.

Abbildung A. 3 und Abbildung A. 4 zeigen die Graphen der Proben, die im offenen Reaktor umgesetzt und anschließend ebenfalls einer vierstündigen thermischen Behandlung ausgesetzt wurden.

Die Diskussion zur thermischen Stabilität dieser Materialien findet sich in Kapitel 4.7.2.

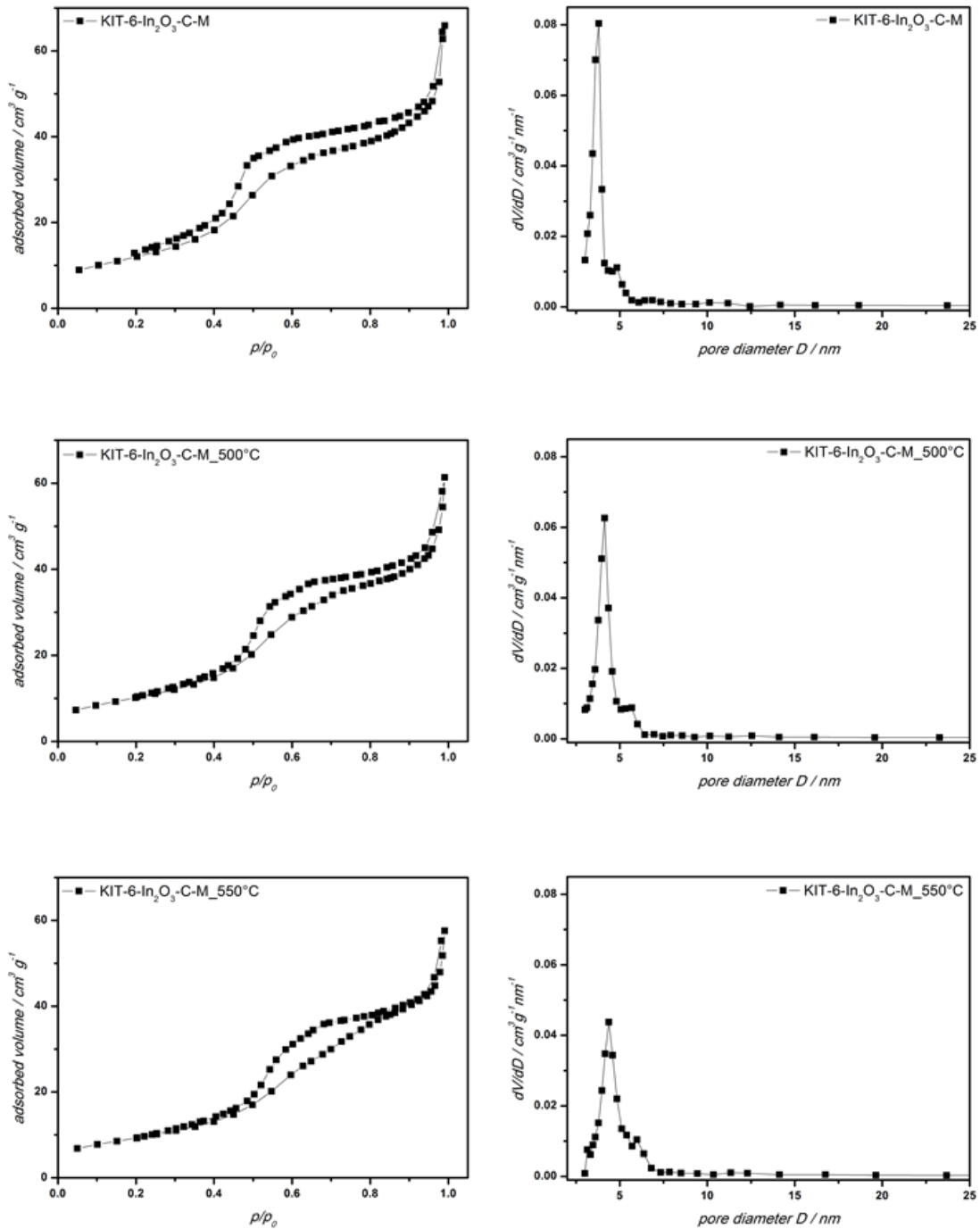


Abbildung A. 1 N_2 -Physorptionsisothermen (links) und Porendurchmesser-
verteilungen (rechts) der geordnet-porösen Indiumoxide mit
bimodalem Porensystem nach einer vierstündigen thermischen
Behandlung bei den angegebenen Temperaturen.

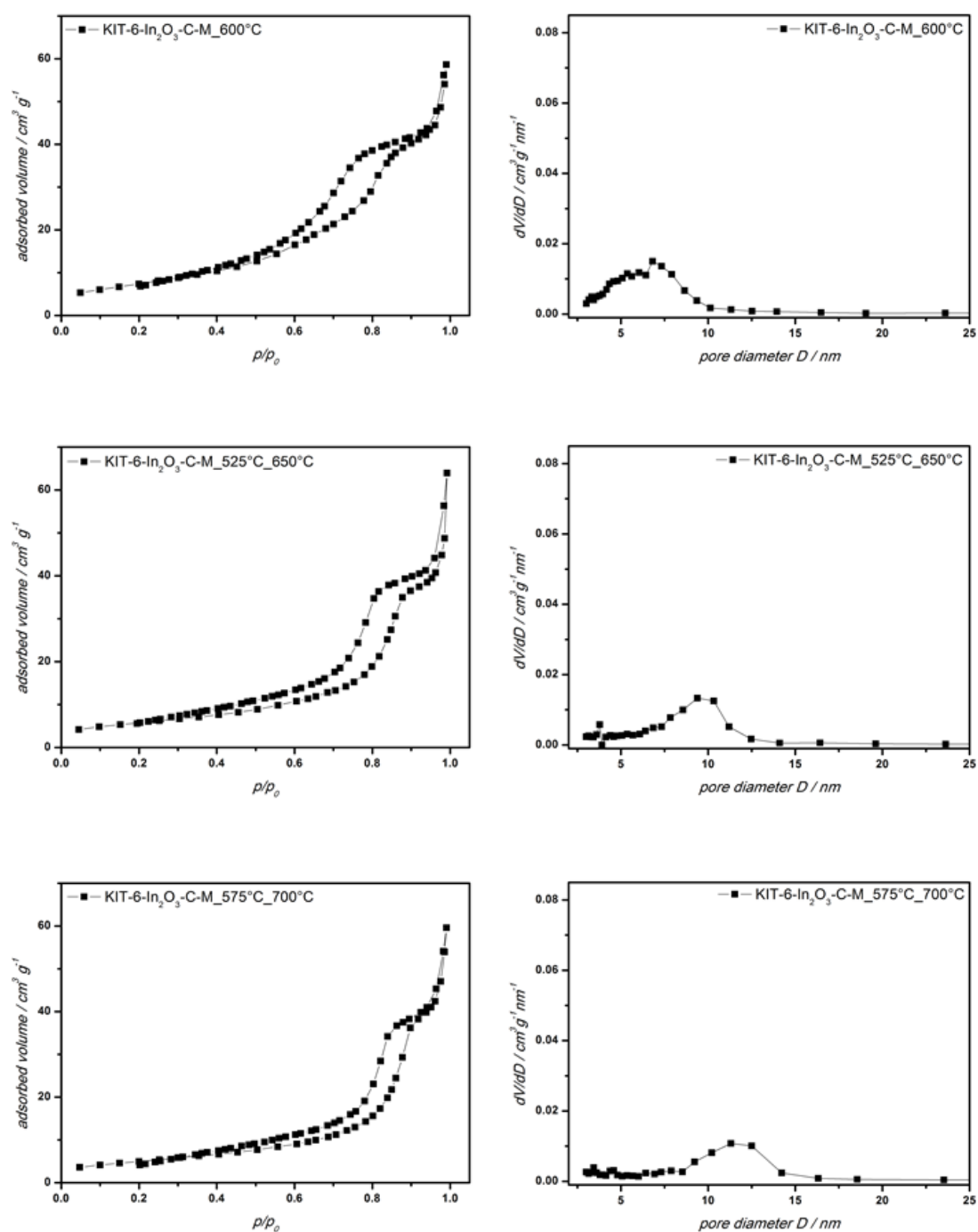


Abbildung A. 2 N_2 -Physisorptionsisothermen (links) und Porendurchmesser-
verteilung (rechts) der geordnet-porösen Indiumoxide mit
bimodalem Porensystem nach einer vierstündigen thermischen
Behandlung bei den angegebenen Temperaturen.

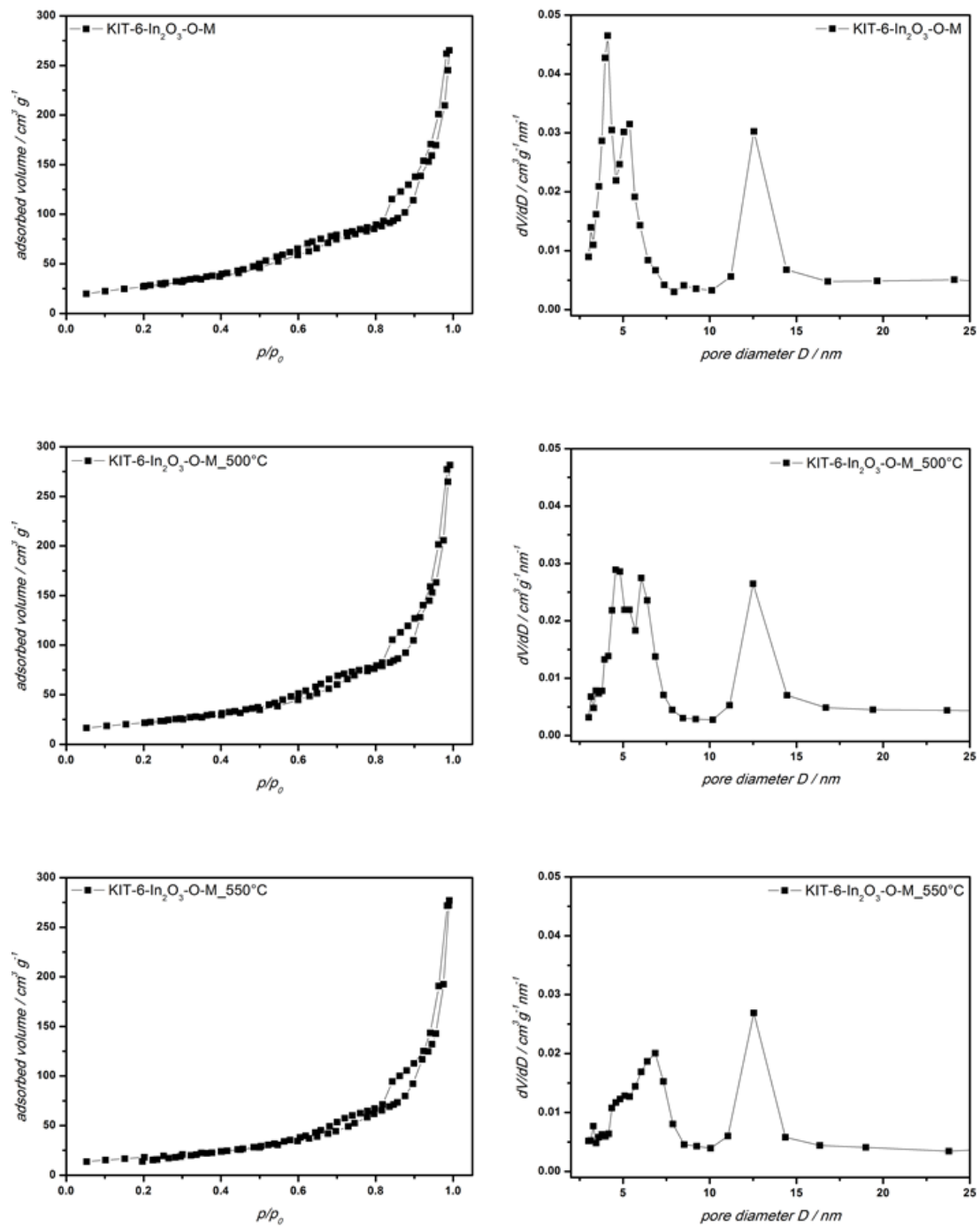


Abbildung A. 3 N_2 -Physorptionsisothermen (links) und Porendurchmesser-
verteilung (rechts) der geordnet-porösen Indiumoxide mit
trimodalem Porensystem nach einer vierstündigen thermischen
Behandlung bei den angegebenen Temperaturen.

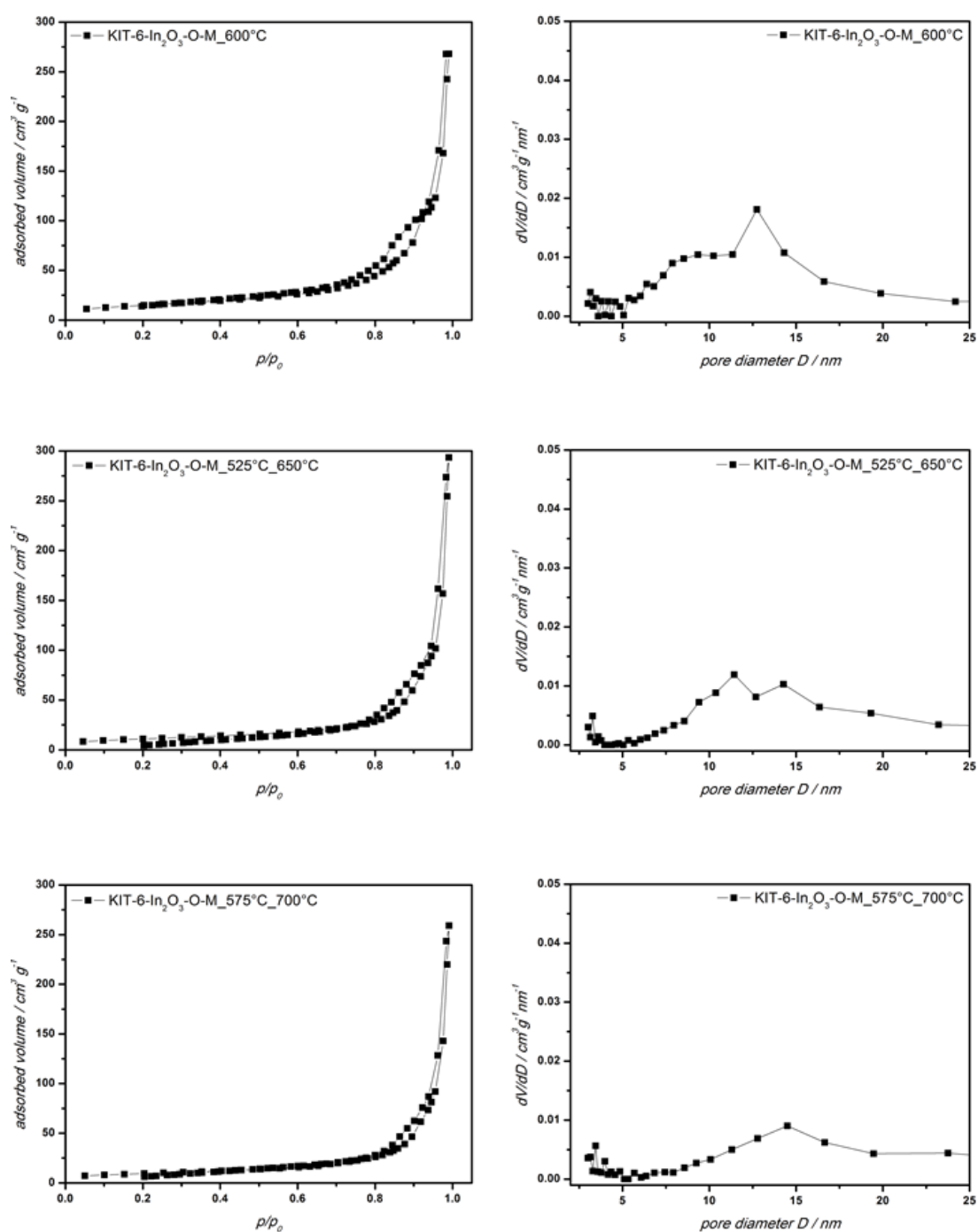


Abbildung A. 4 N_2 -Physisorptionsisothermen (links) und Porendurchmesser-
verteilungen (rechts) der geordnet-porösen Indiumoxide mit
trimodalem Porensystem nach einer vierstündigen thermischen
Behandlung bei den angegebenen Temperaturen.

REM-Aufnahmen von geordnet-porösem Indiumoxid

In Abbildung A. 5 sind REM-Aufnahmen der Proben KIT-6-In₂O₃-C-M_500 °C_24h a) und KIT-6-In₂O₃-O-M_500 °C_24h b) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Proben, selbst nach einer 24-stündigen Behandlung bei 500 °C, immer noch über ein geordnet-poröses Porensystem verfügen.

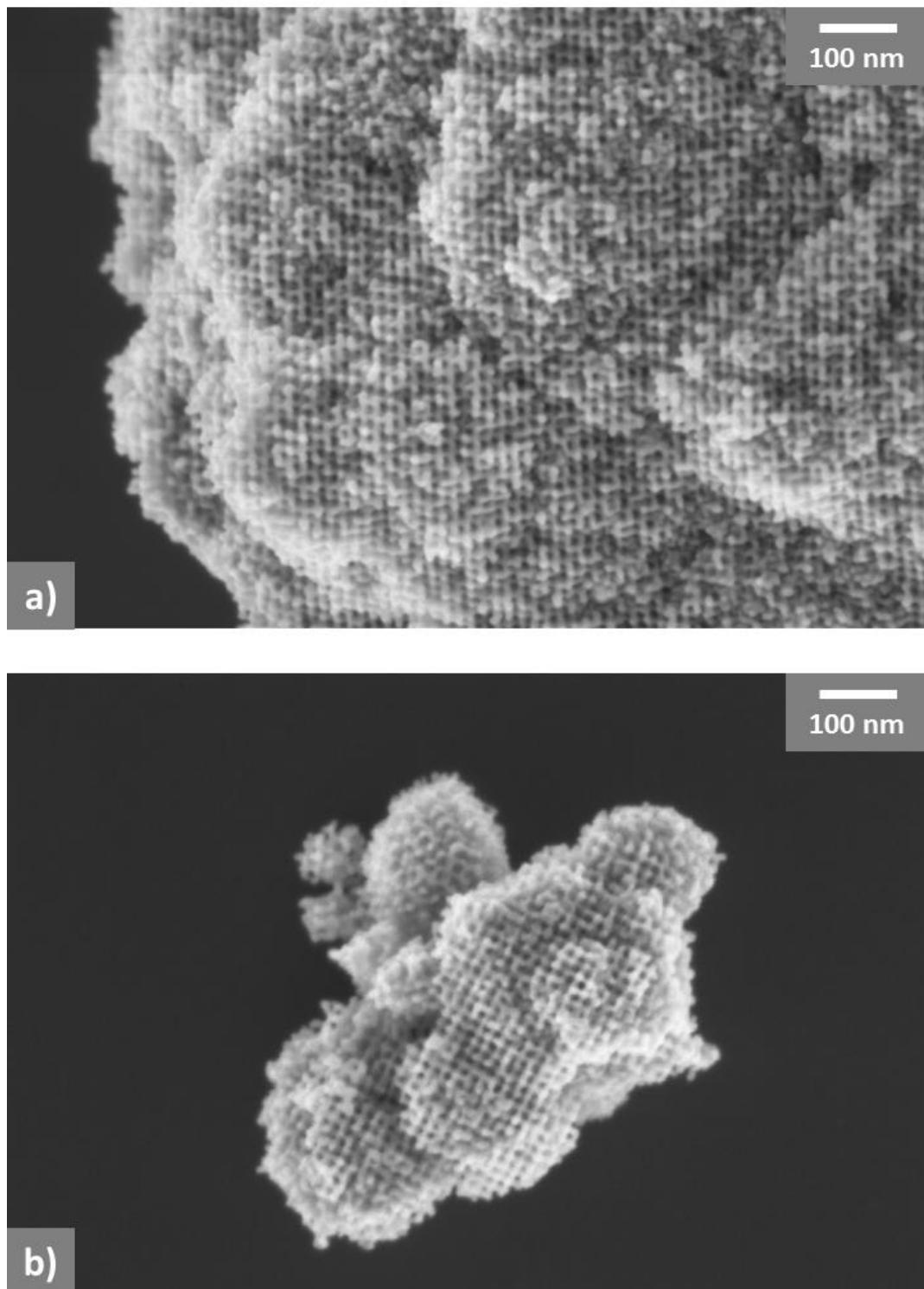


Abbildung A. 5 REM-Aufnahmen der geordnet-porösen Indiumoxide mit a) bimodalem beziehungsweise b) trimodalem Porensystem, die bei einer Temperatur von 500 °C über 24h getempert wurden.

Sensormessungen der geordnet-porösen SnO₂-Materialien

Auf den folgenden Seiten sind die Messungen der Sensoren mit SnO₂ als sensitiver Schicht aufgeführt. Die Schichten wurden vor der Präparation einer thermischen Behandlung bei 600 °C für vier Stunden (Abbildung A. 6 und Abbildung A. 7) beziehungsweise 700 °C über den gleichen Zeitraum (Abbildung A. 8 und Abbildung A. 9) unterzogen. Als Testgas wurden drei verschiedene Konzentrationen an Kohlenmonoxid (Abbildung A. 6 und Abbildung A. 8) respektive Methan (Abbildung A. 7 und Abbildung A. 9) angeboten. Die Messungen wurden bei einer Heizspannung von 4 V (~350 °C) für CO und 4,5 V (400 °C) bei Methan durchgeführt.

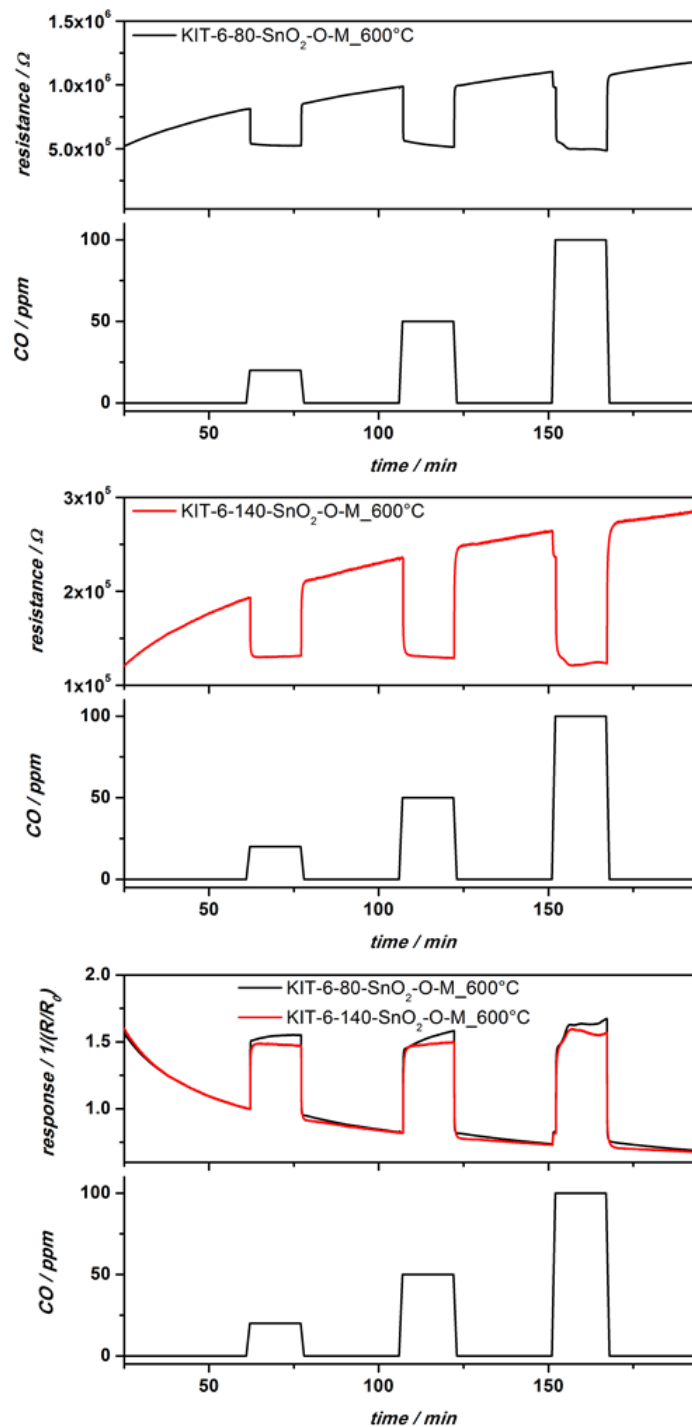


Abbildung A. 6

Sensormessungen der verschiedenen Porensysteme nach einer thermischen Behandlung bei 600 °C (KIT-6-80-SnO₂-O-M_600 °C und KIT-6-140-SnO₂-O-M_600 °C) mit CO als Testgas. Gezeigt ist der Verlauf des Widerstands der jeweiligen Sensoren in Abhängigkeit verschiedener CO-Konzentrationen (oben und mitte) sowie die zugehörigen Sensorantworten (unten).

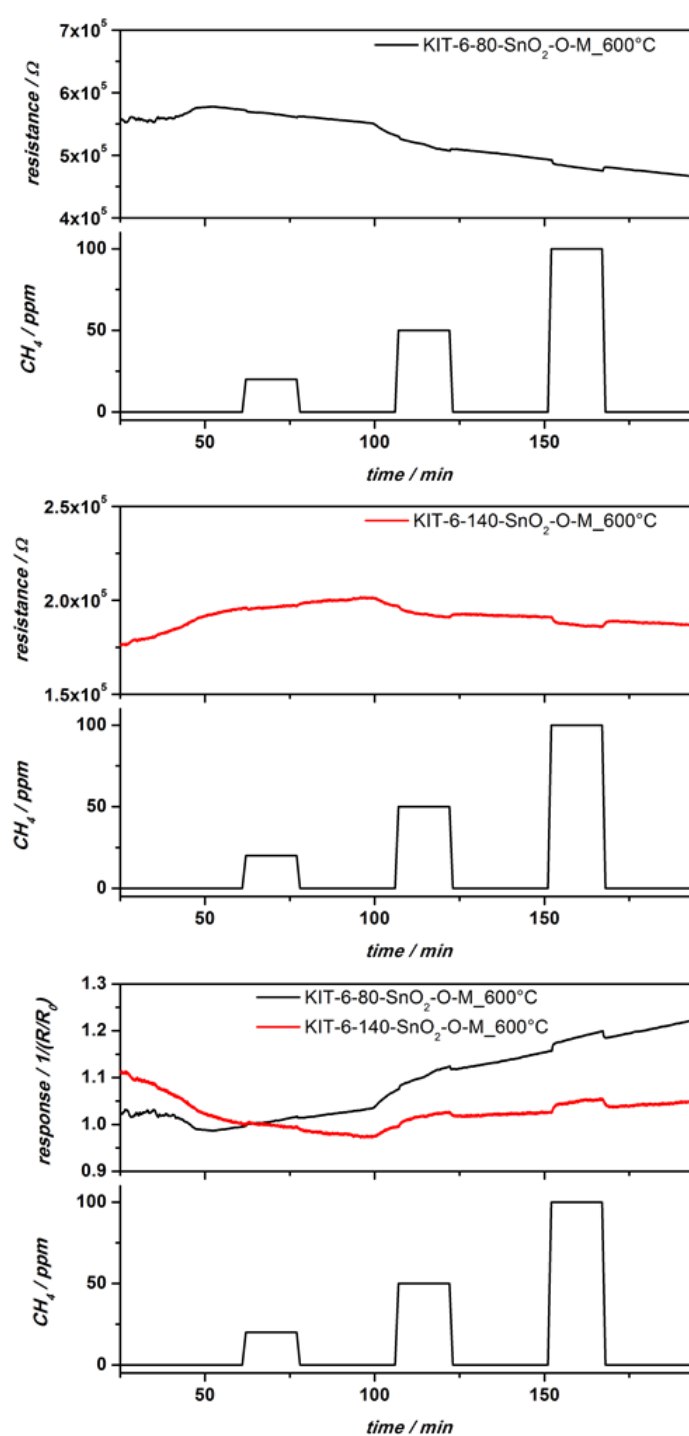


Abbildung A. 7

Sensormessungen der verschiedenen Porensysteme nach einer thermischen Behandlung bei 600 °C (KIT-6-80-SnO₂-O-M_600 °C und KIT-6-140-SnO₂-O-M_600 °C) mit CH₄ als Testgas. Gezeigt ist der Verlauf des Widerstands der jeweiligen Sensoren in Abhängigkeit verschiedener CH₄-Konzentrationen (oben und mitte) sowie die zugehörigen Sensorantworten (unten).

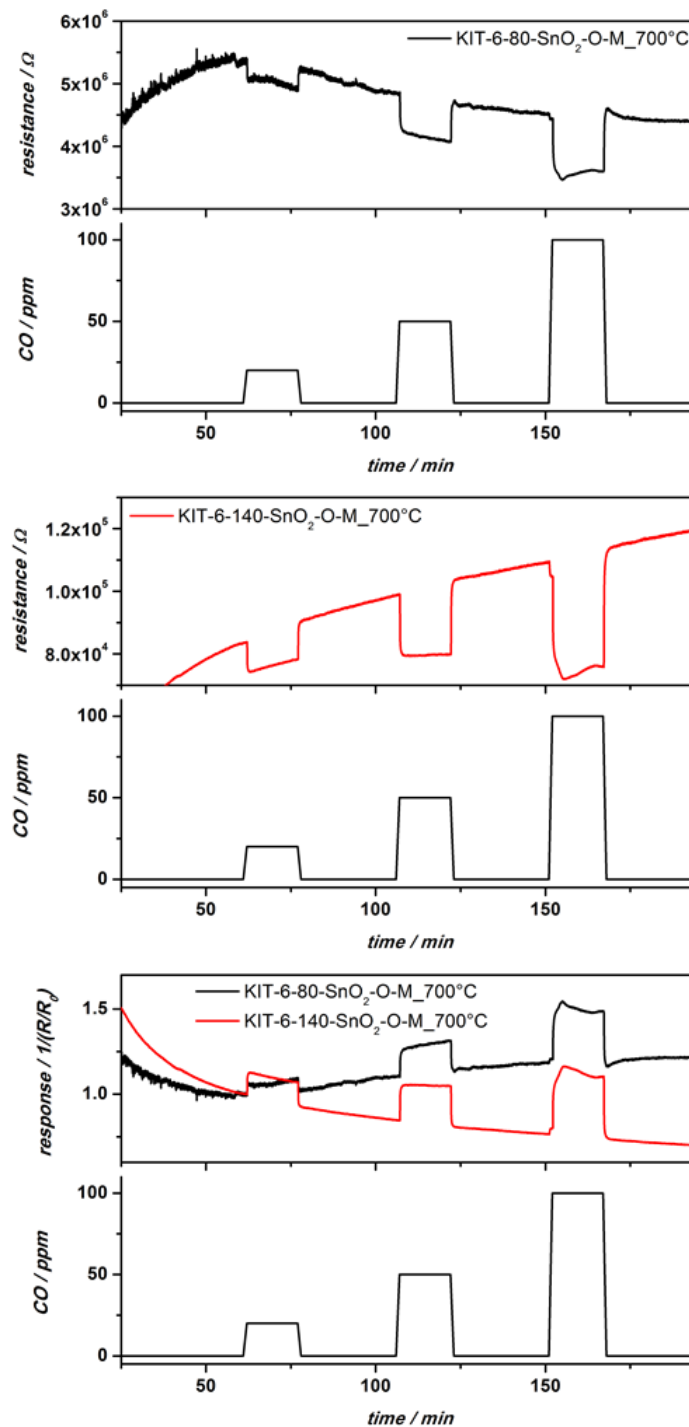


Abbildung A. 8

Sensormessungen der verschiedenen Porensysteme nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C (KIT-6-80-SnO₂-O-M_700 °C und KIT-6-140-SnO₂-O-M_700 °C) mit CO als Testgas. Gezeigt ist der Verlauf des Widerstands der jeweiligen Sensoren in Abhängigkeit verschiedener CO-Konzentrationen (oben und mitte) sowie die zugehörigen Sensorantworten (unten).

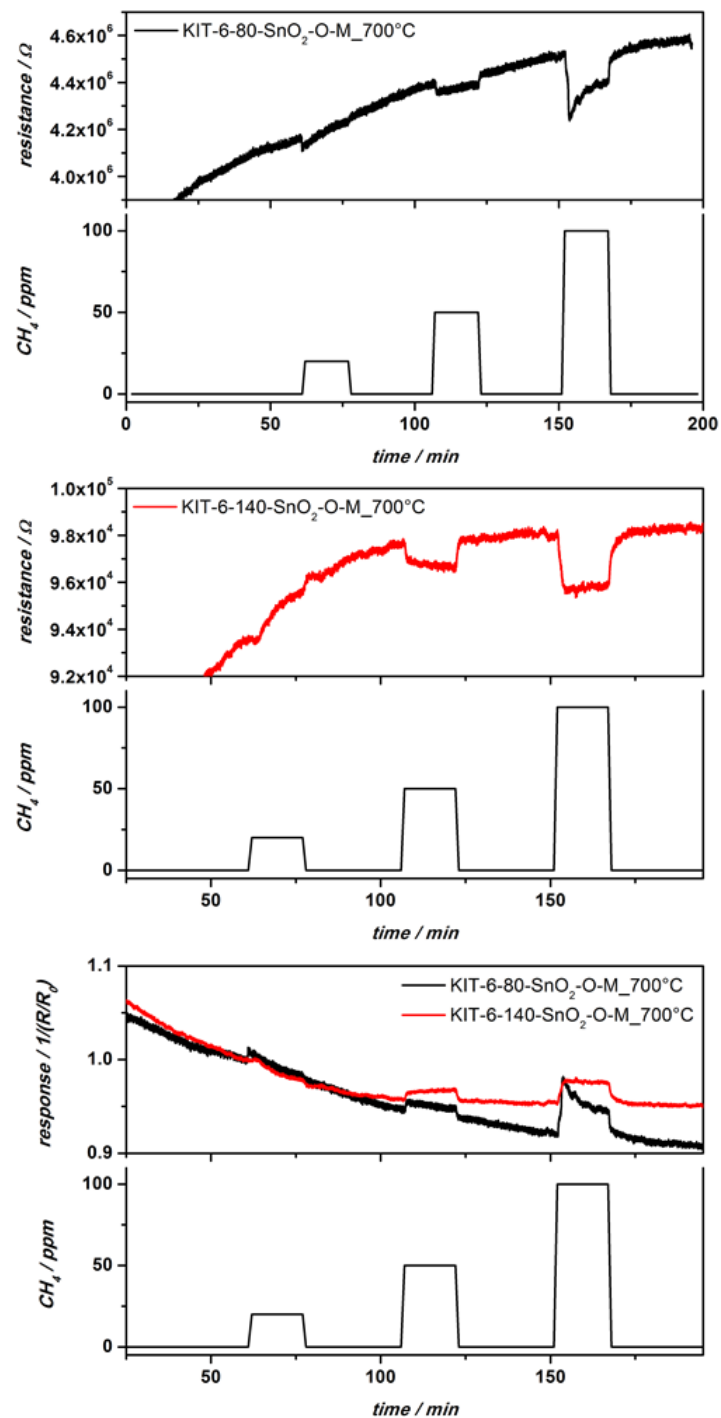


Abbildung A. 9

Sensormessungen der verschiedenen Porensysteme nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C (KIT-6-80-SnO₂-O-M_700 °C und KIT-6-140-SnO₂-O-M_700 °C) mit CH₄ als Testgas. Gezeigt ist der Verlauf des Widerstands der jeweiligen Sensoren in Abhängigkeit verschiedener CH₄-Konzentrationen (oben und mitte) sowie die zugehörigen Sensorantworten (unten).

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 2.1	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER EINZELNEN SYNTHESCHRITTE FÜR DAS ‘ <i>SOFT TEMPLATING</i> ’ VERFAHREN BEI DER HERSTELLUNG VON GEORDNET-MESOPORÖSEM SILICA AM BEISPIEL DER MCM-41 STRUKTUR. NACH DEM ÜBERSCHREITEN EINER KRITISCHEN MIZELLENKONZENTRATION UND DEM DADURCH HERVORGERUFENEN SELBSTORDNUNGSPROZESS WIRD TEOS ALS <i>PRECURSOR</i> -MATERIAL (A) FÜR DAS SPÄTERE SILICA HINZUGEgeben UND ORDNET SICH UM DIE IN EINER FLÜSSIG-KRISTALLINEN PHASE BEFINDLICHEN MIZELLEN AN. [28]	7
ABBILDUNG 2.2	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER PORENSYSTEME DER BEIDEN PROMINENTESTEN VERTRETER DER M41S-FAMILIE, DEM HEXAGONAL GEORDNETEN MCM-41 (A), SOWIE DEM KUBISCH GEORDNETEN MCM-48 (B). [28]	8
ABBILDUNG 2.3	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES PROZESSES DER STRUKTUREPLIKATION AM BEISPIEL EINER SBA-15 MATRIX. [10]	9
ABBILDUNG 2.4	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES ‘ <i>REPEATED TEMPLATING</i> ’ PROZESSES ZUR HERSTELLUNG EINES GEORDNET-MESOPORÖSEN MATERIALS. IN DER ERSTEN STUFE FINDET DIE SYNTHESE DER SILICA-MATRIX DURCH ‘ <i>SOFT TEMPLATING</i> ’ (<i>ENDOTEMPLATING</i> -VERFAHREN) STATT. DIE BEIDEN NÄCHSTEN SCHRITTE DES REPLIKATIONSPROZESSES WERDEN MITTELS DER ‘ <i>HARD TEMPLATING</i> ’ METHODE (<i>EXOTEMPLATING</i> -VERFAHREN) DURCHGEFÜHRT. [10]	10
ABBILDUNG 2.5	LINKS: ABFOLGE DER SYNTHESCHRITTE ZUR DER HERSTELLUNG EINER MESOPORÖSEN METALLOXIDPROBE IM ‘ <i>HARD TEMPLATING</i> ’ VERFAHREN. RECHTS: VERSCHIEDENE METHODEN ZUR IMPRÄGNIERUNG DES METALLSALZ- <i>PRECURSOR</i> -MATERIALS IN DIE STRUKTURMATRIX. (NACH [10])	11

ABBILDUNG 2.6	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER VORGÄNGE BEIM KRISTALLWACHSTUM. GEZEIGT IST DER KLASSISCHE BEREICH (C) DER KEIMBILDUNG UND DES WACHSTUMS SOWIE KEIMBILDUNG UND WACHSTUM DURCH AGGREGATION (A). AUßERDEM IST DER BEREICH, IN DEM DIE OSTWALD-REIFUNG (OR) AUFTRITT, ZU ERKENNEN. [43].....	15
ABBILDUNG 2.7	ENTHALPIEDIAGRAMM ZUR HOMOGENEN KEIMBILDUNG. AUFGETRAGEN IST DIE FREIE ENTHALPIE DES SYSTEMS IN ABHÄNGIGKEIT DES KEIMRADIUS. ΔG_V IST DIE ÄNDERUNG DER ENTHALPIE IM VOLUMEN UND ΔG_S DIE ENTHALPIE DER ZUSÄTZLICH ENTSTANDENEN OBERFLÄCHE DURCH DIE NANOPARTIKEL.	17
ABBILDUNG 2.8	VERANSCHAULICHUNG DES KRISTALLWACHSTUMS DURCH EIN WÜRFELMODELL MIT ANGABE DER ENERGIE, DIE DURCH DEN EINBAU EINES IONS ODER MOLEKÜLS AN DER ENTSPRECHENDEN STELLE GEWONNEN WIRD. [46].....	21
ABBILDUNG 2.9	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES MODELLS VON FRANK, BEI DEM EIN SPIRALFÖRMIGES KRISTALLWACHSTUM DISKUTIERT WIRD. [49]	22
ABBILDUNG 2.10	WACHSTUM DER NANOPARTIKEL WÄHREND DER A) OSTWALD REIFUNG (OR) BEZIEHUNGSWEISE BEI DER B) KOALESZENS (OA). [8]	23
ABBILDUNG 2.11	DARSTELLUNG DES ZEITLICHEN VERLAUFS VON A) KRISTALLERHOLUNG UND B) REKRISTALLISATION. (MIT ABWANDLUNGEN AUS [53])	26
ABBILDUNG 2.12	AUSSCHNITT AUS DER ELEMENTARZELLE DER BIXBYIT-MODIFIKATION VON INDIUMOXID MIT 32 INDIUMATOMEN (BRAUN) UND 48 SAUERSTOFFATOMEN (ROT) PRO ELEMENTARZELLE. (BESCHREIBUNG DER STRUKTUR SIEHE TEXT).....	32

ABBILDUNG 2.13	THEORETISCHE BERECHNUNG DER BANDSTRUKTUR VON INDIUMOXID MIT KUBISCHER KRISTALLSTRUKTUR (BIXBYIT-TYP). ALS ENERGIEURSPRUNG WURDE DIE OBERKANTE DES VALENZBANDS GEWÄHLT. [63]	35
ABBILDUNG 2.14	ENERGIENIVEAUS UND IONISIERUNGSENERGIE UNTERSCHIEDLICHER DEFECTVARIANTEN DES KRISTALLGITTERS BEZOGEN AUF DIE BANDLÜCKE VON In_2O_3 (BIXBYIT-STRUKTUR). FÜR DONATORNIVEAUS (D) IST DIE AKTIVIERUNGSENERGIE IN EV BIS ZUR UNTERKANTE DES LEITUNGSBANDS ANGEZEIGT. BEI DEN AKZEPTORNIVEAUS (A) WURDE DIE AKTIVIERUNGSENERGIE VON DER OBERKANTE DES VALENZBANDS GEMESSEN. DIE SCHWARZEN KREISE STEHEN FÜR BESETZTE UND DIE WEIßEN KREISE FÜR UNBESETZTE LADUNGSZUSTÄNDE. [62]	37
ABBILDUNG 2.15	THEORETISCHE BERECHNUNG DER LADUNGSTRÄGERKONZENTRATION IN ABHÄNGIGKEIT DER SYNTHES-TEMPERATUREN VON In_2O_3 FÜR VERSCHIEDENE DEFECTVARIANTEN DES KRISTALLGITTERS (LINKS). BERECHNUNG DER BENÖTIGTEN ENERGIE DER VERSCHIEDENEN DEFECTVARIANTEN IN ABHÄNGIGKEIT DER FERMI-ENERGIE E_F (RECHTS). (MIT ABWANDLUNGEN AUS [67])	39
ABBILDUNG 2.16	MÖGLICHE DIFFUSIONSVORGÄNGE DER INDIUMOXID BIXBYIT-STRUKTUR FÜR DIE UNTERSCHIEDLICHEN STRUKTURDEFEKTE DES KRISTALLGITTERS (MIT VERÄNDERUNGEN AUS [68])	42
ABBILDUNG 2.17	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER NÄCHSTEN NACHBARMOLEKÜLE DER SAUERSTOFFPLÄTZE IN DER BIXBYIT-STRUKTUR DIE MIT HANTELFÖRMIG ANGEORDNETEN SAUERSTOFFMOLEKÜLEN (ENGL. <i>DUMBBELL DEFECT</i>) BESETZT SIND. IN DER ABBILDUNG SIND DIE WICHTIGSTEN SPRÜNGE FÜR UNTERSCHIEDLICHE KRISTALLEBENEN DARGESTELLT. [68]	43

ABBILDUNG 2.18	TETRAGONALES KRISTALLSYSTEM VON ZINN(IV)-OXID MIT 2 ZINNATOMEN (GRAU) UND 4 SAUERSTOFFATOMEN (ROT) PRO ELEMENTARZELLE.	45
ABBILDUNG 2.19	BERECHNETE BANDSTRUKTUR VON SnO_2 . DIE NULLLINIE IN DER ENERGIESKALA ENTSPRICHT DER FERMI-ENERGIE DES ZINN(IV)-OXIDS. [73]	47
ABBILDUNG 2.20	BALL-AND-STICK MODELL DER (110) OBERFLÄCHE VON (A) VOLLSTÄNDIG OXIDIERTEM BEZIEHUNGSWEISE (B) REDUZIERTEM SnO_2 . EBENFALLS ANGEGEBEN IST DIE KOORDINATIONSZAHLEN VON ZINN (HELLE KUGELN) UND SAUERSTOFF (DUNKLE KUGELN) DER UNTERSCHIEDLICHEN ZUSTÄNDE. (MIT ERGÄNZUNGEN AUS [75])	48
ABBILDUNG 2.21	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER UNTERSCHIEDLICHEN MESSMETHODEN VON GASSENSOREN. DARGESTELLT IST DIE (A) RESISTIVE, (B) KAPAZITIVE, (C) OPTISCHE UND (D) GRAVIMETRISCHE METHODE. (ABGEWANDELT NACH [9])	54
ABBILDUNG 2.22	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER VERARMUNGSRANDSCHICHT IN EINER SENSITIVEN SCHICHT EINES HALBLEITER-GASSENSORS IN ABHÄNGIGKEIT DER PARTIKELGRÖÖE (LINKS, MITTE) BEZIEHUNGSWEISE FÜR EINE GEORDNET-MESOPORÖSE SCHICHT MIT DEFINIERTER PORENWANDSTÄRKE (RECHTS). [9]	55
ABBILDUNG 2.23	VERANSCHAULICHUNG DER SENSOREIGENSCHAFTEN (RESPONSE UND SELEKTIVITÄT) VON HIERARCHISCH GEORDNETEN, PHOTONISCHEN NANOSTRUKTUREN FÜR DIE SELEKTIVE DETEKTION VERSCHIEDENER ZIELGASE AM BEISPIEL DES MORPHO SULKOWSKYI. [99]	58
ABBILDUNG 2.24	DREI GRUNDLEGENDE EINFLUSSFAKTOREN, DIE BEI HALBLEITER-GASSENSOREN EINE WICHTIGE ROLLE SPIELEN. [108]	61

ABBILDUNG 2.25	DARSTELLUNG DER BANDVERBIEGUNG BEI DER ADSORPTION VON SAUERSTOFF AUF DER HALBLEITEROBERFLÄCHE GROßER PARTIKEL. $QV(x)$ IST HIERBEI DIE POTENTIELLE ENERGIE DER ELEKTRONEN, $QV(s)$ DIE ENERGIE AN DER OBERFLÄCHE, x DER ABSTAND VON DER PARTIKELOBERFLÄCHE, w DIE TIEFE DER VERARMUNGSZONE, E_c DIE ENERGIE DES LEITUNGSBANDS UND E_v DIE DES VALENZBANDES. E_f BEZEICHNET DIE FERMI-ENERGIE. [108]	63
ABBILDUNG 2.26	MODELL DER STRUKTUR EINER SENSITIVEN PARTIKEL-HALBLEITERSCHICHT UND DARSTELLUNG DES BÄNDERMODELLS AN DEN PARTIKELGRENZFLÄCHEN. A) FÜR UMGEBUNGSBEDINGUNGEN UND B) FÜR EIN GASANGEBOT VON CO. EBENFALLS ENTHALTEN DIE GRÖßE DER JEWEILIGEN VERARMUNGSZONE (Λ_{AIR} BZW. Λ_{GAS}). [112]	65
ABBILDUNG 2.27	ENTWICKLUNG DER POTENTIALBARRIERE (OBEN) SOWIE DER KONZENTRATION DER LADUNGSTRÄGER (UNTEN) FÜR UNTERSCHIEDLICHE SAUERSTOFF-PARTIALDRÜCKE $P_{O_2(I)} - P_{O_2(III)}$ BEI EINER SENSITIVEN HALBLEITERSCHICHT MIT EINEM DURCHMESSER VON $D = 2A$. [115]	69
ABBILDUNG 2.28	DARSTELLUNG DER MÖGLICHEN ZUSTÄNDE DER BANDVERBIEGUNG DES LEITUNGSBANDES EINES HALBLEITERS IN ABHÄNGIGKEIT DES SAUERSTOFFPARTIALDRUCKS P_{O_2} . [108]	70
ABBILDUNG 2.29	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES BANDDIAGRAMMS FÜR IN_2O_3 BEIM ANGEBOT EINES REDUZIERENDEN (LINKS) BEZIEHUNGSWEISE OXIDIERENDEN (RECHTS) GASES. AUCH ZU ERKENNEN DIE UNTERSCHIEDLICHE ANZAHL AN SAUERSTOFFFEHLSTELLEN (GRAUE PUNKTE) UND DIE DARAUS RESULTIERENDE VERSCHIEBUNG DES FERMI-NIVEAUS [87]	73

ABBILDUNG 2.30	MODELL FÜR DEN EFFEKT DER PHOTOREDUKTION DURCH UV-LICHT IN A) UNPORÖSEM <i>BULK</i> -MATERIAL UND B) PORÖSEM INDIUMOXID. AUCH DARGESTELLT DIE EINDRINGTIEFE DES UV-LICHTS INS <i>BULK</i> -MATERIAL. [87].....	74
ABBILDUNG 3.1	PRÄPARATION DER SENSITIVEN HALBLEITERSCHICHT AUF DEN KOMMERZIELL ERHÄLTlichen SENSORSUBSTRATEN DURCH <i>DROP-COATING</i>	82
ABBILDUNG 3.2	VERGLEICH ZWEIER UNTERSCHIEDLICHER KERNELS FÜR DIE BERECHNUNG DER PORENDURCHMESSERVERTEILUNG MITTELS NLDFT-METHODE.	84
ABBILDUNG 3.3	GASMISCHER (RECHTS, OBEN) MIT REGELBARER LUFTFEUCHTIGKEIT DES TRÄGERGASES UND DER MÖGLICHKEIT, DREI VERSCHIEDENE PRÜFGASE IN DAS TRÄGERGAS ZU MISCHEN.	87
ABBILDUNG 3.4	SENSORBLOCK FÜR BIS ZU VIER SENSOREN. JEDES SENSORELEMENT HAT ZWEI KONTAKTE FÜR DEN PT-10 HEIZER SOWIE ZWEI WEITERE KONTAKTE FÜR DIE ELEKTRODENSTRUKTUR. UM THERMISCHE BEEINFLUSSUNGEN ZU VERHINDERN, WURDE DER BLOCK SO KONSTRUIERT, DASS DIE SENSITIVE HALBLEITERSCHICHT NICHT DIREKT VOM GAS ANGESTRÖMT WIRD. A) FOTO DES SENSORBLOCKS WÄHREND DES BETRIEBS. B) QUERSCHNITT DES BLOCKS AUS DER DRAUFSICHT. DAS GAS STRÖMT SENKRECHT ZUR PAPIEREBENE DURCH DEN BLOCK.....	88
ABBILDUNG 3.5	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG (OBEN UND RECHTS) UND BILD (UNTEN LINKS) DES FÜR DIE GASSENSORISCHEN VERMESSUNG DER SYNTHETISIERTEN MONOLITHE KONSTRUIERTEN PROBENHALTERS.....	91

ABBILDUNG 4.1	KLEINWINKEL-DIFFRAKTOGRAMME DER VERWENDETEN SILICA-MATRICES. DIE DEUTLICH AUSGEPRÄGTEN PEAKS WEISEN AUF GEORDNETE PORENSYSTEME DER INTRAPARTIKULÄREN STRUKTUR HIN. AUFGRUND DER VERSCHIEDENEN POSITION DER PEAKS IST EBENFALLS DER UNTERSCHIED DER PORENGEOMETRIE ZWISCHEN KIT-6 (IA3D) UND SBA-15 (P6MM) ZU ERKENNEN.	95
ABBILDUNG 4.2	N ₂ -PHYSISORTIONSISOTHERMEN UND PORENDURCHMESSERVERTEILUNGEN DER VERWENDETEN SILICA-MATRICES. ERKENNBAR IST DIE ABHÄNGIGKEIT DES PORENDURCHMESSERS VON DER SYNTHESITEMPERATUR.....	97
ABBILDUNG 4.3	N ₂ -PHYSISORPTIONSISOTHERME UND PORENDURCHMESSERVERTEILUNG (INSET) DES INDIUMOXIDS, WELCHES DURCH SCHMELZIMPRÄGNIERUNG EINES SBA-15 SILICA UND ANSCHLIEßENDER UMSETZUNG IN EINEM OFFENEN REAKTOR SYNTHETISIERT WURDE.....	100
ABBILDUNG 4.4	KLEINWINKEL-DIFFRAKTOGRAMME UND WEITWINKEL-DIFFRAKTOGRAMME (INSET) DER IN ₂ O ₃ -PROBEN, DIE MIT SBA-15 ALS STRUKTURMATRIX ABGECASTET WURDEN. DIE PROBEN UNTERSCHIEDEN SICH IN DER IMPRÄGNIERUNGSMETHODE UND DEM REAKTOR, IN DEM SIE UMGESETZT WURDEN. (DIE GRAPHEN WURDEN ZUR BESSEREN ÜBERSICHTLICHKEIT HORIZONTAL VERSCHOBEN.)	101
ABBILDUNG 4.5	N ₂ -PHYSISORPTIONSISOTHERME UND PORENDURCHMESSERVERTEILUNG (INSET) DES INDIUMOXIDS, WELCHES MITTELS SCHMELZIMPRÄGNIERUNG IN EINEM OFFENEN REAKTOR SYNTHETISIERT WURDE.....	103

ABBILDUNG 4.6	KLEINWINKEL-DIFFRAKTOGRAMME UND WEITWINKEL-DIFFRAKTOGRAMME (INSET) DER In_2O_3 -PROBEN, DIE MIT KIT-6 ALS STRUKTURMATRIX ABGEFORMT WURDEN. DIE PROBEN UNTERSCHIEDEN SICH IN DER IMPRÄGNIERUNGSMETHODE UND DEM REAKTOR, IN DEM SIE UMGESETZT WURDEN. (DIE GRAPHEN SIND ZUR BESSEREN ÜBERSICHTLICHKEIT HORIZONTAL VERSCHOBEN.)	104
ABBILDUNG 4.7	N_2 -PHYSISORPTIONSISOTHERME UND PORENDURCHMESSERVERTEILUNG (INSET) DES INDIUMOXIDS, WELCHES DURCH SCHMELZIMPRÄGNIERUNG EINES SBA-15 SILICA UND ANSCHLIEßENDER UMSETZUNG IN EINEM GESCHLOSSENEN REAKTOR SYNTHETISIERTE WURDE.	108
ABBILDUNG 4.8	N_2 -PHYSISORPTIONSISOTHERME UND PORENDURCHMESSERVERTEILUNG (INSET) DES INDIUMOXIDS, WELCHES DURCH SCHMELZIMPRÄGNIERUNG EINES KIT-6-80 SILICA UND ANSCHLIEßENDER UMSETZUNG IN EINEM GESCHLOSSENEN REAKTOR SYNTHETISIERTE WURDE.	110
ABBILDUNG 4.9	N_2 -PHYSISORPTIONSISOTHERME UND PORENDURCHMESSERVERTEILUNG (INSET) DER INDIUMOXIDE, DIE MITTELS <i>INCIPIENT WETNESS</i> METHODE IN EINEM GESCHLOSSENEN (SCHWARZ), BEZIEHUNGSWEISE OFFENEN (ROT) REAKTOR SYNTHETISIERTE WURDEN.	113
ABBILDUNG 4.10	REM- AUFNAHMEN DER INDIUMOXIDE, SYNTHETISIERTE MITTELS SBA-15 SILICA-MATRIX, UMGESETZT IN EINEM OFFENEN [B); D)], BEZIEHUNGSWEISE IN EINEM GESCHLOSSENEN REAKTOR [A); C)]. DIE PROBEN A) UND B) WURDEN MITTELS SCHMELZIMPRÄGNIERUNG UND DIE PROBEN C) UND D) DURCH DIE <i>INCIPIENT WETNESS</i> METHODE IMPRÄGNIERT.	115

ABBILDUNG 4.11	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER SBA-15 SILICA-MATRIX, DES KOMPOSITMATERIALS AUS SILICA UND INDIUMOXID UND DER In_2O_3 REPLIKA-STRUKTUR FÜR DIE UMSETZUNG IM OFFENEN REAKTOR (OBEN) BEZIEHUNGSWEISE IM GESCHLOSSENEN REAKTOR (UNTEN) IN ABHÄNGIGKEIT DER BEIDEN IMPRÄGNIERUNGSVERFAHREN SCHMELZE (M) UND <i>INCIPIENT WETNESS</i> (IW).....	117
ABBILDUNG 4.12	N_2 -PYSISORPTIONSISOTHERME UND PORENDURCHMESSERVERTEILUNG (INSET) DER INDIUMOXIDE, DIE MITTELS <i>INCIPIENT WETNESS</i> METHODE IN EINEM GESCHLOSSENEN (SCHWARZ), BEZIEHUNGSWEISE OFFENEN (ROT) REAKTOR SYNTHETISIERTE WURDEN.....	119
ABBILDUNG 4.13	REM- AUFNAHMEN DER INDIUMOXIDE SYNTHETISIERTE MITTELS KIT-6 SILICA-MATRIX, UMGESETZT IN EINEM OFFENEN [B); D)], BEZIEHUNGSWEISE IN EINEM GESCHLOSSENEN REAKTOR [A); C)]. DIE PROBEN A) UND B) WURDEN MITTELS SCHMELZIMPRÄGNIERUNG UND DIE PROBEN C) UND D) DURCH DIE <i>INCIPIENT WETNESS</i> METHODE IMPRÄGNIERT.....	120
ABBILDUNG 4.14	MODELLHAFTE DARSTELLUNG DES KOMPOSITMATERIALS (1) AUS STRUKTURMATRIX UND INFILTRIERTEM <i>PRECURSOR</i> -MATERIAL SOWIE VERANSCHAULICHUNG DER ENTSTANDENEN REPLIKA-MATRIX (2) MIT A) MONOMODALEM, B) BIMODALEM UND C) TRIMODALEM PORENSYSTEM.....	123
ABBILDUNG 4.15	N_2 -PYSISORPTIONSISOTHERME UND PORENDURCHMESSERVERTEILUNG (INSET) DER ZINN(IV)-OXIDE, DIE MITTELS SCHMELZIMPRÄGNIERUNG AUS EINEM KLEINPORIGEN SILICA (SCHWARZ), BEZIEHUNGSWEISE GROßPORIGEN SILICA (ROT) ABGEFORMT WURDEN.....	128

ABBILDUNG 4.16	KLEINWINKEL-DIFFRAKTOGRAMME UND WEITWINKEL-DIFFRAKTOGRAMME (INSET) DER SnO_2 PROBEN, DIE MIT KIT-6-80 (SCHWARZ) UND KIT-6-140 (ROT) ALS STRUKTUR-MATRIX ABGEFORMT WURDEN. (DIE GRAPHEN WURDEN ZUR BESSEREN ÜBERSICHTLICHKEIT HORIZONTAL VERSCHOBEN.)	129
ABBILDUNG 4.17	$T_{90\text{-DECAY}}$ -ZEITEN DER KONTAKTPositionEN 1 UND 3 (RECHTS) FÜR KOMPOSIT-MONOLITHE AUS SILICA UND ZINN(IV)-OXID, HERGESTELLT MIT EINER UNTERSCHIEDLICHEN ANZAHL AN IMPRÄGNIERUNGSZYKLEN (LINKS).	132
ABBILDUNG 4.18	ENTWICKLUNG DER WERTE FÜR PV^{0-16NM} DER GETEMPERTEN In_2O_3 -PROBEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN PORENSYSTEMEN. DER WERT BEI 300 °C ENTSPRICHT PV^{0-16NM} DER STARTPROBE. DIE GESTRICHELTEN LINIEN ZEIGEN DIE LINEAREN ANPASSUNGEN.	136
ABBILDUNG 4.19	VERGLEICH DER ENTWICKLUNG DER PORENDURCHMESSERVERTEILUNGEN VON INDIUMOXID PROBEN MIT VERSCHIEDENEN PORENSYSTEMEN FÜR UNTERSCHIEDLICHE TEMPERATUREN.	139
ABBILDUNG 4.20	REM-AUFNAHMEN DER PROBEN KIT-6- In_2O_3 -C-M UND KIT-6- In_2O_3 -O-M DIREKT NACH DER SYNTHese UND NACH EINER THERMISCHEN BEHANDLUNG BEI 700 °C ÜBER VIER STUNDEN. IN DEN OBEREN BEIDEN AUFNAHMEN IST DIE REGELMÄßIG ANGEORDNETE, INTRAPARTIKULÄRE PORENSTRUKTUR DEUTLICH ERKENNBAR, WÄHREND NACH EINER THERMISCHEN BEHANDLUNG BEI 700 °C NUR NOCH DIE PROBE KIT-6- In_2O_3 -C-M EIN ÜBER GROßE BEREICHE GEORDNETES PORENSYSTEM AUFWEIST.	140
ABBILDUNG 4.21	ENTWICKLUNG DER PORENDURCHMESSERVERTEILUNG EINER PROBE MIT MONOMODALEM PORENSYSTEM FÜR VERSCHIEDENE TEMPERATUREN.	143

ABBILDUNG 4.22	ENTWICKLUNG DER PORENDURCHMESSERVERTEILUNG BEI EINER THERMISCHEN BEHANDLUNG VON 500°C FÜR UNTERSCHIEDLICHE ZEITEN, DURCHGEFÜHRT FÜR EINE PROBE MIT A) BIMODALEM UND B) TRIMODALEM PORENSYSTEM.....	144
ABBILDUNG 4.23	PV^{0-16NM} -WERTE DER PROBEN KIT-6-IN ₂ O ₃ -C-M UND KIT-6-IN ₂ O ₃ -O-M BEI EINER THERMISCHEN BEHANDLUNG VON 500 °C FÜR UNTERSCHIEDLICHE ZEITEN ZWISCHEN EINER STUNDE UND 24 STUNDEN.	145
ABBILDUNG 4.24	ENTWICKLUNG DER WERTE FÜR PV^{0-16NM} DER GETEMPERTEN SNO ₂ -PROBEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN PORENSYSTEMEN. DER WERT BEI 450 °C ENTSPRICHT PV^{0-16NM} DER STARTPROBE.	148
ABBILDUNG 4.25	PORENDURCHMESSERVERTEILUNG DER AUSGANGSPROBEN (SCHWARZ) UND DER PROBEN NACH EINER THERMISCHEN BEHANDLUNG BEI 475 °C (ROT). GEZEIGT IST EIN VERGLEICH VON PROBEN MIT UNTERSCHIEDLICHEM PORENSYSTEM UND UNTERSCHIEDLICHER GRÖÖE DER EINKRISTALLINEN DOMÄNEN (KIT-6-80-SNO ₂ -O-M UND KIT-6-140-SNO ₂ -O-M). DIE PROBEN KIT-6-80-SNO ₂ -O-M-P2 UND KIT-6-140-SNO ₂ -O-M-P3 UNTERSCHIEDEN SICH AUSSCHLIEßLICH IM PORENSYSTEM (SIEHE TEXT).....	150
ABBILDUNG 4.26	ENTWICKLUNG DER WERTE FÜR PV^{0-16NM} DER GETEMPERTEN SNO ₂ -PROBEN MIT VERSCHIEDENEN PORENSYSTEMEN ABER GLEICHGRÖÖEN EINKRISTALLINEN DOMÄNEN. DER WERT BEI 450 °C ENTSPRICHT PV^{0-16NM} DER STARTPROBE.....	151

ABBILDUNG 4.27	REM-AUFNAHMEN DER GEORDNET-PORÖSEN INDIUMOXIDE KIT-6- IN ₂ O ₃ -C-M A) UND C) SOWIE KIT-6-IN ₂ O ₃ -O-M B) UND D). ÜBERSICHTSAUFNAHME DER SENSITIVEN HALBLEITERSCHICHT AUF DEM SENSORSUBSTRAT A) UND B), AUFGEBRACHT DURCH DAS <i>DROP- COATING</i> -VERFAHREN. ABBILDUNGEN C) UND D) ZEIGEN VERGRÖßERUNGEN DER HALBLEITERSCHICHT, AUF WELCHEN DIE UNTERSCHIEDLICHE PARTIKELGRÖßE UND DIE SCHICHTDICKE ZU ERKENNEN SIND.....	156
ABBILDUNG 4.28	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER KORN-KORNGRENZEN ZWISCHEN DEN EINZELNEN PARTIKELN SOWIE DIE AUSBILDUNG EINER VERARMUNGSRANDSCHICHT BEI EINEM GASANGEBOT VON OZON FÜR VERSCHIEDENE PARTIKELGRÖßEN.	157
ABBILDUNG 4.29	REM-AUFNAHMEN DER PROBEN KIT-6-IN ₂ O ₃ -C-M_600 °C A) UND KIT-6- IN ₂ O ₃ -O-M_600 °C B), NACHDEM SIE BEI EINER TEMPERATUR VON 600 °C FÜR VIER STUNDEN GETEMPERT WURDEN.	159
ABBILDUNG 4.30	ERGEBNISSE DER SENSORMESSUNGEN DER SENSITIVEN SCHICHTEN AUS UNTERSCHIEDLICHEN PORENSTRUKTUREN (KIT-6-IN ₂ O ₃ -C-M UND KIT-6- IN ₂ O ₃ -O-M). GEZEIGT IST DER VERLAUF DES WIDERSTANDS DER JEWEILIGEN SENSOREN IN ABHÄNGIGKEIT VERSCHIEDENER OZONKONZENTRATIONEN (OBEN UND MITTE) SOWIE DIE ZUGEHÖRIGEN SENSORANTWORTEN (UNTEN).	161
ABBILDUNG 4.31	ERGEBNISSE DER SENSORMESSUNGEN DER BEI 600 °C GETEMPERTEN SENSITIVEN SCHICHTEN AUS UNTERSCHIEDLICHEN PORENSTRUKTUREN (KIT-6-IN ₂ O ₃ -C-M_600 °C UND KIT-6-IN ₂ O ₃ -O-M_600 °C). DER VERLAUF DES WIDERSTANDS DER JEWEILIGEN SENSOREN IN ABHÄNGIGKEIT VERSCHIEDENER OZONKONZENTRATIONEN (OBEN UND MITTE) SOWIE DIE ZUGEHÖRIGEN SENSORANTWORTEN (UNTEN).	162

ABBILDUNG 4.32	ERGEBNISSE DER SENSORMESSUNGEN DER BEI 575 °C UND 700 °C GETEMPERTEN SENSITIVEN SCHICHTEN (KIT-6-IN ₂ O ₃ -C-M_575 °C_700 °C UND KIT-6-IN ₂ O ₃ -O-M_575 °C_700 °C). GEZEIGT IST DER VERLAUF DES WIDERSTANDS DER JEWEILIGEN SENSOREN IN ABHÄNGIGKEIT VERSCHIEDENER OZONKONZENTRATIONEN (OBEN UND MITTE) SOWIE DIE ZUGEHÖRIGEN SENSORANTWORTEN (UNTEN).	165
ABBILDUNG 4.33	REM-AUFNAHMEN DER SNO ₂ -SCHICHTEN ABGEFORMT AUS UNTERSCHIEDLICHEN SILICA-MATRICES (KIT-6-80 (A UND C); KIT-6-140 (B UND D)). ZU SEHEN IST EINE ÜBERSICHTSAUFNAHME DES JEWEILIGEN SENSORSUBSTRATS (A UND B) UND EINE VERGRÖßERUNG DER SENSITIVEN SCHICHT.....	166
ABBILDUNG 4.34	ERGEBNISSE DER SENSORMESSUNGEN DER SENSITIVEN SCHICHTEN MIT VERSCHIEDENEN PORENSYSTEMEN (KIT-6-80-SNO ₂ -O-M UND KIT-6-140-SNO ₂ -O-M) UND CO ALS TESTGAS. GEZEIGT IST DER VERLAUF DES WIDERSTANDS DES JEWEILIGEN SENSORS IN ABHÄNGIGKEIT VERSCHIEDENER CO-KONZENTRATIONEN (OBEN UND MITTE) SOWIE DIE ZUGEHÖRIGEN SENSORANTWORTEN (UNTEN).	168
ABBILDUNG 4.35	ERGEBNISSE DER SENSORMESSUNGEN DER SENSITIVEN SCHICHTEN MIT VERSCHIEDENEN PORENSYSTEMEN (KIT-6-80-SNO ₂ -O-M UND KIT-6-140-SNO ₂ -O-M) UND CH ₄ ALS TESTGAS. GEZEIGT IST DER VERLAUF DES WIDERSTANDS DES JEWEILIGEN SENSORS IN ABHÄNGIGKEIT VERSCHIEDENER CH ₄ -KONZENTRATIONEN (OBEN UND MITTE) SOWIE DIE ZUGEHÖRIGEN SENSORANTWORTEN (UNTEN).	169
ABBILDUNG A. 1	N ₂ -PHYSISORPTIONSISOTHERMEN (LINKS) UND PORENDURCHMESSERVERTEILUNGEN (RECHTS) DER GEORDNET-PORÖSEN INDIUMOXIDE MIT BIMODALEM PORENSYSTEM NACH EINER VIERSTÜNDIGEN THERMISCHEN BEHANDLUNG BEI DEN ANGEgebenEN TEMPERATUREN.....	186

ABBILDUNG A. 2	N ₂ -PHYSISORPTIONSISOTHERMEN (LINKS) UND PORENDURCHMESSER-VERTEILUNG (RECHTS) DER GEORDNET-PORÖSEN INDIUMOXIDE MIT BIMODALEM PORENSYSTEM NACH EINER VIERSTÜNDIGEN THERMISCHEN BEHANDLUNG BEI DEN ANGEgebenEN TEMPERATUREN.....	187
ABBILDUNG A. 3	N ₂ -PHYSISORPTIONSISOTHERMEN (LINKS) UND PORENDURCHMESSER-VERTEILUNG (RECHTS) DER GEORDNET-PORÖSEN INDIUMOXIDE MIT TRIMODALEM PORENSYSTEM NACH EINER VIERSTÜNDIGEN THERMISCHEN BEHANDLUNG BEI DEN ANGEgebenEN TEMPERATUREN.....	188
ABBILDUNG A. 4	N ₂ -PHYSISORPTIONSISOTHERMEN (LINKS) UND PORENDURCHMESSER-VERTEILUNGEN (RECHTS) DER GEORDNET-PORÖSEN INDIUMOXIDE MIT TRIMODALEM PORENSYSTEM NACH EINER VIERSTÜNDIGEN THERMISCHEN BEHANDLUNG BEI DEN ANGEgebenEN TEMPERATUREN.....	189
ABBILDUNG A. 5	REM-AUFNAHMEN DER GEORDNET-PORÖSEN INDIUMOXIDE MIT A) BIMODALEM BEZIEHUNGSWEISE B) TRIMODALEM PORENSYSTEM, DIE BEI EINER TEMPERATUR VON 500 °C ÜBER 24H GETEMPert WURDEN.	192
ABBILDUNG A. 6	SENSORMESSUNGEN DER VERSCHIEDENEN PORENSYSTEME NACH EINER THERMISCHEN BEHANDLUNG BEI 600 °C (KIT-6-80-SNO ₂ -O-M_600 °C UND KIT-6-140-SNO ₂ -O-M_600 °C) MIT CO ALS TESTGAS. GEZEIGT IST DER VERLAUF DES WIDERSTANDS DER JEWEILIGEN SENSOREN IN ABHÄNGIGKEIT VERSCHIEDENER CO-KONZENTRATIONEN (OBEN UND MITTE) SOWIE DIE ZUGEHÖRIGEN SENSORANTWORTEN (UNTEN).....	194
ABBILDUNG A. 7	SENSORMESSUNGEN DER VERSCHIEDENEN PORENSYSTEME NACH EINER THERMISCHEN BEHANDLUNG BEI 600 °C (KIT-6-80-SNO ₂ -O-M_600 °C UND KIT-6-140-SNO ₂ -O-M_600 °C) MIT CH ₄ ALS TESTGAS. GEZEIGT IST DER VERLAUF DES WIDERSTANDS DER JEWEILIGEN SENSOREN IN ABHÄNGIGKEIT VERSCHIEDENER CH ₄ -KONZENTRATIONEN (OBEN UND MITTE) SOWIE DIE ZUGEHÖRIGEN SENSORANTWORTEN (UNTEN).....	195

ABBILDUNG A. 8	SENSORMESSUNGEN DER VERSCHIEDENEN PORENSYSTEME NACH EINER THERMISCHEN BEHANDLUNG BEI 700 °C (KIT-6-80-SNO ₂ -O-M_700 °C UND KIT-6-140-SNO ₂ -O-M_700 °C) MIT CO ALS TESTGAS. GEZEIGT IST DER VERLAUF DES WIDERSTANDS DER JEWEILIGEN SENSOREN IN ABHÄNGIGKEIT VERSCHIEDENER CO-KONZENTRATIONEN (OBEN UND MITTE) SOWIE DIE ZUGEHÖRIGEN SENSORANTWORTEN (UNTEN).	196
ABBILDUNG A. 9	SENSORMESSUNGEN DER VERSCHIEDENEN PORENSYSTEME NACH EINER THERMISCHEN BEHANDLUNG BEI 700 °C (KIT-6-80-SNO ₂ -O-M_700 °C UND KIT-6-140-SNO ₂ -O-M_700 °C) MIT CH ₄ ALS TESTGAS. GEZEIGT IST DER VERLAUF DES WIDERSTANDS DER JEWEILIGEN SENSOREN IN ABHÄNGIGKEIT VERSCHIEDENER CH ₄ -KONZENTRATIONEN (OBEN UND MITTE) SOWIE DIE ZUGEHÖRIGEN SENSORANTWORTEN (UNTEN).	197

Tabellenverzeichnis

TABELLE 2.1	MATERIALSPEZIFISCHE DATEN DES SYNTHETISIERTEN INDIUMOXIDS. [QUELLEN SIEHE TEXT] IM UNTEREN TEIL BEFINDEN SICH DIE DATEN ZUR BERECHNUNG DER MOLEKÜLSTRUKTUR.	33
TABELLE 2.2	EFFEKTIVE DIFFUSIONSENERGIE $\Delta E_{\text{EFF}}^{\text{M}}$ UND EFFEKTIVE DIFFUSIONSLÄNGE Λ_{EFF} DER UNTERSCHIEDLICHEN DEFEKTVARIANTEN IN ZWEI VERSCHIEDENEN TEMPERATURBEREICHEN. AUßERDEM ENTHALTEN IST DER ENERGETISCH GÜNSTIGSTE DIFFUSIONSPFAD MIT DER ZUGEHÖRIGEN SPRUNGWEITE. IN DER LETZTEN SPALTE FINDET SICH DIE TEMPERATUR, AB DER EINE DIFFUSION DER ENTSPRECHENDEN DEFEKTVARIANTE DURCH DEN KRISTALL EINSETZT. [68]	41
TABELLE 2.3	MATERIALSPEZIFISCHE DATEN DES SYNTHETISIERTEN ZINN(IV)-OXIDS. [QUELLEN SIEHE TEXT] IM UNTEREN TEIL BEFINDEN SICH DIE DATEN ZUR BERECHNUNG DER MOLEKÜLSTRUKTUR.	46
TABELLE 3.1	BETRIEBSPARAMETER FÜR DIE SENSORMESSUNGEN	89
TABELLE 4.1	STRUKTURDATEN DER VERWENDETEN SILICA-MATRICES.....	98
TABELLE 4.2	GRÖßE DER EINKRISTALLINEN DOMÄNEN DER AUSGANGSMATERIALIEN DIE MITTELS KIT-6 ALS STRUKTURMATRIX BEZIEHUNGSWEISE OHNE STRUKTURMATRIX SYNTHETISIERT WURDEN.	105
TABELLE 4.3	ZUSAMMENFASSUNG DER MESSERGEBNISSE DER N ₂ -PHYSISORPTION-MESSUNGEN ALLER SYNTHETISIERTEN INDIUMOXID-PROBEN: PORENVOLUMEN (V_{PORE}), BET-OBERFLÄCHE (A_{BET}) UND PORENDURCHMESSER (D). DIE SCHWACH AUSGEPRÄGTEN PEAKS IN DER PORENDURCHMESSERVERTEILUNG SIND IN KLAMMERN AUFGEFÜHRT.	114

TABELLE 4.4	BET-OBERFLÄCHE UND PORENVOLUMEN DER KOMPOSIT-MONOLITHE MIT UNTERSCHIEDLICHER ANZAHL AN IMPRÄGNIERUNGSZYKLEN.....	133
TABELLE 4.5	DAS PORENVOLUMEN DER POREN MIT EINEM DURCHMESSER VON BIS ZU 16 NM (PV^{0-16NM}) FÜR DIE AUSGANGSMATERIALIEN DER PROBEN, DIE EINER THERMISCHEN BEHANDLUNG UNTERZOGEN WURDEN.....	135
TABELLE 4.6	STEIGUNGEN DER GERADEN, DIE DURCH EINE LINEARE ANPASSUNG AN DIE EXPERIMENTELL BESTIMMTEN PV^{0-16NM} - WERTE ERMITTELT WURDE.....	137
TABELLE 4.7	STEIGUNGEN DER GERADEN, DIE DURCH EINE LINEARE ANPASSUNG AN DIE EXPERIMENTELL BESTIMMTEN PV^{0-16NM} -WERTE ERMITTELT WURDE.....	149
TABELLE 4.8	STEIGUNGEN DER GERADEN DIE DURCH EINE LINEARE ANPASSUNG AN DIE EXPERIMENTELL BESTIMMTEN PV^{0-16NM} -WERTE DER PROBEN MIT GLEICHER GRÖÖE DER EINKRISTALLINEN DOMÄNEN ABER UNTERSCHIEDLICHEM PORENSYSTEM ERMITTELT WURDE.....	152

Literaturverzeichnis

- [1] M. Tiemann, Chem. Eur. J. **13**, 30 (2007) 8376–8388.
- [2] E. Comini, Molecular Electronics and Analytical Chemistry **568**, 1–2 (2006) 28–40.
- [3] P. T. Moseley, Sensors and Actuators B: Chemical **6**, 1–3 (1992) 149–156.
- [4] M. Dubois, J. Brunet, A. Pauly, W. Simond, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, and C. Varenne, Journal of Colloid and Interface Science **407**, 0 (2013) 39–46.
- [5] D. James, S. M. Scott, Z. Ali, and W. T. O'Hare, Microchim Acta **149**, 1-2 (2005) 1-17.
- [6] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, and Z. L. Wang, Applied Physics Letters **81**, 10 (2002) 1869–1871.
- [7] N. Yamazoe, Sensors and Actuators B: Chemical **5**, 1–4 (1991) 7–19.
- [8] X. Xue, R. L. Penn, E. R. Leite, F. Huang, and Z. Lin, CrystEngComm **16**, 8 (2014) 1419.
- [9] T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, and M. Tiemann, Chem. Soc. Rev **42**, 9 (2013) 4036–4053.
- [10] M. Tiemann, Chem. Mater. **20**, 3 (2008) 961–971.
- [11] G. Korotcenkov and B. Cho, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **58**, 4 (2012) 167–208.
- [12] Y.-F. Sun, S.-B. Liu, F.-L. Meng, J.-Y. Liu, Z. Jin, L.-T. Kong, and J.-H. Liu, Sensors **12**, 12 (2012) 2610–2631.
- [13] Y. Ren, Z. Ma, and P. G. Bruce, Chem. Soc. Rev. **41**, 14 (2012) 4909.
- [14] M. Zúkalová, A. Zúkal, L. Kavan, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, and M. Grätzel, Nano Lett. **5**, 9 (2005) 1789–1792.
- [15] A. Corma, P. Atienzar, H. García, and J.-Y. Chane-Ching, Nat Mater **3**, 6 (2004) 394–397.
- [16] P. G. Bruce, B. Scrosati, and J.-M. Tarascon, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 16 (2008) 2930–2946.

- [17] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature* **359**, 6397 (1992) 710–712.
- [18] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **57**, 4 (1985) 603–619.
- [19] a) J. M. Rosenholm, E. Peuhu, L. T. Bate-Eya, J. E. Eriksson, C. Sahlgren, and M. Lindén, *Small* **6**, 11 (2010) 1234–1241. b) J. Rosenholm, C. Sahlgren, and M. Lindén, *J. Mater. Chem.* **20**, 14 (2010) 2707.
- [20] a) A. YAMAGUCHI and N. TERAMAE, *Analytical Sciences* **24**, 1 (2008) 25–30. b) P. Kumar and V. V. Gulians, *Microporous and Mesoporous Materials* **132**, 1–2 (2010) 1–14. c) S. H. Joo, S. Jun, and R. Ryoo, *Microporous and Mesoporous Materials Vol. 44–45*, 0 (2001) 153–158. d) R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **103**, 37 (1999) 7743–7746.
- [21] A. Taguchi and F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* **77**, 1 (2005) 1–45.
- [22] a) A. Walcarius and M. M. Collinson, *Annual Review of Analytical Chemistry* **2**, 1 (2009) 121–143. b) A. Walcarius, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 9 (2013) 4098.
- [23] a) H. Jiang, J. Ma, and C. Li, *Adv. Mater.* **24**, 30 (2012) 4197–4202. b) T. Wang, Z. Peng, Y. Wang, J. Tang, and G. Zheng, *Sci. Rep.* **3** (2013).
- [24] a) L. Guo, S. Ida, H. Hagiwara, T. Daio, and T. Ishihara, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **451**, 0 (2014) 136–143. b) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nature* **396**, 6707 (1998) 152. c) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **11**, 10 (1999) 2813–2826.
- [25] K. Zhu, B. Yue, W. Zhou, and H. He, *Chem. Commun.*, 1 (2003) 98–99.
- [26] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 27 (1992) 10834–10843.

-
- [27] F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 31 (2003) 3604–3622.
- [28] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 20 (2006) 3216–3251.
- [29] M. Choi, W. Heo, F. Kleitz, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 12 (2003) 1340.
- [30] D. Zhao, *Science* **279**, 5350 (1998) 548–552.
- [31] F. Kleitz, S. Hei Choi, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 17 (2003) 2136.
- [32] D. Klaus, S. Amrehn, M. Tiemann, and T. Wagner, *Microporous and Mesoporous Materials* **188**, 0 (2014) 133–139.
- [33] T. Waitz, T. Wagner, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, and M. Tiemann, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 4 (2009) 653–661.
- [34] S. Lepoutre, J.-H. Smått, C. Laberty, H. Amenitsch, D. Grosso, and M. Lindén, *Microporous and Mesoporous Materials* **123**, 1–3 (2009) 185–192.
- [35] X. Sun, Y. Shi, P. Zhang, C. Zheng, X. Zheng, F. Zhang, Y. Zhang, N. Guan, D. Zhao, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 37 (2011) 14542–14545.
- [36] M. Imperor-Clerc, D. Bazin, M.-D. Appay, P. Beaunier, and A. Davidson, *Chem. Mater.* **16**, 9 (2004) 1813–1821.
- [37] T. Waitz, B. Becker, T. Wagner, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, and M. Tiemann, *Sensors and Actuators B: Chemical* **150**, 2 (2010) 788–793.
- [38] T. Wagner, S. Krotzky, A. Weiß, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, J. Roggenbuck, and M. Tiemann, *Sensors* **11**, 12 (2011) 3135–3144.
- [39] J.-H. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical* **140**, 1 (2009) 319–336.
- [40] J.-H. Smått, M. Lindén, T. Wagner, C.-D. Kohl, and M. Tiemann, *Sensors and Actuators B: Chemical* **155**, 2 (2011) 483–488.
- [41] S. Haffer, T. Waitz, and M. Tiemann, *J. Phys. Chem. C* **114**, 5 (2010) 2075–2081.

- [42] J.-H. Smått, C. Weidenthaler, J. B. Rosenholm, and M. Lindén, *Chemistry of Materials* **18**, 6 (2006) 1443–1450.
- [43] F. Wang, V. N. Richards, S. P. Shields, and W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **26**, 1 (2014) 5–21.
- [44] K. H. Lieser, *Angew. Chem.* **81**, 6 (1969) 206–221.
- [45] J. Čejka, A. Corma, and S. Zones, *Zeolites and catalysis. Synthesis, reactions and applications* (Wiley-VCH; John Wiley, distributor], Weinheim, [Chichester, 2010).
- [46] W. Kossel, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1927** (1927) 135–143.
- [47] I. N. Stranski, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **136**, 259 (1928) 259.
- [48] I. Sunagawa, *FORMA* **14**, 1/2 (1999) 147.
- [49] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* **5** (1949) 48.
- [50] P. Taylor, *Advances in Colloid and Interface Science* **75**, 2 (1998) 107–163.
- [51] R. L. Penn, *Science* **281**, 5379 (1998) 969–971.
- [52] F. Huang, H. Zhang, and J. F. Banfield, *Nano Lett.* **3**, 3 (2003) 373–378.
- [53] J. Burke and D. Turnbull, *Progress in Metal Physics* **3** (1952) 220–292.
- [54] J. L. Rupp, A. Infortuna, and L. J. Gauckler, *Acta Materialia* **54**, 7 (2006) 1721–1730.
- [55] H. Natter, M. Schmelzer, M.-S. Löffler, C. E. Krill, A. Fitch, and R. Hempelmann, *J. Phys. Chem. B* **104**, 11 (2000) 2467–2476.
- [56] J. K. L. Lai, C. H. Shek, and G. M. Lin, *Scripta Materialia* **49**, 5 (2003) 441–446.
- [57] L. Almar, T. Andreu, A. Morata, M. Torrell, L. Yedra, S. Estradé, F. Peiró, and A. Tarancón, *J. Mater. Chem. A* **2**, 9 (2014) 3134.
- [58] J. F. Löffler and W. L. Johnson, *Applied Physics Letters* **76**, 23 (2000) 3394–3396.

- [59] M. BATZILL and U. DIEBOLD, Progress in Surface Science **79**, 2-4 (2005) 47–154.
- [60] S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T. G. Finstad, and H. Fjellvåg, Phys. Rev. B **76**, 7 (2007) 75129.
- [61] R. L. Weiher and R. P. Ley, Journal of Applied Physics **37**, 1 (1966) 299–302.
- [62] T. Tomita, K. Yamashita, Y. Hayafuji, and H. Adachi, Appl. Phys. Lett. **87**, 5 (2005) 51911.
- [63] Yiming Mi and Hidefumi Odaka and Shuichi Iwata, Japanese Journal of Applied Physics **38**, 6R (1999) 3453.
- [64] O. N. Mryasov and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **64**, 23 (2001) 233111.
- [65] R. L. Weiher, J. Appl. Phys. **33**, 9 (1962) 2834.
- [66] J. de Wit, G. van Unen, and M. Lahey, Journal of Physics and Chemistry of Solids **38**, 8 (1977) 819–824.
- [67] S. Lany and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **98**, 4 (2007).
- [68] P. Ágoston and K. Albe, Phys. Rev. B **81**, 19 (2010).
- [69] G. P. WIRTZ and H. P. TAKIAR, J American Ceramic Society **64**, 12 (1981) 748–752.
- [70] W. H. Baur, Acta Crystallographica **9**, 6 (1956) 515–520.
- [71] B. Thiel and R. Helbig, Journal of Crystal Growth **32**, 2 (1976) 259–264.
- [72] S. Samson and C. G. Fonstad, Journal of Applied Physics **44**, 10 (1973) 4618–4621.
- [73] K. C. Mishra, K. H. Johnson, and P. C. Schmidt, Phys. Rev. B **51**, 20 (1995) 13972–13976.
- [74] Ç. Kılıç and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **88**, 9 (2002) 95501.
- [75] M. Batzill, K. Katsiev, J. M. Burst, U. Diebold, A. M. Chaka, and B. Delley, Phys. Rev. B **72**, 16 (2005) 165414.
- [76] a) K. Hieda, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira, Sensors and Actuators B: Chemical **133**, 1 (2008) 144–150. b) L. Yuan, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira, Sensors **11**, 12 (2011) 1261–1276. c)

- B. Fang, J. H. Kim, M. Kim, and J.-S. Yu, *Chemistry of Materials* **21**, 5 (2009) 789–796. d) T. Kida, S. Fujiyama, K. Suematsu, M. Yuasa, and K. Shimanoe, *J. Phys. Chem. C* **117**, 34 (2013) 17574–17582. e) Y. Shimizu, A. Jono, T. Hyodo, and M. Egashira, *Sensors and Actuators B: Chemical* **108**, 1-2 (2005) 56–61. f) N. S. Baik, G. Sakai, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B: Chemical* **63**, 1–2 (2000) 74–79. g) S. Takenaka, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, F. Matsumoto, and S. Yoshida, *Microporous and Mesoporous Materials* **59**, 2–3 (2003) 123–131.
- [77] a) H. Che, S. Han, W. Hou, A. Liu, X. Yu, Y. Sun, and S. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials* **130**, 1-3 (2010) 1–6. b) T. Hyodo, N. Nishida, Y. Shimizu, and M. Egashira, *Sensors and Actuators B: Chemical* **83**, 1–3 (2002) 209–215. c) T. Hyodo, S. Abe, Y. Shimizu, and M. Egashira, *Sensors and Actuators B: Chemical* **93**, 1-3 (2003) 590–600.
- [78] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, and M. Nagatani, *Anal. Chem.* **34**, 11 (1962) 1502–1503.
- [79] G. Sberveglieri, The workshop on new developments in semiconducting gas sensors **23**, 2–3 (1995) 103–109.
- [80] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, D. S. Presicce, and Am Taurino, *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, 5 (2003) 1335–1348.
- [81] P. Tardy, J.-R. Coulon, C. Lucat, and F. Menil, *Sensors and Actuators B: Chemical* **98**, 1 (2004) 63–68.
- [82] a) S. Lakkis, R. Younes, Y. Alayli, and M. Sawan, *Sensor Review* **34**, 1 (2014) 24–35. b) C. A. Betty, S. Choudhury, and K. G. Girija, *Sensors and Actuators B: Chemical* **173**, 0 (2012) 781–788.
- [83] N. Barsan and U. Weimar, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 20 (2003) R813.
- [84] A. Rothschild and Y. Komem, *Journal of Applied Physics* **95**, 11 (2004) 6374–6380.

-
- [85] N. Yamazoe and K. Shimano, *Sensors and Actuators B: Chemical* **128**, 2 (2008) 566–573.
- [86] a) N. Barsan and U. Weimar, *Journal of Electroceramics* **7**, 3 (2001) 143–167. b) A. Gurlo and R. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 21 (2007) 3826–3848.
- [87] T. Wagner, C.-D. Kohl, S. Morandi, C. Malagù, N. Donato, M. Latino, G. Neri, and M. Tiemann, *Chem. Eur. J.* **18**, 26 (2012) 8216–8223.
- [88] A. Gurlo, *ChemPhysChem* **7**, 10 (2006) 2041–2052.
- [89] a) A. P. Lee and B. J. Reedy, *Sensors and Actuators B: Chemical* **60**, 1 (1999) 35–42. b) A. Heilig, N. Bârsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J. W. Gardner, and W. Göpel, *Sensors and Actuators B: Chemical* **43**, 1–3 (1997) 45–51.
- [90] a) Y. Shimizu, T. Maekawa, Y. Nakamura, and M. Egashira, *Sensors and Actuators B: Chemical* **46**, 3 (1998) 163–168. b) Y. Shimizu, Y. Nakamura, and M. Egashira, *Sensors and Actuators B: Chemical* **13**, 1–3 (1993) 128–131.
- [91] T. Sauerwald, D. Skiera, and C.-D. Kohl, *Appl. Phys. A* **87**, 3 (2007) 525–529.
- [92] R. S. Jachowicz and S. D. Senturia, *Sensors and Actuators* **2**, 0 (1981) 171–186.
- [93] E. Salasmaa and Kostamo P., *Amer. Meteor. Soc.* (1975) 33–38.
- [94] Z. M. Rittersma, *Sensors and Actuators A: Physical* **96**, 2–3 (2002) 196–210.
- [95] a) E. Traversa, *The workshop on new developments in semiconducting gas sensors* **23**, 2–3 (1995) 135–156. b) K. Domansky, J. Liu, L.-Q. Wang, M. H. Engelhard, and S. Baskaran, *Journal of Materials Research* **16**, 10 (2001) 2810–2816. c) B. J. Melde, B. J. Johnson, and P. T. Charles, *Sensors* **8**, 8 (2008) 5202–5228.
- [96] H. Xu, P. Wu, C. Zhu, A. Elbaz, and Z. Z. Gu, *J. Mater. Chem. C* **1**, 38 (2013) 6087.
- [97] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 20 (1987) 2059–2062.

- [98] S. John, Phys. Rev. Lett. **58**, 23 (1987) 2486–2489.
- [99] R. A. Potyrailo, H. Ghiradella, A. Vertiatchikh, K. Dovidenko, J. R. Cournoyer, and E. Olson, Nature Photon **1**, 2 (2007) 123–128.
- [100] a) Z.-Z. Gu, A. Fujishima, and O. Sato, J. Am. Chem. Soc. **122**, 49 (2000) 12387–12388. b) Z.-Z. Gu, T. Iyoda, A. Fujishima, and O. Sato, Advanced Materials **13**, 17 (2001) 1295–1298.
- [101] G. Sauerbrey, Z. Physik **155**, 2 (1959) 206–222.
- [102] a) S. K. Vashist and P. Vashist, Journal of Sensors **2011**, 6 (2011) 1–13. b) X. Xu, J. Wang, and Y. Long, Sensors **6**, 12 (2006) 1751–1764.
- [103] L. J. Slutsky and W. H. Wade, The Journal of Chemical Physics **36**, 10 (1962) 2688–2692.
- [104] W. H. King, Anal. Chem. **36**, 9 (1964) 1735–1739.
- [105] E. Benes, M. Gröschl, W. Burger, and M. Schmid, Sensors and Actuators A: Physical **48**, 1 (1995) 1–21.
- [106] a) R. Lucklum, B. Henning, P. Hauptmann, K. Schierbaum, S. Vaihinger, and W. Göpel, Sensors and Actuators A: Physical **27**, 1-3 (1991) 705–710. b) H. Muramatsu, E. Tamiya, M. Suzuki, and I. Karube, Analytica Chimica Acta **215** (1988) 91–98. c) H. Muramatsu, M. Suda, T. Ataka, A. Seki, E. Tamiya, and I. Karube, Sensors and Actuators A: Physical **21**, 1-3 (1990) 362–368. d) A. Venema, E. Nieuwkoop, M. Vellekoop, M. Nieuwenhuizen, and A. Barendsz, Sensors and Actuators **10**, 1-2 (1986) 47–64.
- [107] a) W. Wei, Z. Mo, and S. Yao, Analytica Chimica Acta **251**, 1-2 (1991) 143–148. b) A. J. Ricco and S. J. Martin, Sensors and Actuators B: Chemical **10**, 2 (1993) 123–131.
- [108] N. Yamazoe and K. Shimano, Sensors and Actuators B: Chemical **138**, 1 (2009) 100–107.
- [109] a) N. Matsunaga, G. Sakai, K. Shimano, and N. Yamazoe, Sensors and Actuators B: Chemical **83**, 1-3 (2002) 216–221. b) G. Sakai, N. Matsunaga, K. Shimano, and N. Yamazoe, Sensors and Actuators B: Chemical **80**, 2 (2001) 125–131.

-
- [110] G. Wiegleb and J. Heitbaum, *Experimentelle Technik der Physik* **39**, 3 (1991) 227–237.
- [111] S. Morrison, *Sensors and Actuators* **2** (1982) 329–341.
- [112] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, *Sensors* **10**, 3 (2010) 2088–2106.
- [113] N. Yamazoe and K. Shimano, *J. Electrochem. Soc.* **155**, 4 (2008) J93.
- [114] N. Yamazoe, K. Shimano, and C. Sawada, *Thin Solid Films* **515**, 23 (2007) 8302–8309.
- [115] N. Yamazoe and K. Shimano, *Sensors and Actuators B: Chemical* **187** (2013) 162–167.
- [116] a) T. Takada, K. Suzuki, and M. Nakane, *Sensors and Actuators B: Chemical* **13**, 1–3 (1993) 404–407. b) A. Gurlo, N. Bârsan, M. Ivanovskaya, U. Weimar, and W. Göpel, *Sensors and Actuators B: Chemical* **47**, 1–3 (1998) 92–99.
- [117] M. Ivanovskaya, A. Gurlo, and P. Bogdanov, *Proceeding of the Eighth International Meeting on Chemical Sensors IMCS-8 - Part 2* **77**, 1–2 (2001) 264–267.
- [118] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2 (1938) 309–319.
- [119] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1 (1951) 373–380.
- [120] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **105**, 29 (2001) 6817–6823.
- [121] T. Wagner, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, T. Waitz, C. Weidmann, and M. Tiemann, *Proceedings of VI International Workshop on Semiconductor Gas Sensors - SGS 2008* **517**, 22 (2009) 6170–6175.
- [122] L. A. Solov'yov, V. I. Zaikovskii, A. N. Shmakov, O. V. Belousov, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* **106**, 47 (2002) 12198–12202.
- [123] F. Jiao, A. H. Hill, A. Harrison, A. Berko, A. V. Chadwick, and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15 (2008) 5262–5266.

- [124] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices* (Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2007).
- [125] A. Ruplecker, F. Kleitz, E.-L. Salabas, and F. Schüth, Chem. Mater. **19**, 3 (2007) 485–496.

Danksagung

Mein Dank gilt zuallererst Prof. Dr. Michael Tiemann, der mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und mir bei Fragen immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Danke für die sportlichen Auseinandersetzungen in den Kaffeepausen, dafür, dass du versucht hast, mir richtiges Hochdeutsch beizubringen und für deine entspannte Art, auch wenn die Deadlines manchmal bedrohlich nahe gekommen sind.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Thorsten Wagner. Danke, dass ich in deinem ersten Projekt mitarbeiten durfte. ☺ Danke, dass du dir immer so viel Zeit für Fragen und Diskussionen genommen hast. Danke, für das Vertrauen, dass du mir entgegengebracht hast und für die Möglichkeit meine eigenen Ideen einzubringen und umzusetzen. Die zahlreichen gemeinsamen Tagungen, auf denen wir eine Menge gelernt haben, bei denen aber auch der Spaß nicht zu kurz gekommen ist. Nicht zu vergessen das TEAM BALLDRIAN, dass mittlerweile seine 5. Saison in der Kickerliga bestreitet und immer erfolgreicher wird!

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Stefanie Haffer, die mir den Einstieg in die Chemie um einiges erleichtert hat. Es hat Spaß gemacht mit dir zusammen zu arbeiten. Für deine Unterstützung, wenn ich wieder einmal wegen UNSERES Dialekts ausgelacht wurde, werde ich dir ewig dankbar sein! ☺

Vielen Dank Christian Weinberger für die tolle Zusammenarbeit. Egal ob im Labor oder beim Praktikum - mit dir hat das Arbeiten echt Spaß gemacht. Deine lockeren und oftmals unerwarteten Sprüche werde ich vermissen!

Danke Danielle, Sabrina und Simon für die Unterstützung bei Experimenten und der Hilfe bei allen Fragen rund um die Chemie.

Danke an die gesamte Arbeitsgruppe, inklusive aller ehemaligen Mitglieder, für eine unglaublich schöne Zeit. Für die vielen lustigen Kaffeerunden, die Weihnachtsfeiern, die Besuche im Fußballstadion und auf dem

Weihnachtsmarkt. Die Ausflüge, zusammen mit den RISE-Studenten zum Hermannsdenkmal, das Bowlen, den Besuch des Science-Slams und natürlich die Ausrichtung der DZT 2014 in Paderborn. Ich bin sehr froh, dass ich solche Leute wie euch getroffen habe und werde sicher noch öfters im L-Raum auftauchen!

Ich möchte allen Mitarbeitern des Departments Chemie danken, die mich bei Fragen zur Kristallographie, bei REM-Aufnahmen oder auf sonstige Art und Weise unterstützt haben.

Danke an euch Vogelsberger: Amanda, Basti, Johanna, Bommler, Franca und Torben für die vielen lustigen Abende zu Hause! Dafür, dass ihr mir immer das Gefühl gegeben habt, tolle Freunde zu haben, die einen daran erinnern, wo man herkommt. Ihr könnt euch nicht vorstellen, wie wichtig eure vielen Besuche hier in Partyborn für mich waren!

Steffi und Gerhard vielen Dank für eure Unterstützung, egal ob durch die vielen Postkarten oder die Möglichkeit bei euch in Nürnberg oder in Penning einfach mal wieder den Akku aufzuladen und alles andere zu vergessen. Das ist mehr als „nur“ eine zweite Heimat!

Danke Michelle, Pascal, Diana, Jens, Clara ☺, Gela und Andi. Es ist unglaublich wichtig zu wissen, dass man eine Familie hat, auf die man sich verlassen kann und mit der man über alles reden kann.

Danke Mama und Papa, dass ihr mich immer bedingungslos unterstützt habt. Danke dafür, dass ihr mir das Studium ermöglicht habt und dass ihr immer für mich da wart und weiterhin da seid.

Grazie Julia !!! Ohne dich wäre... Nein, falscher Anfang...

Nur durch DICH war es möglich die Zeit der Promotion so zu erleben. Du hast mir unglaublich viel Kraft und Energie gegeben und warst immer für mich da, wenn ich dich gebraucht habe. Auch wenn es zum Ende anstrengend für uns beide war, hat mir das alles mit dir und vor allem wegen dir riesengroßen Spaß gemacht!

Liste der Publikationen

Veröffentlichungen

“Light-Activated Resistive Ozone Sensing at Room Temperature Utilizing Nanoporous In₂O₃ Particles: Influence of Particle Size”

D. Klaus, D. Klawinski S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner

Sens. Actuators B (2014) eingereicht

“One-Step Synthesis of Multi-Modal Pore Systems in Mesoporous In₂O₃: A Detailed Study”

D. Klaus, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner

Microporous and Mesoporous Materials 188 (2014) 133–139

“Mesoporous Materials as Gas Sensors”

T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann

Chem. Soc. Rev. **42** (2013) 4036-4053

“Nanostructured Metal Oxides for High-Temperature Gas Sensing: Structural Stabilization in Porous Metal Oxides”

D. Klaus, M. Tiemann, T. Wagner,

Proceedings of the 14th International Meeting on Chemical Sensors, (2012)
1264-1266

Vorträge

“Model System for the Analysis of Diffusion Processes in Semiconducting Gas Sensors”

D. Klaus, D. Klawinski, C. Weinberger, M. Tiemann, T. Wagner

EnFi 2013, Hasselt (Belgien), 08. - 09. Juli 2013

“Size-Dependent Ozone Response of Mesoporous In_2O_3 Particles in Resistive Gas Sensors”

D. Klaus, D. Klawinski, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner

15th IMCS 2014, Buenos Aires (Argentinien), 16. - 19. März 2014

Posterbeiträge

“Structural stabilisation in porous metal oxide functional layers prepared by nanocasting”

D. Klaus, M. Tiemann, T. Wagner

Deutsche Zeolith-Tagung, Magdeburg, 07. - 09. März 2012

“Nanostructured metal oxides for high-temperature gas sensing structural stabilization in porous metal oxides”

D. Klaus, M. Tiemann, T. Wagner

14th IMCS 2012, Nürnberg, 20. - 23. Mai 2012

“New Impregnation Technique and Modeling for the One-Step Synthesis of Multi-Modal Pore Systems in Mesoporous In_2O_3 ”

D. Klaus, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner

Deutsche Zeolith-Tagung, Hamburg, 06. - 08. März 2013

“Model System for the Analysis of Diffusion Processes in Semiconducting Gas Sensors”

D. Klaus, D. Klawinski, C. Weinberger, M. Tiemann, T. Wagner

EnFi 2013, Hasselt (Belgien), 08. - 09. Juli 2013

“Centimeter-Sized Hierarchically Porous Metal Oxide Monoliths as Resistive Gas Sensors”

D. Klaus, C. Weinberger, D. Klawinski, J.-H. Småt M. Tiemann, T. Wagner

Deutsche Zeolith-Tagung, Paderborn, 26. - 28. Februar 2014

